



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA – ENERGÍA

Diseño, simulación, fabricación y caracterización de una celda de combustible de intercambio protónico para aplicaciones móviles

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA**

PRESENTA:

M.C. José Andrés Alanís Navarro

TUTOR PRINCIPAL

Sebastian Pathiyamattom Joseph, IER

COMITÉ TUTORAL

**Claudia Reyes Betanzo, INAOE
Alberto Armando Álvarez Gallegos, CIICAp
Sergio Alberto Gamboa Sánchez, IER
Joel Moreira Acosta, UNICACH**

MÉXICO, D. F. SEPTIEMBRE 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedicatoria

¡A mi familia!

Agradecimientos

A mis compañeros y amigos: Guadalupe, Gonzalo, Gabriela, Cristian, Baudel, Antonia, Laura, Lorena, Édgar, Margarita, Rebeca, ..., por su valiosa amistad.

A M. Luisa Ramón García y Patricia E. Altúzar Cohelo por su apoyo en la obtención de los difractogramas de rayos-X.

A José Campos Álvarez por su apoyo en la caracterización física: microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos-X.

A Gildardo Casarrubias Segura por la capacitación para usar el pulverizador catódico.

A los técnicos del taller mecánico, especialmente a Jaime y Arturo por su apoyo técnico.

A Abraham Torres Cervantes y Rogelio Morán Elvira por su apoyo en el mecanizado de los canales.

A mis sinodales: Claudia Reyes, Alberto Álvarez, Sergio Gamboa, Joel Moreira y Sebastian Pathiyamattom, por valiosos sus comentarios.

Un agradecimiento especial a mi asesor de tesis: Sebastian Pathiyamattom Joseph, por su apoyo académico incondicional.

Por el finaciamento parcial del trabajo de tesis a través de los proyectos: PAPIIT - IN103410 y CONACyT - 100212.

Índice general

1. Introducción	3
1.1. Resumen	3
1.2. <i>Abstract</i>	4
1.3. Motivación y justificación	4
1.4. Objetivo general	5
1.4.1. Objetivos específicos	5
2. Fundamentos teóricos	7
2.1. Celdas de combustible	7
2.1.1. Principio de funcionamiento	8
2.1.2. Componentes	11
2.1.3. Configuraciones	15
2.1.4. Figuras de mérito	18
2.1.5. Celdas de combustible para aplicaciones móviles	21
2.2. Mecánica de microfluidos	23
2.2.1. Modelado de flujos	25
2.2.2. Leyes de escalamiento	25
2.2.3. Solución numérica de las ecuaciones	26
2.3. Materiales para microceldas de combustible	30
3. Resultados teóricos: diseño y simulación	33
3.1. Propuesta de diseño	33

3.1.1.	Criterios de diseño	34
3.1.2.	Diseño de los canales y campo de flujos	38
3.2.	Simulación	40
3.2.1.	Condiciones de frontera e iniciales	41
3.2.2.	Distribución de la presión dinámica y total	43
3.2.3.	Distribución de la fracción de agua	45
3.2.4.	Distribución de la densidad de corriente eléctrica	46
3.2.5.	Curvas de polarización: $E - i$ y $p - i$	48
4.	Resultados experimentales: fabricación y caracterización	53
4.1.	Metodología de fabricación	53
4.2.	Fabricación del campo de flujos	55
4.2.1.	Mecanizado de los canales	55
4.3.	Metalización	56
4.3.1.	Pulverizador catódico: principio de funcionamiento	57
4.3.2.	Optimización de las condiciones de depósito	57
4.3.3.	Influencia de la presión de argón	58
4.4.	Prueba de adherencia	60
4.4.1.	Determinación del ángulo de contacto	61
4.5.	Tratamiento superficial del sustrato	62
4.6.	Caracterización de los materiales obtenidos	64
4.7.	Fabricación del ensamble membrana-electrodos	66
4.8.	Caracterización eléctrica	68
5.	Conclusiones	71
A.	Caracterización química y estructural	75
A.1.	Dispersión de energía de rayos-X: EDX	75
A.2.	Difracción de rayos-X: DRX	77

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	VII
B. Logros	79
B.1. Publicación de artículos	79
B.2. Participación en congresos	79
Referencias	83

Índice de figuras

2.1. Representación esquemática de una PEMFC.	9
2.2. Configuración de canales de las campo de flujos para la distribución de los gases: a) paralelos; b) serepentín sencillo; c) serpentín múltiple; d) tipo rejilla. Tomado de la referencia [14].	17
2.3. Curva de polarización de una PEMFC; se muestran los diferentes tipos de irreversibilidades.	19
2.4. Circuito eléctrico equivalente y respuesta eléctrica de una FC tras aplicar la prueba de interrupción de corriente [10].	20
2.5. Energía específica de diferentes combustibles y materiales para el almacenamiento de energía. Datos extraídos de la referencia [6].	23
2.6. Densidad total de energía de diferentes materiales y combustibles para suministrar energía eléctrica.	24
2.7. Diagrama de barras de la distribución de la masa de cada elemento de una PEMFC. Tomado de la referencia [36].	31
3.1. Gráfica logarítmica del número de <i>Knudsen</i> en función del diámetro hidráulico de diferentes microcanales.	36
3.2. Vista parcial de diferentes campo de flujos (CR=1): a) serpentín sencillo, b) paralelo, c) múltiple serpentín, y d) tipo rejilla.	38
3.3. Vista isométrica de una campo de flujos tipo serpentín de canales semicirculares.	38
3.4. Área teórica de diferentes configuraciones de campo de flujos para conducir electrones.	39

3.5. Dimensiones físicas de los canales del prototipo de microPEMFC.	40
3.6. Gráfica representativa de la convergencia de la solución a las ecuaciones que rigen el funcionamiento de una FC. Valor del error en función del número de iteraciones.	42
3.7. Presión total del oxígeno sobre la superficie GDL-cátodo: a) STC; b) STS, [Pa].	44
3.8. Presión dinámica del oxígeno sobre la superficie GDL-cátodo: a) STC; b) STS, [Pa].	44
3.9. Distribución de la fracción de masa de agua, w_{H_2O} , sobre la superficie GDL-cátodo: a) STC; b) STS.	45
3.10. Distribución de la fracción molar de agua, x_{H_2O} , sobre la superficie GDL-cátodo: a) STC; b) STS.	46
3.11. Fracción de masa de agua de dos tipos de canales: a) AR = 1:2; b) AR = 1:10.	47
3.12. Distribución de la fracción de masa de agua, w_{H_2O} , sobre la superficie GDL-cátodo de la monocelda.	47
3.13. Distribución de la densidad de corriente en la interfaz GDL-electro-catalizador en la zona del cátodo [$A \cdot m^{-2}$].	48
3.14. Gráficas $E_c - i$ y $p - i$: a) canales de 150 μm ; b) canales de 30 μm de profundidad.	50
3.15. Curva teórica de polarización de la monocelda.	51
3.16. Densidad de potencia eléctrica en función de la razón de aspecto de los microcanales.	51
4.1. Metodología para la fabricación del prototipo de celda de combustible. . . .	54
4.2. Vista superior de los canales mecanizados sobre PMMA: a) placa de flujo; b) detalle de los canales, se observa el poste y el canal.	56
4.3. Vista tridimensional de los canales mecanizados sobre PMMA.	56
4.4. Sistema de pulverización catódica de corriente directa. IER-UNAM.	58
4.5. Diferentes condiciones de depósito de películas delgadas de metal para evaluar su influencia en la calidad de la película.	59
4.6. Condiciones óptimas para depositar películas delgadas mediante pulverización catódica.	60

4.7. Diagrama de bloques de la metodología utilizada para medir θ_c	61
4.8. Representación del sistema para medir el ángulo de contacto estático.	61
4.9. Imagen representativa para medir θ_c	62
4.10. Resultado de la prueba de adherencia sobre una película de molibdeno sometida a un tratamiento térmico. Se invirtió el color de la imagen para una mejor apreciación: película en color blanco; las zonas oscuras representan las áreas removidas.	64
4.11. θ_c obtenido a partir de diferentes tratamientos superficiales sobre el sustrato PMMA.	65
4.12. Prueba de adherencia de cobre sobre PMMA: a) PMMA sin tratamiento, b) con tratamiento de plasma de argón.	65
4.13. Resistencia eléctrica superficial y espesor en función de la presión de argón del sistema de PC.	66
4.14. Molde para depositar el catalizador sobre el difusor.	67
4.15. Placa de flujo de PMMA metalizada; los canales tienen una razón de aspecto 1:2.	68
4.16. Figuras de mérito del prototipo de microcelda de combustible: curvas $E_c - i$ y $p - i$	69
A.1. Representación del principio de funcionamiento de tres técnicas de caracterización: SEM (izquierda); EDX (centro); DRX (derecha).	76
A.2. Análisis de dispersión de energía de rayos-X de diferentes multi-capas metálicas.	76
A.3. Intensidad de radiación-X en función del ángulo de reflexión de las diferentes multi-capas metálicas.	78

Índice de tablas

3.1. Criterios de diseño de la placa monopolar.	35
3.2. Condiciones iniciales para la simulación de un canal.	41
4.1. Lista de componentes para el prototipo de celda de combustible.	54
4.2. Tratamientos superficiales para mejorar la adherencia.	63
4.3. Especificaciones de los tratamiento superficiales.	64
4.4. Características del ensamble membrana-electrodos.	67
4.5. Condiciones para la caracterización eléctrica.	69

Nomenclatura

Abreviatura	Definición	
CF	Campo de flujos	
CFD	Dinámica de fluidos computacional	
DMFC	Celda de combustible de metanol diluido	
FC	Celda de combustible	
GDL	Capa difusora de gas	
MC	Microcanal	
MEA	Ensamble membrana-electrodos	
PC	Pulverizador catódico	
PEMFC	Celda de combustible de membrana de intercambio protónico	
PMMA	Polimetacrilato de metilo	
STP	Condiciones estándar de temperatura y presión	

Símbolo	Definición	Unidades
AR	Razón de aspecto	1
CR	Cociente canal - poste	1
E^o, E_{ocv}	Potencial eléctrico estándar y de circuito abierto	V
E_a, E_c	Potencial eléctrico anódico y catódico	V
F	Constante de <i>Faraday</i>	C·mol ⁻¹
HHV	Valor superior de calentamiento o combustión	J·mol ⁻¹
Kn	Número de <i>Knudsen</i>	1
Ma	Número de <i>Mach</i>	1
R	Constante universal de los gases	J·mol ⁻¹ K ⁻¹
Re	Número de <i>Reynolds</i>	1
T	Temperatura	°C o K
W	Trabajo eléctrico específico	J·mol ⁻¹

ϵ	Porosidad	1
$\eta_{mx.}, \eta$	Eficiencia eléctrica teórica y real	1 o %
γ	Cociente de calores específicos	1
λ	Camino libre medio	nm
ρ	Resistividad eléctrica	$\Omega\cdot\text{cm}$
σ, κ	Conductividad eléctrica y protónica	S·cm ⁻¹

Capítulo 1

Introducción

1.1. Resumen

Se presenta el diseño, simulación, fabricación y caracterización de un prototipo de celda de combustible a pequeña escala para el suministro de energía eléctrica a dispositivos móviles. Se hizo un análisis teórico mediante simulación de dinámica de fluidos computacional del campo de flujos para obtener una óptima distribución de los reactivos sobre la superficie activa de la celda de combustible a la escala propuesta. Se evaluó la influencia sobre el rendimiento de la celda de diversas formas de sección transversal y de razón de aspecto de microcanales, se exploraron canales con razones de aspecto menores a uno, intervalo no estudiado anteriormente. El prototipo se fabricó a base de materiales de baja densidad de masa y de bajo costo, básicamente con sustratos dieléctricos. La capacidad para conducir electrones se consiguió metalizando la superficie del sustrato mediante películas delgadas de cobre, molibdeno, oro y acero inoxidable, mismas que protegen de corrosión a el campo de flujos y evitan que disminuya su capacidad para conducir electricidad. Se realizó la caracterización física y química de los materiales utilizados y se mejoró significativamente la adherencia de las películas delgadas al sustrato mediante tratamientos térmicos y con plasma. Finalmente, el prototipo se evaluó experimentalmente utilizando flujos volumétricos pequeños de combustible y oxidante. Para evaluar su comportamiento eléctrico se obtuvieron las principales figuras de mérito de una celda de combustible, es decir el gráfico de potencial eléctrico del cátodo en función de la

densidad de corriente eléctrica, y el gráfico de la densidad de potencia eléctrica en función de la densidad de corriente eléctrica.

1.2. *Abstract*

In this work, it is presented a design, simulation, fabrication and characterization of a fuel cell prototype as a power supply for mobile devices. In order to obtain an optimal reactant distribution over the fuel cell active surface, a theoretical analysis through computational fluid dynamics of the flow field at the proposed scale was developed. Influence on fuel cell performance of different cross-sectional and aspect ratio of microchannels was studied; microchannels having an aspect ratio below one was explored, an interval not studied yet. The prototype it was fabricated by using of low mass density and cheap materials, basically with dielectric substrates. Electron conduction capacity it was possible by superficially metalize by using thin films like copper, molybdenum, gold, and stainless steel, at the same time this thin films prevents from corrosion of the flow fields and also it avoids any lack of the electronic conduction of thin films. Physical and chemical characterization was made over the studied materials and the adherence was significantly improved by means of thermal and plasma treatments. Finally, the prototype was experimentally evaluated by using small volumetric fuel and oxidant flows. To know the electrical behavior, the main figures-of-merit was obtained, this means, an electrical potential of the cathode versus the electrical current density, and an electrical power density versus the electrical current density graphs were obtained and analyzed.

1.3. Motivación y justificación

La creciente demanda de dispositivos electrónicos móviles requiere de sistemas de generación de energía eléctrica de gran densidad de energía y energía específica, tanto del combustible como del sistema de conversión de energía. Actualmente, las baterías electroquímicas han alcanzado su máxima capacidad de suministro de energía eléctrica, por ello es necesario encontrar una alternativa que satisfaga dicha demanda y que ayude además, a disminuir el

efecto ambiental originado por el uso de las baterías convencionales. La tecnología de celdas de combustible tiene la capacidad de mitigar estos problemas debido a que sus combustibles tienen una gran densidad de energía; las celdas de combustible además pueden reducir el impacto ambiental si el origen del combustible es sostenible, como el hidrógeno obtenido a partir de la termólisis del agua utilizando concentración solar o mediante electrólisis del agua usando paneles fotovoltaicos o aerogeneradores.

1.4. Objetivo general

Elaborar un prototipo de celda de combustible a pequeña escala para aplicaciones móviles utilizando materiales de bajo costo y de baja densidad de masa, como una alternativa sustentable al uso de baterías secundarias.

1.4.1. Objetivos específicos

Diseño

- Realizar el diseño en base a sustratos dieléctricos;
- Seleccionar y dimensionar el campo de flujos para el adecuado transporte del combustible y oxidante para la escala propuesta;
- Considerar el tipo de campo de flujos, la forma del canal, su razón de aspecto y cociente canal - poste como parámetros de diseño.

Simulación

- Simular y optimizar la dinámica de los fluidos en el campo de flujos;
- Analizar los contornos de velocidad y presión en el campo de flujos;
- Simular el funcionamiento completo del prototipo de celda de combustible mediante dinámica de fluidos computacional;
- Correlacionar los diferentes parámetros de diseño con el desempeño de la celda.

Fabricación

- Fabricar el campo de flujo mediante mecanizado;
- Verificar las dimensiones físicas de los canales y del campo de flujo;
- Realizar diferentes depósitos de películas delgadas de metal mediante diferentes técnicas de depósito;
- Determinar el espesor y la razón de depósito de los materiales;
- Analizar cualitativa y semi-cuantitativamente la adherencia de las películas al sustrato;
- Elaborar diferentes ensambles membrana-electrodos.

Caracterización

- Realizar la caracterización eléctrica del prototipo de celda de combustible a condiciones estándar de temperatura y presión usando flujos volumétricos pequeños.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1. Celdas de combustible

Una celda de combustible (FC) es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible -mediante procesos de oxidación y reducción- directamente a energía eléctrica, genera agua pura como producto de la reacción y calor útil. Una FC se considera una fuente de energía limpia y renovable [1]. Específicamente, una FC convierte la energía de los enlaces químicos del combustible directamente en energía eléctrica y esta energía no está limitada por la eficiencia de *Carnot* [2] como en sistemas termodinámicos convencionales. En la forma más general, una celda de combustible consiste de un ánodo y de un cátodo separados por un electrolito, que puede ser líquido o sólido. Actualmente existen diferentes tipos de celdas de combustible, las cuales se diferencian entre sí por el combustible que utilizan, por su temperatura de operación, el tipo de electrolito, o la potencia eléctrica que producen. En seguida se presenta la clasificación de las celdas de combustible en función del tipo de electrolito [3]:

- Electrolito de solución alcalina: AFC
- Electrolito de ácido fosfórico: PAFC
- Electrolito de carbonatos fundidos: MCFC
- Electrolito de óxido sólido: SOFC
- Electrolito de membrana polimérica: PEMFC

Las celdas de electrolito de membrana polimérica ofrecen una serie de ventajas respecto a las baterías convencionales en cuanto a peso, tiempo de vida y mantenimiento; a las máquinas de combustión interna en cuanto a ruido, combustible y mantenimiento; y al resto de las celdas de combustible, desde el punto de vista de eficiencia y costo. Una celda tipo PEM consiste de un ánodo y un cátodo separados por una membrana o electrolito de polímero sólido conductor de protones; utilizan hidrógeno molecular -o algún compuesto que lo contenga- como fuente de combustible y oxígeno molecular o aire como fuente de oxidante. Para aplicaciones móviles, las PEMFCs parecen ser los mejores candidatos, debido a su baja temperatura de operación y la gran densidad de energía de sus combustibles [3]. Una tecnología ha incorporado el uso de metanol como combustible, se denominan celdas de combustible de metanol diluido, DMFC, por la facilidad del almacenamiento y transporte del metanol; sin embargo, éstas requieren de elementos como bombas para el suministro del combustible [4].

2.1.1. Principio de funcionamiento

En la *fig.2.1* se representa de manera esquemática una celda de combustible tipo PEM. Por el cátodo se suministra un flujo de un agente oxidante, generalmente O_2 , para proveerla de oxígeno, mientras que un flujo hidrógeno se hace circular por el ánodo para proveerla de combustible, *i.e.*, hidrógeno molecular: H_2 . Cuando el combustible circula sobre la superficie del electro-catalizador en la zona del ánodo, el hidrógeno se oxida, *i.e.*, pierde electrones por el efecto catalítico del platino, el hidrógeno se divide en sus constituyentes primarios, electrones y protones. Los protones atraviesan el electrolito o membrana permeable sólo a los iones H^+ y llegan hasta el cátodo; los electrones se transportan hacia el cátodo mediante un circuito externo, el resultado es trabajo eléctrico útil. En el cátodo, los electrones e iones del hidrógeno se recombinan y reaccionan con el oxígeno el cual se reduce para formar agua en una reacción exotérmica [3]. En ambos electrodos se genera un potencial eléctrico propio de la reacción de oxidación o reducción. El trabajo eléctrico surge por el transporte de electrones a través de esta diferencia de potencial eléctrico o fuerza electromotriz entre ambos electrodos. La propiedad que determina el trabajo -potencial- que un sistema puede generar desde un estado

inicial a un estado final se denomina *exergía*. Por otra parte, las propiedades o potenciales termodinámicos denominados *energía interna* y *entalpía* denotan la capacidad para generar trabajo [5].

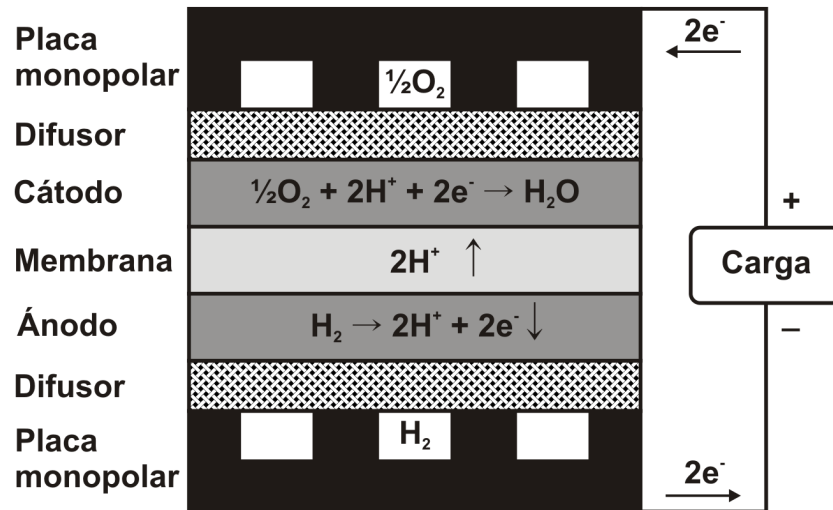


Figura 2.1. Representación esquemática de una PEMFC.

Las celdas electroquímicas como las baterías y las celdas de combustible de baja potencia, funcionan a una temperatura relativamente constante: los reactivos y los productos tienen la misma temperatura. Debido al carácter isotérmico de las reacciones, una mayor cantidad de energía química se convierte en energía eléctrica; el proceso de conversión electroquímica es más eficiente que una reacción de combustión, asimismo, las celdas electroquímicas no están limitadas por la eficiencia de *Carnot*. Durante el proceso de generación de electricidad, la oxidación del hidrógeno en el ánodo origina un potencial eléctrico $E_a = 0$ V, ec.(2.1); el potencial eléctrico ideal generado en el cátodo durante el proceso de reducción es $E_c = 1.23$ V, ec.(2.2), también denominado voltaje de circuito abierto o E_{ocv} cuando no hay flujo de electrones entre ambos electrodos [6].



El resultado de ambas reacciones origina un flujo de electrones a través de un circuito

eléctrico externo - corriente eléctrica directa. La máxima cantidad de trabajo eléctrico W_{el} que una celda de combustible es capaz de generar, corresponde al cambio en la *energía de Gibbs* ΔG entre los productos y los reactivos; su expresión general es: $dG = \delta Q - \delta W + PdV + VdP - TdS - SdT$ [2, 5], ec.(2.3); las reacciones químicas evolucionan mientras la energía de *Gibbs* disminuye. El trabajo eléctrico realizado por el transporte de electrones a través de una diferencia del potencial eléctrico se expresa en la ec.(2.4). La expresión del cambio en la energía de *Gibbs* para celdas de combustible que utilizan gases se representa mediante la ec.(2.5) [5].

$$W_{m\acute{a}x.} = -\Delta G, \quad (2.3)$$

$$W_{cel} = n_e F E, \quad (2.4)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_e, \quad (2.5)$$

en donde Q_e es el cociente general de equilibrio en términos de presiones parciales [7], n_e la cantidad de electrones transferidos, y F es la constante de Faraday, ver ec.(2.6),

$$Q_e = \frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad (2.6)$$

A y B son los gases reactivos, a y b los coeficientes de estequiometría de los gases reactivos. M y N representan los productos de la reacción, m y n los coeficientes de estequiometría de los productos de la reacción, ec.(2.7):



El *potencial eléctrico teórico*, E^0 , de una celda de combustible es:

$$E^0 = \frac{W_{el}}{n_e F} = \frac{-\Delta G^0}{n_e F}, \quad (2.8)$$

también denominado *potencial estándar* o *potencial estándar del electrodo*, en donde n_e es el número de electrones de valencia del elemento oxidado. Sin embargo, en aplicaciones prácticas el potencial eléctrico es menor que el valor teórico por la presencia de irreversibilidades. Las pérdidas o irreversibilidad de potencial eléctrico se atribuyen a los siguientes tres factores:

- *pérdidas por activación*: cinética de las reacciones electroquímicas,

- *pérdidas óhmicas*: resistencia eléctrica e iónica, y
- *pérdidas por difusión*: limitaciones en el transporte de masa.

Combinando las ecuaciones (2.3), (2.4), (2.5) y (2.8), se obtiene una expresión general para el potencial eléctrico de una celda de combustible, ec.(2.9), conocida como la *Ecuación de Nernst* [5, 7].

$$E = E^0 - \frac{RT}{n_e F} \ln Q. \quad (2.9)$$

En el caso específico de una celda de combustible que utiliza hidrógeno y oxígeno, el potencial eléctrico está dado por la ec.(2.10):

$$E = E^0 - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{O_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}}. \quad (2.10)$$

La eficiencia de una celda de combustible se expresa de diferentes maneras, ver ec.(2.11).

$$\eta_{max.} = \frac{W_{FC}}{HHV} = \frac{n_e F E}{HHV} = \frac{-\Delta G}{-\Delta H}, \quad (2.11)$$

en donde *HHV* (*Higher Heating Value*) es el valor superior de calentamiento del combustible y ΔH es el cambio de entalpía. Bajo condiciones estándar de temperatura y presión (STP) la eficiencia teórica máxima, basada en este valor es $\eta_{max.} = 83\%$ [5]. Para determinar la eficiencia real de una celda de combustible se utiliza la ec.(2.12).

$$\eta = \frac{E}{E^0}, \quad (2.12)$$

en donde $E^0 = 1.23$ V es el potencial eléctrico teórico y E es el potencial eléctrico real.

2.1.2. Componentes

En esta sección se hace una breve descripción de los diferentes componentes de una celda de combustible intercambiadora de protones para la generación de energía eléctrica limpia.

Membrana

La membrana de las celdas de combustible es un compuesto de ácido perfluoro-sulfónico (*perfluorosulfonic acid*, *PFSA*) y se utiliza como electrolito o ionómero. La membrana debe

exhibir una alta conductividad de protones, debe ser impermeable al combustible y oxidante, debe exhibir una buena estabilidad química y mecánica en el ambiente de la FC (p.ej., a un potencial de hidrógeno, $\text{PH} = 4$), y debe ser capaz de transportar agua [8]. Las propiedades antes mencionadas tienen una relación directa con el grado de hidratación de la membrana; el intercambio de protones requiere de condiciones específicas de hidratación de la membrana, restricción que establece la temperatura máxima de operación de una FC [5]. El contenido de agua de la membrana usualmente se expresa mediante, *i*) el cociente de la masa de agua -en gramos- y la masa de polímero o *ii*) como el cociente del número de moléculas de agua por grupo funcional de ácido sulfónico ($-\text{SO}_3^-$) presentes en el polímero: $\lambda = \text{N}(\text{H}_2\text{O})/\text{N}(\text{SO}_3^-)$. $\lambda = 22$: hidratación utilizando agua líquida; $\lambda = 14$: hidratación utilizando vapor de agua, lo que corresponde a una conductividad iónica de $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y $0.06 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivamente. La conductividad iónica, ec.(2.13), es una función del grado de hidratación y de la temperatura [9].

$$\kappa = (0,005139\lambda - 0,00326) \cdot e^{[1268(\frac{1}{303} - \frac{1}{T})]}. \quad (2.13)$$

Debido a que la presencia de agua en la membrana es fundamental, es importante conocer los fenómenos que involucran transporte de agua y promueven su deshidratación, algunos de ellos son [8]:

- generación de agua en el cátodo a una tasa proporcional a la generación de corriente eléctrica,
- arrastre electro-osmótico desde el ánodo hacia el cátodo,
- difusión originada por gradientes de concentración (regida por la ley de *Fick*) a través de la membrana, y
- arrastre debido a gradientes de presión entre el ánodo y el cátodo.

Para membranas delgadas, la retro-difusión del cátodo hacia el ánodo es un mecanismo suficiente para contrarrestar la deshidratación por arrastre electro-osmótico, fenómeno que sucede en la dirección opuesta a la retro-difusión [8]. Otras ventajas de reducir el espesor de la membrana son: la disminución de la resistencia iónica, reducción del costo y una mejor hidratación; sin embargo, presentan vulnerabilidad al cruce de los reactivos, como ocurre con

las celdas de metanol diluido, DMFC [4, 10]. En la actualidad existen diferentes fabricantes de membranas de polímero sólido para PEMFCs. Algunos fabricantes de membranas se listan a continuación:

- *DuPont (Nafion[®])*
- *Asahi Glass (Flemion[®])*
- *Asahi Chemical (Aciplex[®])*
- *Dow Chemical - Gore Associates (GoreSelect[®])*

La membrana denominada Nafion[®] la fabrica la compañía *DuPont*, es la más utilizada y comercialmente está disponible en diferentes espesores y conductividad iónica. Esta membrana es un co-polímero de teflón, PTFE, y éter-vinil, un polímero no conductor de protones con grupos funcionales de $-SO_2F$; después de un tratamiento químico con una solución alcalina, seguido de otro tratamiento con una solución ácida, el polímero adquiere la propiedad para conducir protones, debido a la presencia de grupos funcionales $-SO_3^-$ en sus estructura [10]. El grupo funcional $-SO_3H$ brinda un carácter fuertemente ácido para facilitar el transporte de protones o cationes de hidrógeno. La capacidad para transportar cationes se determina por el peso equivalente, EW, éste se expresa como el cociente de los pesos moleculares del polímero y del grupo funcional $-SO_3^-$: $EW = W_{PFSa}/W_{SO_3^-}$. El intervalo del parámetro EW de las membranas comerciales es de 800 a 1500, sin embargo, es deseable que el valor de EW sea lo más bajo posible, con la finalidad de aumentar conductividad iónica [11].

Electrodo

El electrodo de una celda combustible es una película delgada de material electro-catalizador, p.ej., Pt, Pd, Ru, en donde suceden las reacciones electroquímicas; el electrodo está en contacto con la membrana y debe presentar un cierto grado de porosidad, así como una alta conductividad eléctrica y térmica. La cantidad de electro-catalizador se denomina *carga de electro-catalizador* y se mide en unidades de masa del electro-catalizador por unidad de superficie, generalmente en $mg \cdot cm^{-2}$; el área específica es otro parámetro importante, es el inverso

de la carga del electro-catalizador. La carga típica de electro-catalizador es entre 0.3 - 0.6 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Desde el punto de vista de eficiencia, la superficie del electro-catalizador es lo que realmente importa, no la carga de electro-catalizador, por ello es deseable tener películas con pequeñas partículas de platino uniformemente distribuidas sobre una gran área. Básicamente existen dos formas de preparar las películas electro-catalizadoras y su unión con la membrana para formar el denominado ensamble membrana-electrodos (MEA): *i*) depositando el electro-catalizador directamente sobre la membrana, o *ii*) depositando el electro-catalizador sobre el sustrato o capa difusora de gas [8].

Ensamble membrana-electrodos

El ensamble membrana-electrodos determina el rendimiento de una celda de combustible, y su espesor es de algunos cientos de micrómetros. El MEA se coloca entre un par de placas colectoras de corriente, las placas tienen canales mecanizados para la distribución de los gases a las zonas del ánodo y del cátodo; las placas se denominan placas monopolares o bipolares, y al conjunto de canales, campo de flujos. La zona activa puede aumentarse promoviendo rugosidad en la superficie de la membrana y/o reduciendo el tamaño de las partículas del electro-catalizador y/o incorporando ionómero en la película electro-catalizadora. Una mayor densidad de energía por unidad de área del MEA, evitaría instrumental adicional para su funcionamiento, permitiría su minaturización y el desarrollo de prototipos ligeros y económicos [10].

Capa difusora de gas

La capa difusora de gas (GDL) es una capa porosa, eléctrica y térmicamente conductora, su función es distribuir los gases en las zonas reactivas. La capa difusora de gas del ánodo permite la distribución del combustible -sobre la superficie electro-catalizadora-, generalmente hidrógeno o alguna sustancia que lo contenga, mientras que la capa difusora de gas del cátodo permite la distribución del oxidante -sobre el electro-catalizador-, éste puede ser oxígeno puro o aire. Las GDLs generalmente son hidrofóbicas, para evitar un posible inundamiento de los electrodos, para ello se someten a tratamientos por inmersión en una solución de PTFE.

Además, para asegurar un buen contacto eléctrico y un eficiente transporte de las moléculas de agua, la GDL debe presentar una porosidad en el intervalo de 0.1 - 0.5 μm . Se fabrican en forma de tela o papel de carbón o grafito cubierto con una delgada película de PTFE [8, 10]. Algunas de las propiedades termofísicas de la capa difusora de gas son [8]:

- debe ser suficientemente poroso para permitir el flujo de los gases reactivos y de los productos,
- debe exhibir una alta conductividad eléctrica y térmica,
- debe ser suficientemente rígido para soportar al MEA, y lo suficientemente flexible para mantener un buen contacto eléctrico.

2.1.3. Configuraciones

En la mayoría de las aplicaciones se necesita una gran densidad de potencia eléctrica, por lo que se utilizan configuraciones en serie de FCs para satisfacer la demanda requerida de energía. Al interconectar las celdas de combustible en serie el voltaje se suma, mientras que para aumentar la corriente basta con aumentar el área geométrica del ensamble membrana-electrodos y del campo de flujos. Básicamente existen dos tipos de configuraciones: vertical (tipo pila o *stack*) y horizontal o planar. A continuación se hace una breve descripción de cada configuración.

Vertical o pila: *stack*

La configuración de celdas en forma vertical consiste de un número determinado de celdas individuales ensambladas de manera vertical -en serie, es decir, el cátodo de una celda se conecta eléctricamente con el ánodo de la celda adyacente. La corriente eléctrica que circula por cada celda es la misma. La *configuración bipolar* permite acomodar una gran cantidad de celdas, con la ventaja de que la corriente circula a través de placas relativamente delgadas, y distancias cortas sobre una área superficial relativamente grande, esto permite reducir pérdidas por resistencia óhmica [8, 10]. Las consideraciones más importantes para el diseño de un arreglo de FCs tipo *stack* son las siguientes:

- distribución uniforme de los reactivos a cada celda,
- distribución uniforme de la temperatura,
- pérdidas resistivas mínimas,
- control de fugas de los reactivos, y
- resistencia mecánica.

La uniformidad se logra suministrando los gases de forma paralela a través de un colector múltiple, que puede ser interno o externo. Aunque los colectores externos son componentes relativamente grandes, aseguran la uniformidad y facilitan el diseño, sin embargo es difícil de sellar correctamente un ensamble de celdas. Los colectores internos son más utilizados gracias a la facilidad para sellar los arreglos de múltiples de celdas, además de ofrecer una versatilidad en el diseño de los canales para la distribución de los gases, típicamente en forma de 'U' o 'Z' [8].

Horizontal o planar

La diferencia fundamental entre la configuración vertical y la horizontal, es que en la horizontal se debe utilizar regiones conductoras y aislantes definidas para evitar interconectar las celdas en forma paralela, en lugar de interconectarlas en serie para aumentar la diferencia de potencial eléctrico [12], como es deseable. El desarrollo de celdas de combustible a pequeña escala para aplicaciones móviles ha generado un gran número de configuraciones tipo pila o *stack*. Algunas configuraciones tipo pila a pequeña escala son réplicas miniaturizadas de las configuraciones convencionales y utilizan los mismos componentes, MEAs, GDLs, etc. A pequeña escala se ha adoptado una alternativa: la *configuración planar*, en donde las celdas se interconectan lateralmente utilizando películas delgadas eléctricamente conductoras. En este tipo de configuración, la sencillez del sistema es más importante que el tamaño del dispositivo; sin embargo la densidad de potencia eléctrica típicamente es $p < 0.1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, la cual se considera de ultra-baja potencia, aunque tiene aplicaciones en sistemas electrónicos portátiles. Este tipo de configuración no necesita etapas de enfriamiento, y el combustible

se emplea en modo sin salida, mientras que el aire se suministra de manera pasiva [8]. La compañía *Plug Power* ha patentado el diseño de canales parcialmente conductores para la distribución del flujo de los gases [13], la conducción superficial puede no ser suficiente para altas densidades de potencia, como en celdas de área grande; no obstante, en sistemas móviles tienen diversas aplicaciones potenciales [8].

Configuración de campos de flujo

Una placa mono o bipolar constituye el soporte mecánico de una celda de combustible, y sobre su volumen se mecanizan los canales, mismos que sirven para suministrar el combustible y oxidante a la celda. La configuración de los canales por donde se distribuyen los gases se denomina "campo de flujos". Existen diferentes configuraciones de campo de flujos, una específica para cada tipo de combustible, dependiendo de su estado de agregación, ya sea líquido o sólido. En la *fig. 2.2* se muestran diferentes configuraciones de campos de flujos para la distribución de los fluidos.

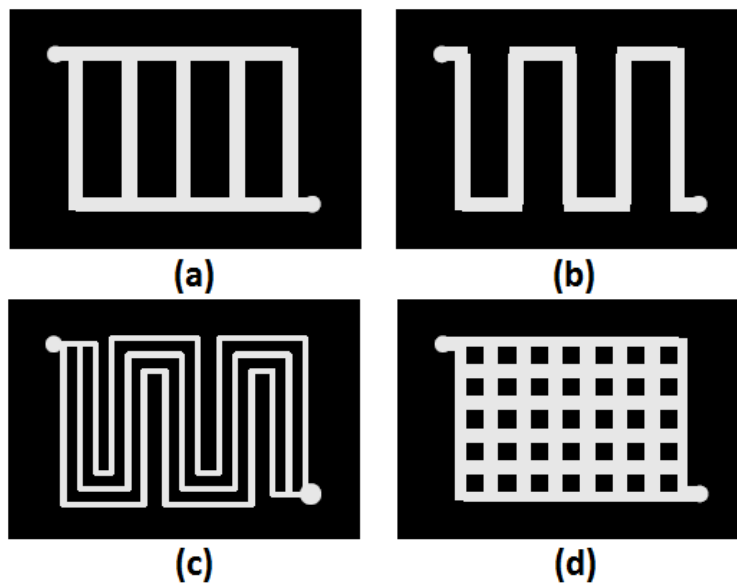


Figura 2.2. Configuración de canales de las campo de flujos para la distribución de los gases: a) paralelos; b) serepentín sencillo; c) serpentín múltiple; d) tipo rejilla. Tomado de la referencia [14].

2.1.4. Figuras de mérito

Para hacer un análisis del rendimiento de una celda de combustible es necesario evaluar su funcionamiento eléctrico mediante curvas de polarización. Una curva de polarización es la figura de mérito más importante de una FC, es una gráfica del potencial eléctrico del cátodo en función de la densidad de corriente eléctrica de la FC, es decir una curva $E_c - i$. Esta figura sirve para evaluar su rendimiento, asimismo permite diferenciar los mecanismos que limitan su funcionamiento. Los diferentes factores que influyen en el rendimiento de una celda de combustible son: i) la carga del electro-catalizador, ii) el espesor de la membrana, iii) el grado de hidratación de la membrana, iv) el diseño de los canales, y v) las condiciones de operación (temperatura, presión, humedad, velocidad de flujo, y concentración de los gases). Típicamente, una FC que funciona a presión atmosférica puede generar una densidad de corriente de $0.6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 0.6 V , y $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a presiones elevadas (300 kPa). La temperatura de operación de una FC es entre $60^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$, no obstante, las FCs para aplicaciones móviles generalmente se diseñan para funcionar a una menor temperatura [8]. En la *fig. 2.3* se presenta la curva de polarización de una FC, se muestra la zona de los diferentes mecanismos que limitan su rendimiento: activación, resistencia óhmica y difusión.

Otra figura de mérito es la curva de la densidad de potencia eléctrica p , en función de la densidad de corriente eléctrica, es decir una curva $p - i$. La densidad de potencia, p , se expresa en $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ y es el producto del potencial eléctrico y la densidad de corriente en cada punto de la curva de polarización, *i.e.*, voltaje *vs.* densidad de corriente. En condiciones de circuito abierto (E_{ocv}) no hay generación de potencia al no haber flujo de electrones a través de los electrodos. La potencia alcanza un valor máximo al aumentar la densidad de corriente, este valor máximo depende de la calidad del MEA y del diseño de los canales. Después de alcanzar el valor máximo de p , las irreversibilidades aumentan drásticamente conforme aumenta la densidad de corriente. En la siguiente sección se describen brevemente los principales mecanismos que afectan el rendimiento de las celdas de combustible: i) irreversibilidad por activación, ii) por resistencia óhmica, y iii) por difusión, dichas irreversibilidades también son llamadas sobrepotenciales o caídas de tensión, caídas de potencial eléctrico.

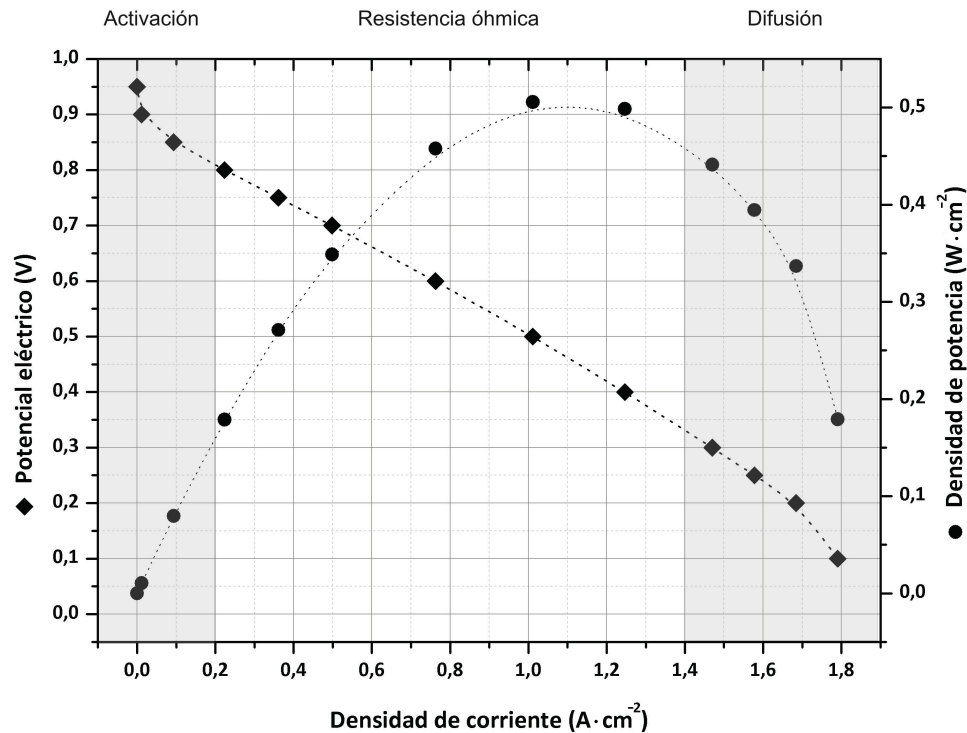


Figura 2.3. Curva de polarización de una PEMFC; se muestran los diferentes tipos de irreversibilidades.

Irreversibilidad por activación

Este tipo de irreversibilidades se originan debido a las reacciones electroquímicas que suceden en la superficie de los electrodos, se asocian a la lenta cinética de los electrodos, es decir a la velocidad con que evolucionan las reacciones electroquímicas [15]. Las pérdidas por activación dependen del tipo de electro-catalizador, para disminuirlas es necesario aumentar el área activa del electro-catalizador y utilizar un electro-catalizador más eficiente, incrementar la temperatura de operación de la FC, o aumentar la presión de los flujos de combustible y oxidante [16].

Irreversibilidad por resistencia óhmica

La *resistencia electrónica* R_e está presente en diferentes componentes de la FC, dentro del ensamble membrana-electrodos, en las capas difusoras de gas, y en las películas electro-catalizadoras. La *resistencia iónica* R_i es la resistencia de la membrana al paso de los protones,

también se denomina resistencia protónica. Las resistencias R_e y R_i son evidentes durante el transporte de electrones e iones, respectivamente. La resistencia total, $R = R_e + R_i$, controla la pendiente de la porción pseudo-lineal de la curva de polarización mostrada en la *fig.2.3*, y la caída de la pendiente es proporcional al valor de la resistencia total [10]. Una celda de combustible puede considerarse como un circuito en serie de una fuente ideal de voltaje E_0 y la resistencia total R . Las pérdidas por resistencia electrónica y protónica pueden determinarse mediante la *técnica de interrupción de corriente*. Esta técnica consiste en medir la diferencia de potencial antes y después de una interrupción de la corriente de una FC en operación. Se mide el potencial eléctrico de la FC en funcionamiento E_1 , el potencial después de una interrupción de corriente, E_2 , como se muestra en la *fig.2.4*. La resistencia total se determina utilizando la relación: $R = \Delta E \cdot I^{-1}$.

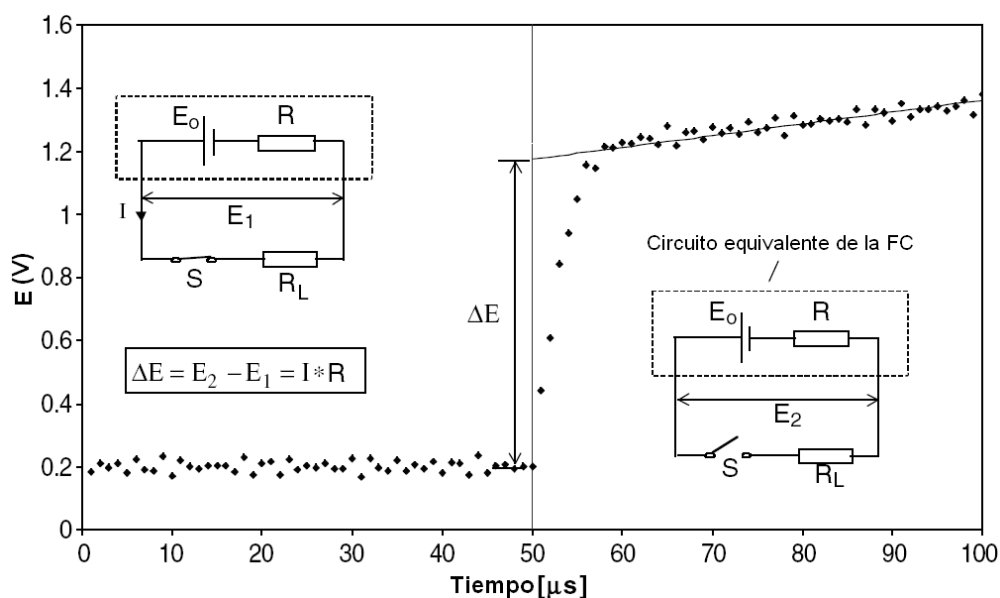


Figura 2.4. Circuito eléctrico equivalente y respuesta eléctrica de una FC tras aplicar la prueba de interrupción de corriente [10].

Irreversibilidad por transporte de masa

Las limitaciones en el transporte de masa en una FC, modifican la región final de la curva de polarización, ver *fig.2.3*. Para analizar correctamente de qué manera el transporte de masa en una celda de combustible afecta su rendimiento, es necesario realizar un análisis

basado en dinámica de fluidos, considerando un sistema de dos fases, aire entrando a la FC y agua en estado líquido saliendo por el cátodo. La irreversibilidad por transporte de masa puede atribuirse a los siguientes factores: i) presión parcial reducida de oxígeno en el aire, ii) difusión limitada del oxígeno sobre el electro-catalizador, iii) bloqueo de la entrada del gas por la formación de agua en los canales. Estableciendo un balance de la cantidad de agua presente en la celda, puede obtenerse información acerca del transporte en el interior de la FC, inclusive dentro del MEA. El transporte neto de agua es la suma del *arrastre por electro-ósmosis* asociado a la migración de protones -al interior de la membrana-, y del mecanismo de *retro-difusión* por la presencia de gradientes de concentración de agua [10].

2.1.5. Celdas de combustible para aplicaciones móviles

En un estudio prospectivo acerca de la introducción de las celdas de combustible a pequeña escala en la industria electrónica, como una alternativa a las baterías convencionales, se argumenta que el uso de FCs es redituable a un corto plazo, aunado a la disminución del impacto ambiental [17]. Los primeros prototipos de celdas de combustible a pequeña escala reportados en la literatura han sido una réplica miniaturizada de las celdas convencionales, es decir, utilizan placas bipolares de grafito, colectores de corriente de acero inoxidable y ensamblajes membrana-electrodos colocados entre difusores de gas [18]. Sin embargo, recientemente se ha comenzado a utilizar materiales alternativos al grafito y al acero inoxidable en forma de películas delgadas (<100 nm) de aluminio, níquel, platino, cobre, titanio, oro y polímeros foto-sensibles [12, 19, 20, 21, 22, 23]. La principal ventaja del uso de películas delgadas es que permiten disminuir significativamente el costo y peso de los prototipos. No obstante, el desarrollo de la tecnología de celdas de combustible a pequeña escala para aplicaciones móviles continúa en pleno desarrollo, principalmente utilizando dispositivos microfluídicos diseñados y fabricados mediante la tecnología de circuitos integrados (CIs) y de sistemas micro-electro-mecánicos (MEMS) [19, 20].

El uso de las FCs en aplicaciones móviles ha sido motivada por la alta densidad de energía y gran energía específica de sus combustibles; sin embargo la miniaturización de las celdas de

combustible no sólo consiste en la reducción de las dimensiones físicas de los componentes, sino que requiere de nuevos diseños y diferentes enfoques para su fabricación [12]. La principal característica que debe cumplir una FC para reemplazar a las baterías es que deben funcionar de manera ininterrumpida, disminuir los ciclos de recarga, así como ser capaz de generar una gran densidad de potencia eléctrica o tener una gran capacidad de almacenamiento, en comparación con las baterías secundarias [8]. Un sistema móvil de energía es un dispositivo independiente de la red eléctrica, capaz de generar una potencia eléctrica en el intervalo de $0 < W_{el} < 100 \text{ W}$. Este tipo de dispositivos pueden clasificarse en dos categorías:

- para reemplazo de baterías convencionales: $W_{el} < 100 \text{ W}$
- para generadores de energía de uso residencial: $1 < \text{kW}_{el} < 5 \text{ kW}$

Los prototipos actuales de FCs a pequeña escala generan densidades de potencia de decenas a cientos de miliwatts por centímetro cuadrado, se han fabricado utilizando silicio monocristalino, utilizan colectores de corriente de oro y membranas comerciales [19]. Los prototipos basados en silicio generan densidades de potencia en el intervalo de $58 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $300 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [19] y de $75 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [24], con un arreglo de cuatro celdas de combustible fabricadas en silicio es posible generar una densidad de potencia de $42 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; un prototipo de DMFC de silicio y PDMS genera una densidad de potencia de $12.7 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [25]. Un prototipo fabricado de polidimetilsiloxano es capaz de generar $0.02 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ de densidad de potencia [21], y el único prototipo fabricado en vidrio -en una configuración de dos celdas- reportado en la literatura genera una densidad potencia de $20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [12]. En las FCs como en otros sistemas de conversión y almacenamiento de energía, la selección del combustible es crucial en su desempeño, la energía específica y la densidad de energía son de suma importancia, se espera que el combustible contenga una gran cantidad de energía por unidad de masa y de volumen. En la *fig. 2.5* se muestra la energía específica de diferentes combustibles utilizados para celdas de combustible, normalizados al de menor valor. Con fines comparativos se incluye el material utilizado en las baterías secundarias actuales, ion de litio, Ion-Li, así como la gasolina. Se puede observar que el hidrógeno exhibe el valor más alto de este parámetro. Otro parámetro importante es el cociente de densidad de energía y la energía

específica de los materiales y combustibles para el almacenamiento y conversión de energía, esta información se presenta en la *fig. 2.6*, en este trabajo a este parámetro se le denomina "densidad total de energía".

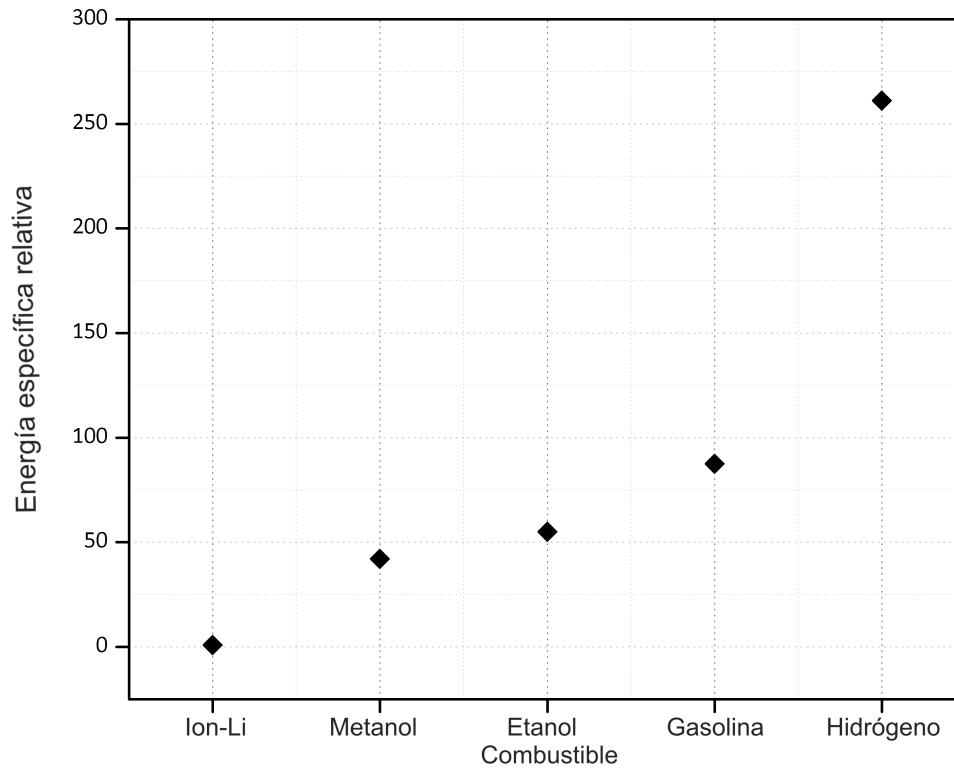


Figura 2.5. Energía específica de diferentes combustibles y materiales para el almacenamiento de energía. Datos extraídos de la referencia [6].

2.2. Mecánica de microfluidos

Cuando se pretende controlar microflujos debe establecerse el modelo a utilizar, las condiciones de frontera adecuadas para el fenómeno a estudiar, y cómo obtener la solución de las ecuaciones de un determinado problema. Comúnmente, calculando el *número de Reynolds*, Re , el *número de Mach*, Ma , y el *número de Knudsen*, Kn , de un flujo de fluido para un dispositivo en particular es un buen inicio para caracterizar la dinámica del flujo. Para un microflujo de gas, la mecánica de fluidos ha sido estudiada incorporando condiciones de fron-

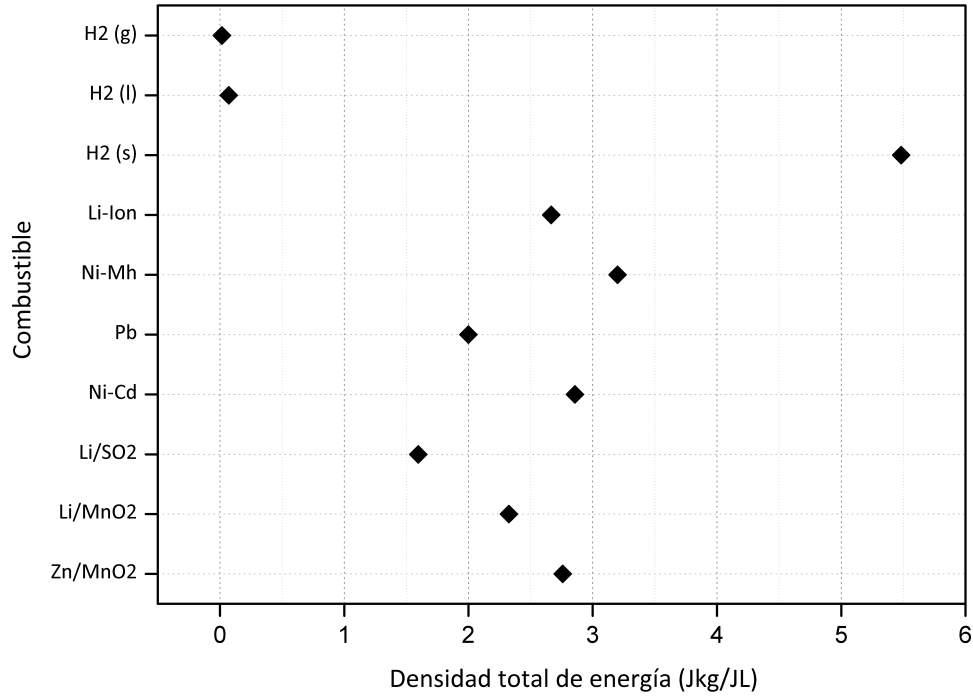


Figura 2.6. Densidad total de energía de diferentes materiales y combustibles para suministrar energía eléctrica.

tera de deslizamiento, condiciones de arrastre térmico, condiciones de disipación viscosa, así como efectos de compresibilidad a las ecuaciones de movimiento en un medio continuo. El número de *Knudsen* de un gas se expresa como el cociente del camino libre medio de las moléculas del gas, λ y la longitud característica o mínima del sistema, L [26], ec.(2.14):

$$Kn = \frac{\lambda}{L}, \quad (2.14)$$

el número de Knudsen también puede expresarse en términos del número Ma y Re [27], ec.(2.15). Cuando no se utilizan canales de sección transversal circular, la longitud característica es el diámetro hidráulico de los canales.

$$Kn = \frac{Ma}{Re} \sqrt{\frac{\pi\gamma}{2}}. \quad (2.15)$$

2.2.1. Modelado de flujos

Básicamente existen dos formas de modelar un flujo de fluido, i) considerando un conjunto de moléculas, *i.e.*, *modelo estadístico*, o como un continuo, en donde se asume que la materia es continua e indefinidamente divisible, *i.e.*, *modelo continuo*. El primer modelo es subdividido en *determinístico* y *probabilístico*; en el modelo continuo, la velocidad, la densidad de masa, la presión, entre otras propiedades están definidas en cada punto del espacio y tiempo y las expresiones para la conservación de masa, energía y cantidad de movimiento son un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales no lineales, p.ej., las ecuaciones de *Euler* o *Navier-Stokes* [26]. Para sistemas termodinámicos convencionales que utilizan gases a condiciones estándar de temperatura y presión, la longitud característica es algunos órdenes de magnitud mayor que el camino libre medio del gas, y el número de *Knudsen* es esencialmente cero. Para sistemas con números de Knudsen cero o pequeños, el dominio físico es grande comparado con el camino libre medio del fluido, *i.e.*, $L \gg \lambda$ y puede considerarse como un continuo de materia en donde las propiedades -macroscópicas- locales pueden determinarse a partir del valor promediado de las propiedades moleculares como la masa, velocidad y energía. Bajo este contexto, a números de *Knudsen* pequeños las variaciones moleculares son despreciables [28] y las ecuaciones de *Navier-Stokes* aún constituyen un modelo matemático apropiado para describir la dinámica de fluidos en microcanales [26].

2.2.2. Leyes de escalamiento

Cuando se reducen o escalan las dimensiones físicas de los dispositivos, predomina sólo un tipo de fuerzas y fenómenos, mientras que el efecto de otros fenómenos es despreciable. Las leyes que rigen la forma en que una magnitud física cambia en función de sus dimensiones, se denominan *leyes de escalamiento*. Si un dispositivo se escala proporcionalmente, su cociente superficie-volumen tiende a aumentar. Al reducir las dimensiones físicas de los dispositivos los efectos relacionados a la superficie, p.ej., tensión superficial, predominan ante los efectos relacionados a su volumen, p.ej., el efecto de la fuerza gravitacional. Para poner en contexto esta situación, si se reduce proporcionalmente mil veces una geometría cúbica, la longitud de sus lados disminuye en proporción 1:L o 1:1000, su área se reduce en una proporción

$1:L^2$ (1:1000,000) y su volumen se reducirá en la proporción $1:L^3$ (1:1000,000,000). Resulta evidente que la miniaturización de los dispositivos sólo favorece algunos fenómenos físicos. Se ha determinado que en dispositivos micrométricos los fenómenos superficiales predominan en comparación con dispositivos a escala milimétrica. Usualmente se considera que para canales de diámetro hidráulico, D_h , mayor a $67 \mu\text{m}$ y $123 \mu\text{m}$ para flujos de aire e hidrógeno respectivamente, es correcto emplear las herramientas de mecánica de fluidos para medios continuos [18, 26]; para valores menores a estos, es necesario hacer las consideraciones pertinentes para flujos que experimentan fenómenos de deslizamiento, o para gases rarificados, en donde el camino libre medio de las moléculas es similar a la longitud característica o mínima del sistema [27, 28, 29].

2.2.3. Solución numérica de las ecuaciones

En los últimos años, diferentes grupos de investigación y desarrolladores de programas de cómputo se han interesado en el estudio de modelos de dinámica de fluidos computacional (CFD) para su aplicación en celdas de combustible como una herramienta predictiva. En el estado del arte destacan los códigos comerciales: *CFX* (www.software.aeat.com), *StarCD* (www.adaptco-online.com), *FEMLAB-COMSOL* (www.comsol.com) y *Fluent-Ansys* (www.fluent.com) [30]. Este tipo de códigos incluyen herramientas de diseño y enmallado tridimensional (3D) para la discretización de las ecuaciones mediante análisis de volumen finito (FVA), así como herramientas de visualización 3D. Integran solucionadores robustos del conjunto de ecuaciones que predicen fenómenos típicos de dinámica de fluidos acoplados a los fenómenos electroquímicos de una FC. Sin embargo, es necesario analizar la validez de los modelos computacionales utilizando datos experimentales, esto permite ajustar los parámetros críticos asociados al fenómeno estudiado, p.ej., parámetros electroquímicos, condiciones de frontera para los flujos, así como propiedades físicas y químicas. En los modelos matemáticos de los simuladores comerciales se considera la mayoría de los fenómenos de transporte presentes en los diferentes elementos de una FC: sobre los campos de flujo, colectores de corriente, difusores de gas, electro-catalizador y sobre la membrana. Es posible obtener información detallada en espacio 3D de los siguientes parámetros: i) distribución y concentración

de las especies (*i.e.*, H₂, O₂ y H₂O); ii) densidad de corriente eléctrica; iii) sobre-potenciales por activación, por resistencia óhmica y por difusión; iv) temperatura; v) contenido de agua y vi) curvas de polarización [31]. Esta información permite además, optimizar el funcionamiento de la celda bajo diferentes condiciones de operación y diseños de campo de flujos, sin la necesidad de fabricar el prototipo, lo cual representa la mayor ventaja de la simulación por computadora. Para el análisis funcional de la FC, los simuladores subdividen una mono-celda en cuatro regiones: i) canales para los reactivos: H₂ y O₂; ii) difusor de gas; iii) electro-catalizador (CL); y iv) membrana polimérica.

Las ecuaciones que describen el funcionamiento de la celda de combustible son [31, 32, 33]:

- conservación de masa o ecuación de continuidad;
- conservación de *momentum* o cantidad de movimiento;
- concentración de especies;
- conservación de carga;
- conservación de energía.

Las ecuaciones de conservación de masa ec.(2.16), *momentum* ec.(2.17), especies ec.(2.18) y carga ec.(2.19), se muestran a continuación:

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon\rho\vec{u}) = 0, \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon\vec{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon\rho\vec{u}\vec{u}) = -\varepsilon\nabla p + \nabla \cdot (\varepsilon\mu\nabla\vec{u}) + S_u, \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial(\varepsilon C_k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon\vec{u}C_k) = \nabla \cdot (D'_k\nabla C_k) + S_k, \quad (2.18)$$

$$\nabla \cdot (\sigma'_e\nabla\phi_e) + S_\phi = 0, \quad (2.19)$$

en donde \vec{u} , C_k , y ϕ_e representan el vector de velocidad, la concentración molar de la especie k y el potencial protónico del electrolito, respectivamente [34]. El término D' representa los coeficientes de difusión -efectiva- de masa o difusividad, la cual considera la porosidad, ε , de los materiales; los coeficientes de difusión efectiva se determinan mediante la relación

$D'_k = D_k \sqrt[3]{\varepsilon_m^2}$; la conductividad efectiva de protones, σ'_e , se representa mediante la expresión $\sigma'_e = \sigma_e \sqrt[3]{\varepsilon_m^2}$; la presión aparece como un término fuente en la ecuación de conservación de *momentum*. La ecuación de continuidad es una ecuación de transporte para la densidad de masa, mediante una ecuación adicional es posible incluir el parámetro de presión, P , p.ej., desde una relación termodinámica como la *ley de los gases ideales*. El conjunto de ecuaciones acopladas se resuelve utilizando el algoritmo de solución denominado SIMPLE (*Semi Implicit Method for Pressure Linked Equations*), el cual enlaza los términos de velocidad y presión de las ecuaciones de conservación de masa y *momentum* [35]. Finalmente, este conjunto de ecuaciones es acoplado a la cinética de las reacciones electroquímicas a través de términos fuente, R_i [31].

El modelado de los fenómenos electroquímicos de la FC se basa en la determinación de la tasa de reacción química en ambos electrodos a partir del cálculo del sobre-potencial en la superficie del electrodo y de la membrana, éste se define como la diferencia entre los potenciales del electrodo *i.e.*, *potencial electrónico* y el potencial de la membrana *i.e.*, *potencial protónico*: $\eta = \phi_e - \phi_p - V_{oc}$, donde V_{oc} es el voltaje de circuito abierto de la FC. La ecuación para el potencial electrónico, ϕ_e , considera el transporte de electrones (e^-) a través de los difusores de gas, de las placas bipolares, los campos de flujo y por los colectores de corriente, ec.(2.20); mientras que el potencial protónico, ϕ_p , sólo considera el transporte de protones de hidrógeno (H^+) a través de la membrana, ec.(2.21).

$$\nabla \cdot (\sigma'_e \nabla \phi_e) + R_e = 0, \quad (2.20)$$

$$\nabla \cdot (\sigma'_p \nabla \phi_p) + R_p = 0, \quad (2.21)$$

siendo R_e y R_p los *términos fuente* que expresan la tasa de electrones o protones transferidos por unidad de volumen [$A \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ o $C \cdot m^{-3}$] a través del electro-catalizador, respectivamente. Es importante notar que si el valor de ambas conductividades (σ'_e y σ'_p) es constante, las ecuaciones (2.20) y (2.21) se reducen a dos términos: el laplaciano de los potenciales y los términos fuente.

Finalmente, los términos fuente de las ecuaciones para la determinación de los potenciales se representan mediante la expresión de *Butler-Volmer*, para la zona del ánodo se utiliza la

ec.(2.22), y para el cátodo, la ec.(2.23). En el ánodo se cumple que $R_e = -R_{an}$ y $R_p = R_{an}$; en el cátodo $R_e = R_{cat}$ y $R_p = -R_{cat}$.

$$R_{an} = \zeta_{an} j_{an}^{ref} \{ [H_2] / [H_2]_{ref} \}^{\gamma_{an}} (e^{\alpha_{an} F \eta_{an} / RT} - e^{-\alpha_{cat} F \eta_{an} / RT}), \quad (2.22)$$

$$R_{cat} = \zeta_{cat} j_{cat}^{ref} \{ [O_2] / [O_2]_{ref} \}^{\gamma_{cat}} (-e^{\alpha_{an} F \eta_{cat} / RT} + e^{-\alpha_{cat} F \eta_{cat} / RT}), \quad (2.23)$$

en donde j^{ref} es la densidad de corriente de intercambio por unidad de superficie activa [$A \cdot cm^{-2}$]; ζ , el área específica activa (área/volumen) [m^{-1}]; $[H_2, O_2]_{ref}$, la concentración local de especies [$kg \cdot mol \cdot m^{-3}$]; γ , un parámetro para introducir la dependencia de la concentración [*adimensional*]; y α , es el coeficiente de transferencia de carga [*adimensional*].

Condiciones de frontera y condiciones iniciales

Para el correcto modelado del funcionamiento de una celda de combustible, es necesario hacer ciertas consideraciones. Es necesario establecer las condiciones iniciales, así como las condiciones de frontera que permitan disminuir el tiempo de cómputo para la solución de las ecuaciones, sin alterar la evolución de los fenómenos involucrados en una FC. Algunas consideraciones se listan a continuación:

- las propiedades de los materiales son isotrópicas y homogéneas: $\nabla \cdot \sigma'_{e,p} = 0$;
- los reactivos son fluidos newtonianos: $\partial \rho / \partial t = 0$;
- los fluidos son incompresibles: $Ma \ll 0,3$;
- los microflujos son laminares: $Re < 400$;
- los gases reactivos se comportan como gases ideales.

Al realizar estas consideraciones, la ec.(2.16) se reduce a la expresión $\nabla \cdot \vec{u} = 0$. Para el suministro de los reactivos (p.ej., H_2 , O_2 , H_2O) en el ánodo y cátodo es necesario establecer los siguientes parámetros y condiciones de operación:

- flujo másico (\dot{m}_i);

- fracción de masa de especies (w_i);
- temperatura del fluido;
- dirección inicial del flujo.

Las consideraciones no afectan la evolución de los fenómenos analizados, ya que la velocidad de los fluidos es siempre menor a $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, y en este trabajo básicamente se utilizan materiales con estructura atómica amorfa, esto permite considerar que sus propiedades son isotrópicas.

2.3. Materiales para microceldas de combustible

Los dispositivos para el suministro de energía eléctrica a equipos móviles, así como para aplicaciones estacionarias, deben cumplir ciertas características, entre las más importantes destacan la *masa* y el *costo*. En la *fig. 2.7* se muestra un diagrama de barras del porcentaje de la masa de cada elemento de una PEMFC. Prácticamente, la totalidad del peso se atribuye a las placas bipolares, al ser fabricadas de grafito o acero inoxidable. La distribución del costo de los diferentes componentes de una FC exhibe una tendencia similar a la mostrada en la *fig. 2.7* [36], aún cuando el electro-catalizador utilizado para promover las reacciones electroquímicas es costoso.

Actualmente los materiales que se utilizan en los prototipos de PEMFC, DMFC y SOFC a pequeña escala básicamente son los que se utilizan en la tecnología de semiconductores para la fabricación de circuitos integrados [19, 20, 37]. Los materiales que se utilizan como soporte mecánico y para el maquinado de los canales son: silicio monocristalino [22, 25], vidrio de borofosfo-silicato [12], metales como cobre [38, 39, 40], aluminio, acero inoxidable [41], polímeros como resina negativa SU-8 [38, 39, 40], PDMS [21], y PMMA [38, 39, 40, 42]. Para definir los canales de flujo se utilizan técnicas de micromaquinado de volumen, mediante grabado químico húmedo o grabado por iones reactivos, RIE (*reactive ion etching*), grabado mecánico mediante máquinas de control numérico, así como grabado asistido por láser. Las técnicas empleadas para sintetizar materiales son las empleadas por la industria de semiconductores

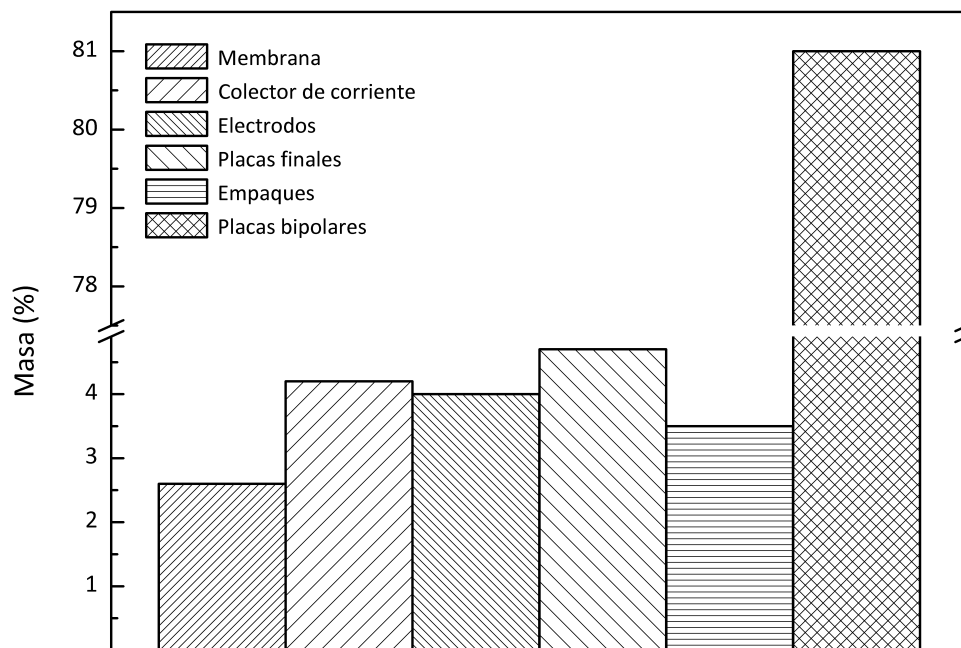


Figura 2.7. Diagrama de barras de la distribución de la masa de cada elemento de una PEMFC.

Tomado de la referencia [36].

y MEMS, destacan la técnica de depósito en fase vapor, físico (PVD) y químico (CVD), electrodeposición, etc., [43]. De los materiales para interconexión eléctrica y como colectores de corriente destacan el oro en una estructura bi-capa de cromo y oro (Cr-Au) para mejorar la adherencia; también se ha utilizado plata [24], aluminio, cobre y níquel [20]. El electrocatalizador utilizado generalmente es platino obtenido mediante electrodeposición [20, 22]; la membrana típicamente es de polímero sólido marca Nafion[®] [21, 37]; sin embargo algunos autores han utilizado silicio poroso para sustituir la membrana de las celdas tipo PEM [22, 44]; otros autores han sustituido la membrana por dióxido de silicio crecido térmicamente [20], además se ha propuesto utilizar capas difusoras de gas de nanotubos de carbón [24], y recientemente se ha optado por la fabricación de prototipos de celdas de combustible sin capa difusora de gas para facilitar el sellado de las celdas [45].

En el siguiente capítulo se presentan los principales resultados teóricos de este trabajo de tesis.

Capítulo 3

Resultados teóricos: diseño y simulación

Para realizar el diseño del prototipo de celda de combustible a pequeña escala fue necesario considerar el tipo de material a utilizar para el campo de flujos, es decir, para el maquinado de los canales, ya que de esto depende la forma en que se transportan los electrones generados durante el proceso de oxidación del combustible. Se hizo una revisión del estado del arte para identificar el diseño de campo de flujos más conveniente para una celda de combustible a pequeña escala. Se delimitó el uso de los materiales que presentan mejores características para el prototipo, y finalmente, se evaluó su funcionamiento utilizando la técnica de simulación de dinámica de fluidos computacional, CFD, en conjunto con los fenómenos termodinámicos y electroquímicos presentes en una FC. En este trabajo se presenta el análisis de FCs con canales a escala micrométrica de un diámetro hidráulico $D_h < 200 \mu\text{m}$. En el intervalo de diámetros hidráulicos analizados aún permite emplear las herramientas de mecánica de fluidos para medios continuos.

3.1. Propuesta de diseño

Los diferentes componentes que integran una FC repercuten de una forma específica en su rendimiento. Las características estructurales y químicas del electro-catalizador determinan sus propiedades electroquímicas, como la energía de activación, la tasa de reacción del combustible y oxidante en la superficie de los electrodos, así como la densidad de corriente

de intercambio, un parámetro útil para la predicción de la corriente eléctrica de una FC. La membrana es el soporte mecánico del electro-catalizador, permite la conducción de los protones de hidrógeno a través de ella, además de ser una barrera para los electrones e impermeable a los gases reactivos, también es un dieléctrico que aísla eléctricamente ambos electrodos. El flujo de fluido se distribuye a través del campo de flujos, la presión y velocidad del flujo deben ser uniforme sobre la zona de reacción electroquímica. Para lograr esto, existen diferentes configuraciones de campo de flujos que permiten controlar los gradientes de presión y la remoción de agua acumulada en los canales. Por otra parte, los colectores de corriente conducen a los electrones generados durante la oxidación del combustible hacia un circuito eléctrico externo para generar trabajo eléctrico útil, su principal característica es su alta conductividad electrónica y térmica [18, 36].

3.1.1. Criterios de diseño

El diseño del prototipo se basó en el uso de materiales económicos y de baja densidad de masa que permitan disminuir el peso y costo del prototipo. Previo al diseño, fue necesario considerar la naturaleza de los procesos y materiales necesarios para la manufactura de la celda, ya que el diseño de la FC está en función de las capacidades de manufactura y de los materiales. Con base en el estado del arte de las FCs a pequeña escala, se optó por implementar un diseño de FC con canales de razón de aspecto (*aspect ratio*, AR) unitaria [46], y se hizo un estudio de la influencia de la razón de aspecto, para ello se analizaron canales de AR menor a la unidad. El cociente canal-poste (*channel to rib ratio*, CR) del diseño es igual a uno [40]; el área activa, A , de la celda es aproximadamente el doble del área de conducción electrónica, A_e , es decir: 1 cm^2 ; estos criterios de diseño se listan en la *tabla 3.1*.

Para aumentar la eficiencia de las FCs es necesario disminuir la resistencia electrónica de los componentes, ya que en aplicaciones prácticas éstas funcionan en su punto de máxima potencia, es decir en la región óhmica. Esto se consigue utilizando los difusores de gas adecuados, realizando de manera óptima los procedimientos intermedios a la formación del ensamble membrana-electrodos, con la finalidad de disminuir la resistencia de contacto de las

Tabla 3.1. Criterios de diseño de la placa monopolar.

Área activa, A	1 cm^2
Área de conducción electrónica, A_e	0.5 cm^2
Cociente adimensional, CR	1
Cociente adimensional, AR	$0.1 \leq AR < 1$
Ancho y separación de los canales, w, d	$300 \mu\text{m}$
Profundidad de los canales, h	$30 < h < 300 \mu\text{m}$

diferentes interfaces (*i.e.*, GDL-campo de flujos, GDL-electro-catalizador, electro-catalizador-membrana), entre otros. Por otra parte, en el estado del arte de las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico se ha reportado que la disminución del espesor de la membrana tiene la ventaja de disminuir la conducción lateral de los protones [47], un fenómeno que reduce la eficiencia de la FC.

Consideraciones hidrodinámicas

Si las dimensiones de los canales son comparables con el camino libre medio, λ , de las moléculas de gas, el fluido no puede considerarse en estado de equilibrio termodinámico, y surgen algunos efectos de rarefacción así como efectos de la mecánica de medios discontinuos [28, 48], como la tasa de flujo másico, el perfil de velocidad de los flujos y los esfuerzos cortantes en las fronteras de los canales, todos estos parámetros están influenciados por dichas discontinuidades. Además, a la entrada del canal, la longitud de desarrollo hidrodinámico, L_d , puede verse afectada por tales efectos [29]. Los efectos de escalamiento en MCs se estudiaron en [47], y la influencia del número de *Knudsen* (Kn) y el de *Reynolds* (Re) se ha estudiado en [29], hasta el régimen de no-deslizamiento, en el intervalo de $0 < Kn \leq 0,1$. En algunos dispositivos microfluídicos que utilizan MCs, las suposiciones de la mecánica de medios continuos no puede hacerse de manera directa. Por ejemplo el régimen de flujos laminares en MCs, está por debajo de 400 del número de Reynolds, en lugar de 2300 como en los enfoques meso o macroscópicos [28, 48]. Adicionalmente, cuando las dimensiones físicas de los dispositivos se reducen drásticamente, es necesario considerar que todos los fenómenos

asociados al volumen pueden ser despreciados, como las fuerzas de cuerpo, p.ej., la fuerza de gravedad de la Tierra, las fuerzas electromagnéticas, etc. Sin embargo, en este tipo de dispositivos a pequeña escala predominan los fenómenos superficiales como la tensión superficial o las fuerzas capilares, así que deben incluirse como criterios de diseño. En resumen, en dispositivos a escala micrométrica las fuerzas viscosas son las que predominan, mientras que las fuerzas inerciales pueden despreciarse [26]. En condiciones STP, la condición de no-deslizamiento para la mayoría de los gases sucede a números de *Knudsen* de 1×10^{-3} [48]. El número de *Knudsen* se expresa como el cociente del camino libre medio de las moléculas, λ , y la longitud característica o mínima, L , ver ec.(2.15); para ductos de sección transversal no circular, L es igual al diámetro hidráulico, D_h , [26, 27, 49]. En la *fig. 3.1* se muestra una gráfica del número de *Knudsen*, Kn en función de D_h de los microcanales en el intervalo de 100 nm a 600 μm .

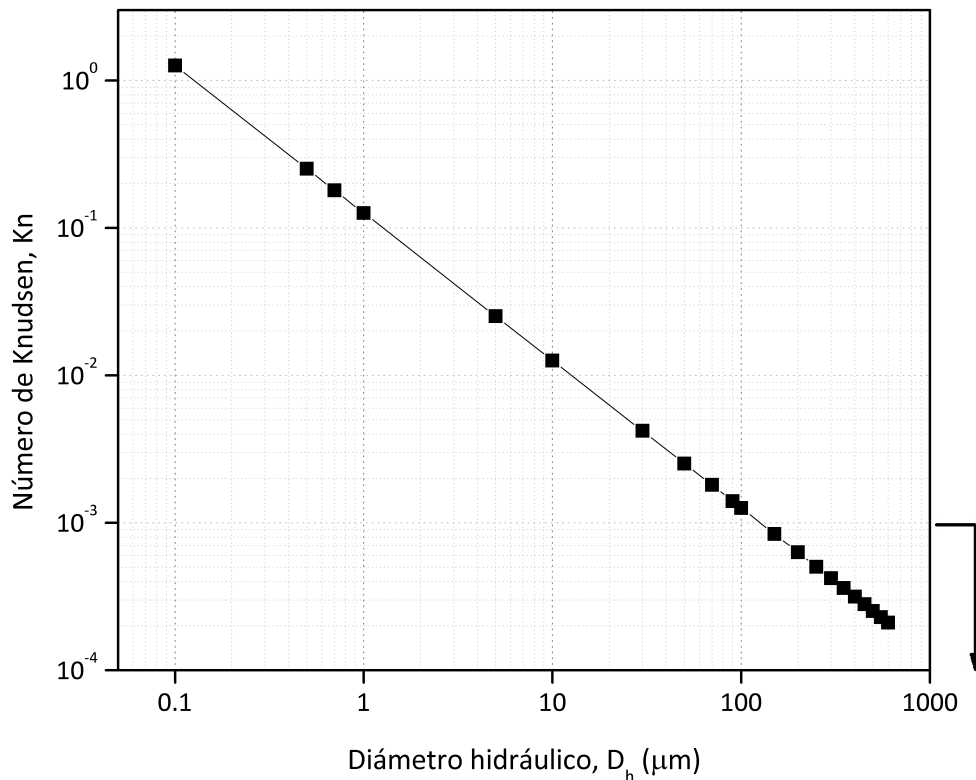


Figura 3.1. Gráfica logarítmica del número de *Knudsen* en función del diámetro hidráulico de diferentes microcanales.

Consideraciones geométricas

Actualmente existe una gran variedad de campo de flujos que han sido diseñados para mejorar el transporte de carga eléctrica y calor a través de la FC, además de permitir una distribución uniforme de los gases y reducir las pérdidas de presión. En la *fig. 3.2* se muestran algunos diseños típicos de campo de flujos conocidos como: a) serpentin sencillo, b) paralelo, c) serpentin múltiple, y d) tipo rejilla. En microceldas de combustible el concepto de placa bipolar carece de sentido, en lugar de éste se utilizan esquemas de tipo monopolar o planar. La *fig. 3.3* muestra una vista isométrica parcial de un campo de flujos tipo serpentin sencillo con canales de sección transversal semicircular (STS); en la misma figura se definen los dos parámetros de diseño adimensionales más importantes: el cociente canal-poste, CR, y la razón de aspecto, AR. Si se utiliza un material dieléctrico como soporte mecánico de la celda de combustible, es decir, como placa monopolar, la conducción de electrones es esencialmente superficial; no es posible conducir los electrones a través de su volumen como normalmente sucede en las placas bipolares hechas de grafito o acero inoxidable. Por lo tanto sólo los postes de los canales sirven para transportar los electrones generados durante el proceso de oxidación del hidrógeno, por ello el área de contacto es una variable importante de diseño, adicionalmente la interconexion de μ FCs debe ser en una configuración lateral o planar [12].

Consideraciones eléctricas

Como se justificó en la sección anterior la importancia de considerar el área como parámetro de diseño al utilizar sustratos dieléctricos, el área de los postes de los canales debe maximizarse sin sacrificar el área para el transporte de combustible y oxidante a través de ellos. Para incluir este criterio de diseño se calculó el área de los postes de diferentes configuraciones de campo de flujos. En la *fig. 3.4* se muestra el porcentaje calculado del área útil para la conducción de electrones, es decir, el área de los postes de los canales para el caso de placas monopolares hechas de materiales dieléctricos.

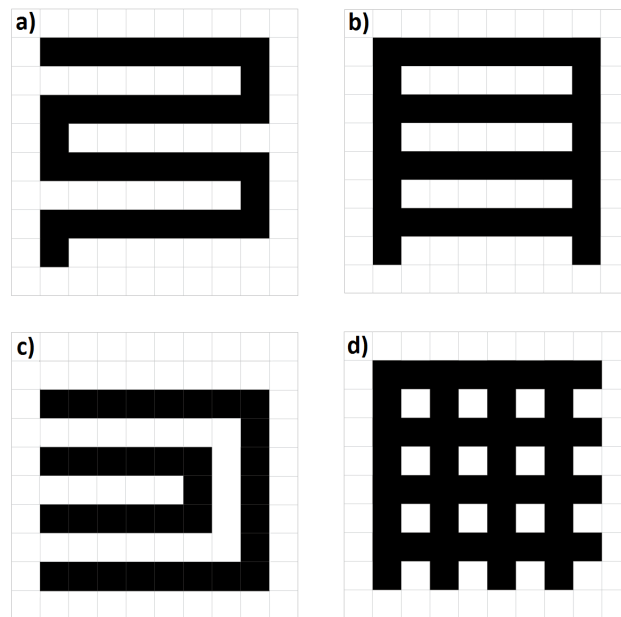


Figura 3.2. Vista parcial de diferentes campo de flujos ($CR=1$): a) serpentín sencillo, b) paralelo, c) múltiple serpentín, y d) tipo rejilla.

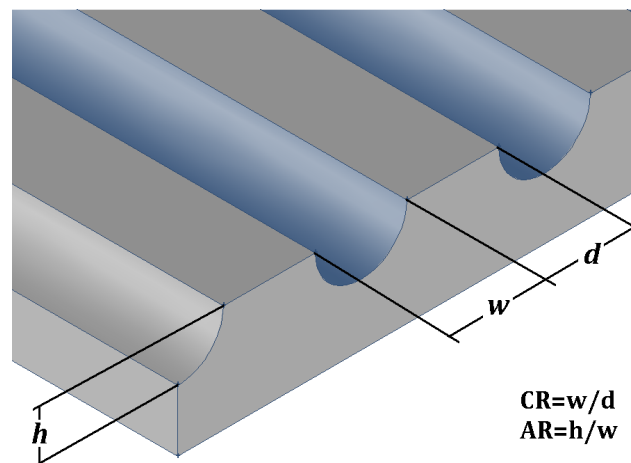


Figura 3.3. Vista isométrica de una campo de flujos tipo serpentín de canales semicirculares.

3.1.2. Diseño de los canales y campo de flujos

En los canales de una celda de combustible como en otros fenómenos hidrodinámicos, un fluido tiende a fluir por los canales de menor resistencia mecánica o hidrodinámica. En los canales de las FCs fluye por las zonas libres de agua. Para evitar limitaciones en el transporte de los gases por inundación de los canales es necesario utilizar una configuración de campo de

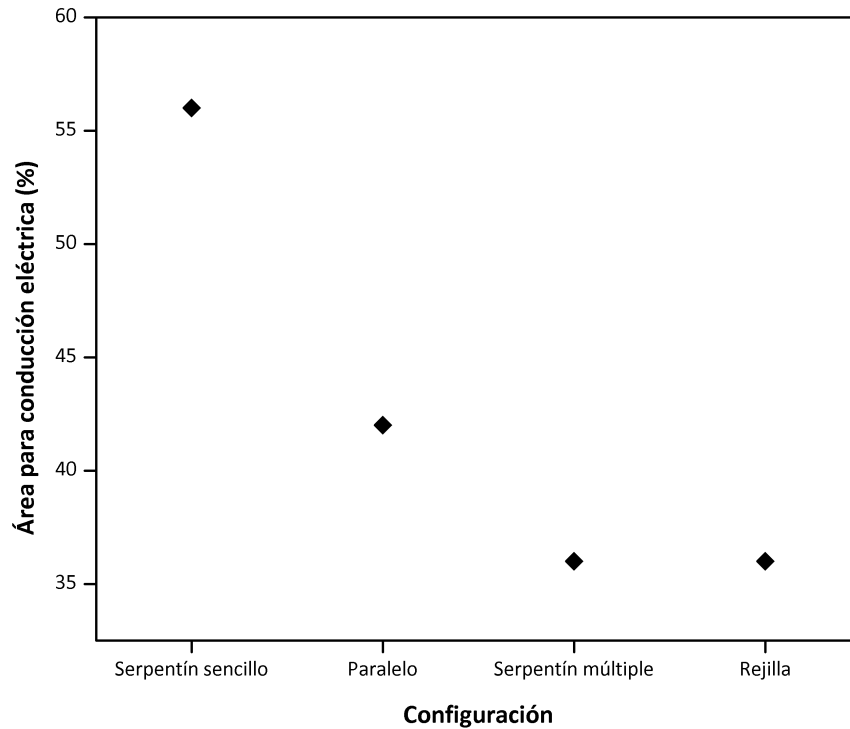


Figura 3.4. Área teórica de diferentes configuraciones de campo de flujos para conducir electrones.

flujos de un sólo canal [36]; es decir, un campo de flujos tipo serpentín, así la presión del fluido ayuda a expulsar el agua acumulada a lo largo del canal. En el diseño de MCs, un parámetro importante a considerar es la *longitud de desarrollo hidrodinámico*, L_d , distancia a la cual el perfil de velocidad de un flujo en el interior de un canal alcanza su velocidad máxima. Cuando el fluido recorre una distancia (L_d) en donde el perfil de velocidad no cambia en la dirección axial, se dice que el fluido está completamente desarrollado. Para situaciones prácticas, la longitud de desarrollo hidrodinámico se define como la distancia requerida para que el centro del perfil de velocidad alcance el 99 % de su velocidad máxima [29]. A partir de la determinación experimental de los coeficientes de fricción de flujos de fluido se ha encontrado que el límite para flujos laminares en MCs ocurre a valores de *Reynolds*, $Re < 400$ [29], en comparación con el límite comúnmente utilizado a escala meso o macroscópica, $Re < 2000$. Recientemente se ha utilizado simulación numérica para calcular la longitud L_d en microcanales, y se determinó que la longitud de desarrollo hidrodinámico para conseguir flujos

laminares, es $L_d = 20D_h$ [29].

En la *fig. 3.5* se muestra el diseño del campo de flujos propuesto para la monocelda. Es un campo de flujos tipo serpentín con 17 canales, el cociente canal-poste es $CR = 1$, esto implica que el ancho del canal y el ancho del poste es de $300 \mu m$, la profundidad de los canales se varió entre 300 y $30 \mu m$, esto se traduce en una razón de aspecto entre $0.1 - 1.0$. Para la conexión hidráulica se utilizaron jeringas comerciales de acero inoxidable de 0.8 mm de diámetro. El área activa del campo de flujos, A , es de 1 cm^2 ; el área de conducción electrónica es aproximadamente $0.5A$; la longitud total, L , de los canales es $\sim 162 \text{ mm}$. En la siguiente sección se presentan los principales resultados teóricos obtenidos mediante simulación numérica.

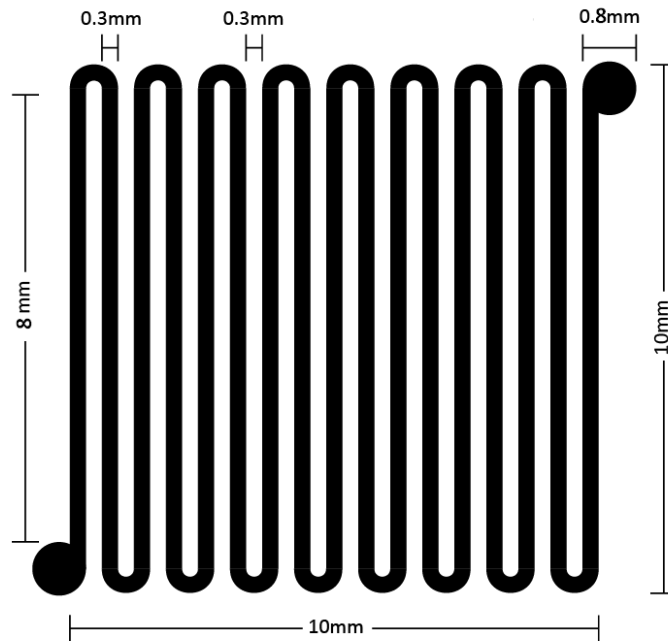


Figura 3.5. Dimensiones físicas de los canales del prototipo de microPEMFC.

3.2. Simulación

Se presenta un análisis de la distribución o contornos de la presión total y de la presión dinámica del fluido sobre la superficie de los difusores de gas en la zona del cátodo para las

distintas configuraciones de canales, como se ha hecho en trabajos previos [50]. Se presenta también, el estudio de la fracción de agua expresado como *fracción de masa*, w_i y *fracción molar*, x_i , para determinar la influencia del diseño del campo de flujos en el proceso de remoción del agua en la zona del cátodo. En el proceso de acumulación de agua se incluyen: el producto de la reacción electroquímica de reducción del oxígeno, el fenómeno de *electro-ósmosis*, por medio del cual el agua se transporta del ánodo hacia el cátodo; también se incluye el fenómeno de *retro-difusión*, fenómeno que transporta el agua del cátodo hacia el ánodo debido a un gradiente de concentración.

3.2.1. Condiciones de frontera e iniciales

Las condiciones iniciales para la simulación del *canal sencillo* de longitud $L = 8$ mm para ambos canales se muestran en la *tabla 3.2*. El flujo másico introducido en ambos canales corresponde a un flujo volumétrico, Q , de $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ó $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, considerando una temperatura de 25°C . Ambos parámetros, el flujo másico y el volumétrico se relacionan mediante la ec.(3.1), en donde ρ es la densidad de masa del fluido [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$].

$$\dot{m} = \rho Q. \quad (3.1)$$

Tabla 3.2. Condiciones iniciales para la simulación de un canal.

Canal	Q [$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$]	\dot{m} [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$]	w_{H_2}	w_{O_2}	w_{H_2O}
Ánodo	10	1.4×10^{-8}	0.8	-	0.2
Cátodo	10	2.0×10^{-7}	-	0.2	0.1

Las simulaciones fueron realizadas bajo las siguientes condiciones de operación: temperatura ambiente, $T = 25^\circ\text{C}$ y a una presión de $0.7 \text{ atm} \sim 70,000 \text{ Pa}$. La longitud del canal sencillo es suficiente para alcanzar un completo desarrollo hidrodinámico del fluido, el cual se alcanza aproximadamente a los 3.6 mm de la entrada del flujo. La solución numérica de las ecuaciones se basa en la discretización de las ecuaciones mediante el método o análisis de volumen finito (FVM o FVA); un método para encontrar soluciones aproximadas de ecua-

ciones diferenciales parciales o en forma de ecuaciones integrales. Este método consiste en sub-dividir el fenómeno en un número finito de volúmenes de control. Las ecuaciones fueron resueltas utilizando el programa de CFD comercial Fluent-Ansys. Con la finalidad de obtener óptimos resultados, se eligieron distintos esquemas de malla para cada diseño. Para el diseño de la monocelda con canales de sección transversal cuadrada (STC) se emplearon 33,600 volúmenes de tipo hexaedro, y para el diseño de la monocelda STS, 33,520 volúmenes de tipo tetraedro. La calidad del enmallado se evaluó mediante el parámetro de *sesgo* (*skewness*), *sk*, un parámetro adimensional entre 0 y 1 que proporciona información acerca de la calidad de los volúmenes de control, un factor de sesgo considerado como alto es 0.97. Se observó que los elementos del diseño STC no presentan sesgo, es decir $sk = 0$, y para el diseño STS, el 90 % de los elementos presentan un sesgo < 0.25 . El criterio de convergencia de las ecuaciones fue de 1×10^{-3} . En el diseño de un sólo canal, la convergencia ocurrió después de 70 iteraciones. Para el diseño de la monocelda completa, la convergencia se alcanzó después de 120 iteraciones. Una gráfica representativa de la convergencia de la solución de las ecuaciones se muestra en la *fig. 3.6*.

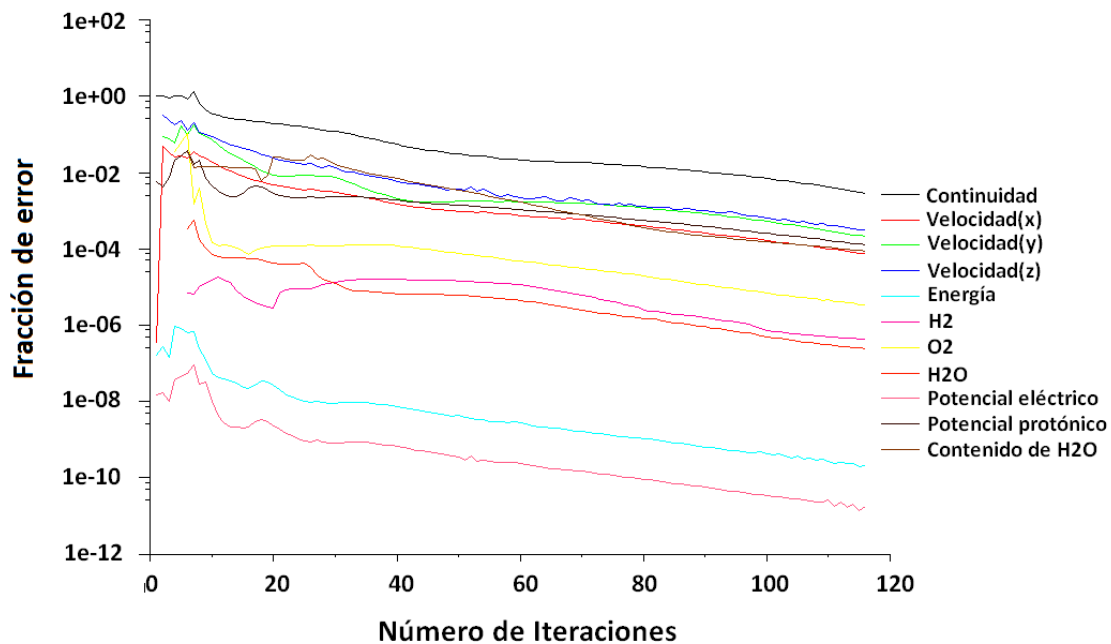


Figura 3.6. Gráfica representativa de la convergencia de la solución a las ecuaciones que rigen el funcionamiento de una FC. Valor del error en función del número de iteraciones.

3.2.2. Distribución de la presión dinámica y total

Se realizó un análisis de la distribución de la presión dinámica, P_d , y presión total, P_T , sobre la superficie de los difusores de gas de la *monocelda*. Inicialmente, se realizó un análisis de la dinámica de fluidos sobre la zona del cátodo, utilizando un flujo volumétrico o caudal, $Q = 10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, para conocer solamente la influencia de la forma de la sección transversal de los canales sobre el transporte de masa; es decir, en esta simulación no se consideraron las reacciones electroquímicas. En la *fig.3.7* se muestra la distribución de la presión total del oxígeno sobre la interfaz del GDL-cátodo, siendo la presión total la suma de las presiones dinámica y estática: $P_T = P_d + P_e$. El diseño con canales de STS exhibe un aumento en la presión, al presentar una presión total máxima $P_T = 150 \text{ kPa}$, un orden de magnitud mayor que en el diseño con canales de STC. La distribución de la presión dinámica en la interfaz GDL-cátodo se muestra en la *fig.3.8*. A partir de los contornos de distribución de la presión dinámica se puede observar que el diseño de canales de STC es vulnerable a inundamiento en las esquinas de los canales (zonas en azul), en donde la presión dinámica y total, es prácticamente cero, esto eventualmente afectaría el rendimiento de la FC. La distribución de la presión dinámica y total de ambos diseños de monoceldas, muestra una tendencia similar a la presentada en la *fig.3.8*.

La diferencia o caída de presión, ΔP , a lo largo de los canales, se atribuye a la interacción del fluido con las paredes de los canales: a la *resistencia hidrodinámica*, R_h . La expresión general para determinar la resistencia hidrodinámica se muestra en la ec.(3.2); para canales de sección transversal circular se determina mediante la ec.(3.3) y para canales de sección transversal cuadrada, por la ec.(3.4) [48]. El término μ representa la viscosidad dinámica del fluido [Pa·s]; r el radio del canal circular [m]; L la longitud total del canal [m]; y h la altura o ancho del canal cuadrado [m]. La resistencia hidrodinámica teórica de los diseños STS y STC, es $\sim 2 \times 10^8$ y $\sim 6 \times 10^8$ [Pa·s·m⁻³], respectivamente.

$$R_h = \frac{\Delta P}{Q}, \quad (3.2)$$

$$R_{h_{STS}} = \frac{8\mu L}{\pi r^4}, \quad (3.3)$$

$$R_{h_{STC}} = \frac{28,4\mu L}{\pi h^4}. \quad (3.4)$$

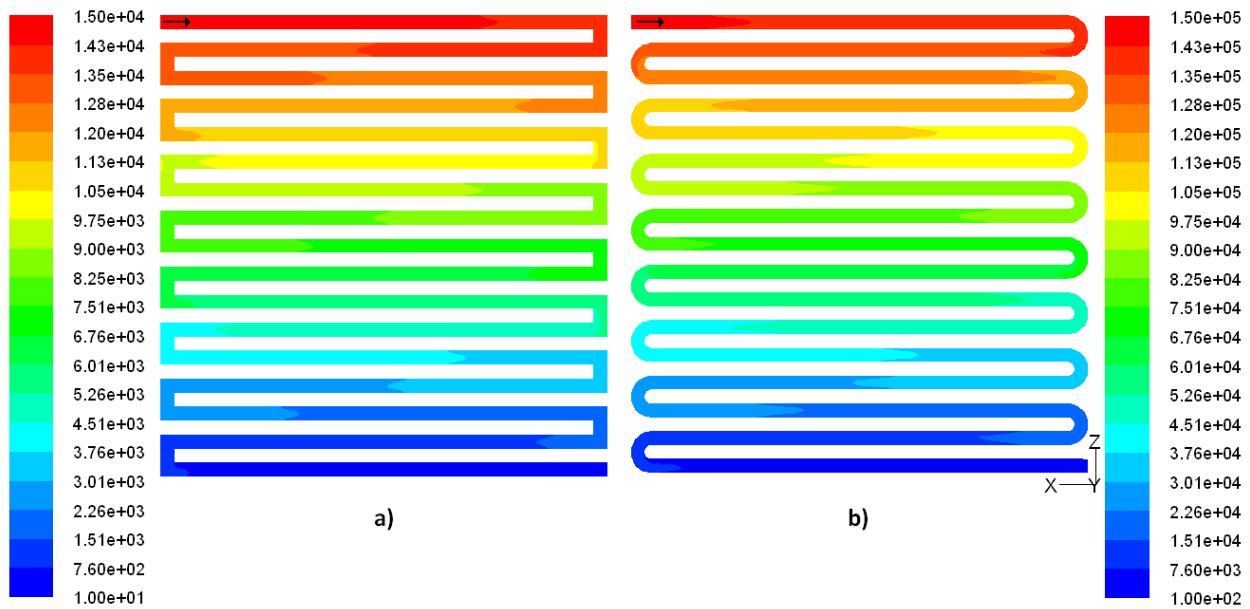


Figura 3.7. Presión total del oxígeno sobre la superficie GDL-cátodo: a) STC; b) STS, [Pa].

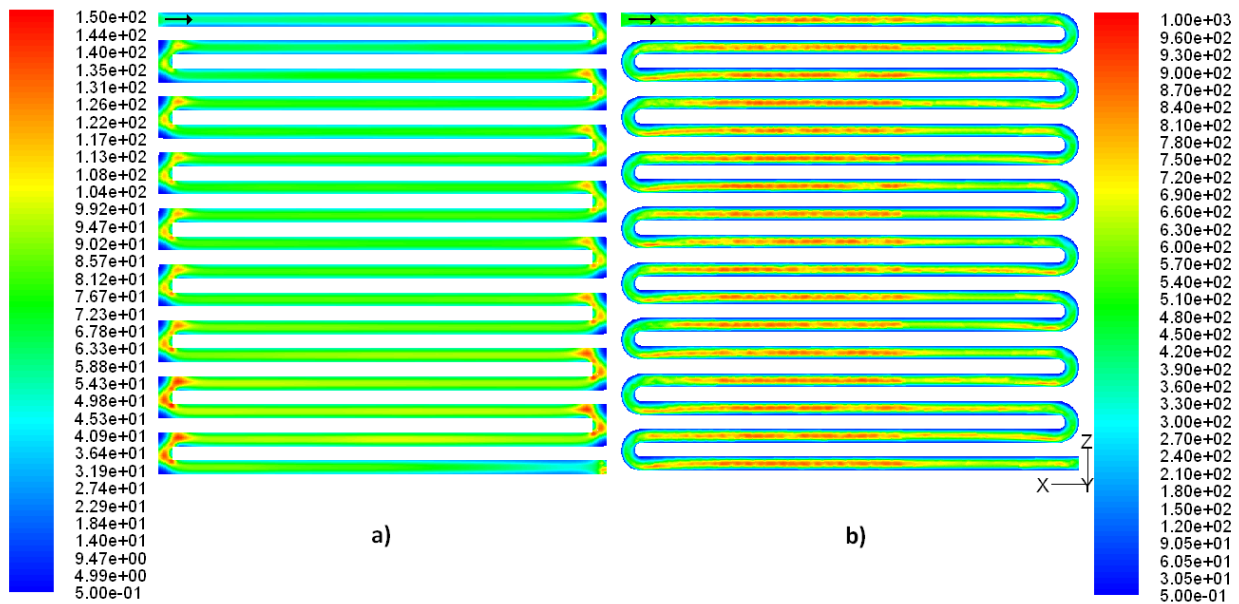


Figura 3.8. Presión dinámica del oxígeno sobre la superficie GDL-cátodo: a) STC; b) STS, [Pa].

3.2.3. Distribución de la fracción de agua

Para analizar el efecto del aumento de la presión dinámica en la remoción del agua de la FC se obtuvieron los contornos de la fracción de masa, w_i , y fracción molar, x_i , sobre la superficie del difusor de gas en la zona del cátodo de ambos diseños de canal sencillo a una diferencia de potencial eléctrico de 0.2 V, a este valor típicamente se obtiene una gran densidad de corriente, además de una mayor tasa de generación de agua. En la *fig.3.9* se muestra la distribución de la fracción de masa de agua en la superficie del difusor de gas en la zona del cátodo, y en la *fig.3.10* se muestra la fracción molar de agua, ambas a una diferencia de potencial eléctrico de 0.2 V.

Efecto de la forma de la sección transversal: STC y STS

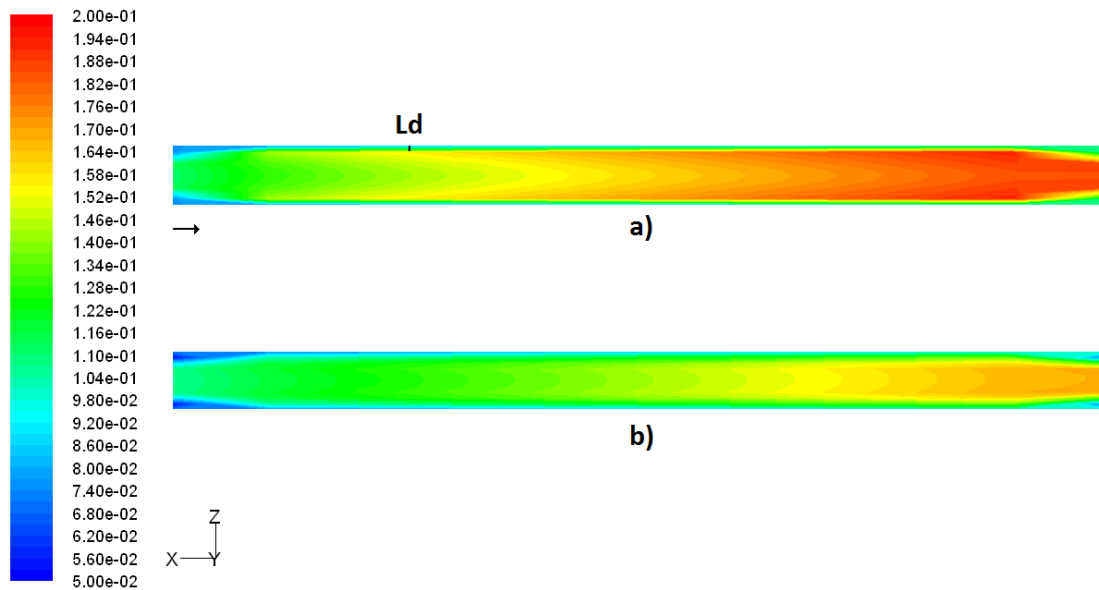


Figura 3.9. Distribución de la fracción de masa de agua, w_{H_2O} , sobre la superficie GDL-cátodo: a) STC; b) STS.

El análisis de los contornos de la fracción de masa y fracción molar de agua, indica que el diseño de canales de STS tiende a remover el agua de una manera más eficiente, al presentar una fracción de masa -a la mitad del canal- de 0.12, en comparación con la fracción de masa

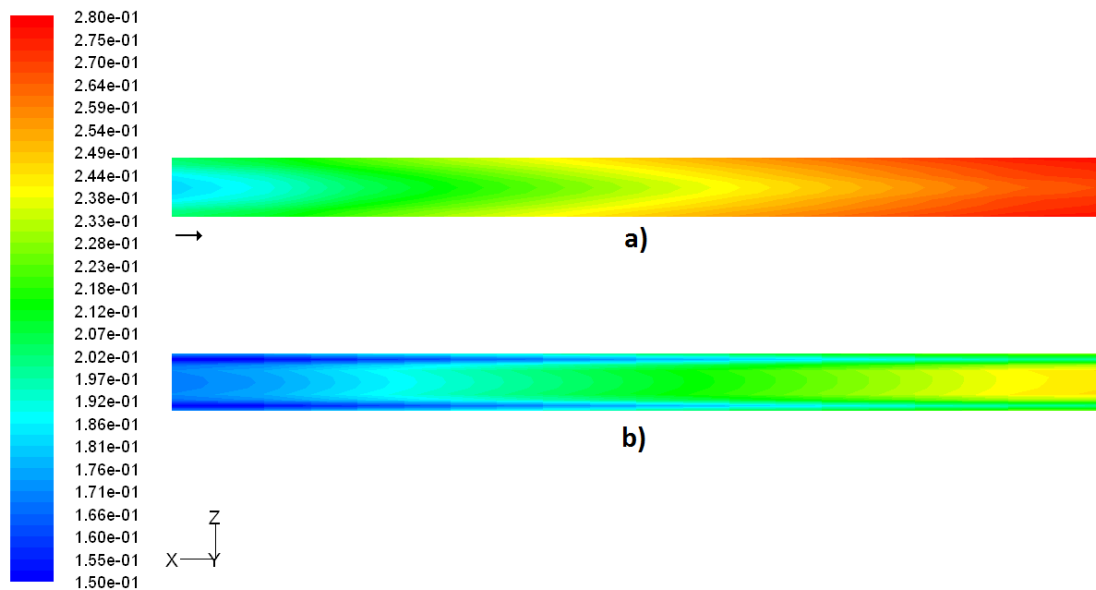


Figura 3.10. Distribución de la fracción molar de agua, x_{H_2O} , sobre la superficie GDL-cátodo: a) STC; b) STS.

del diseño de canales de STC, 0.17. Para la simulación del campo de flujos de la monocelda se utilizaron los siguientes flujos másicos: $\dot{m}_{H_2} = 1 \times 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ y $\dot{m}_{O_2} = 1 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$.

Efecto de la razón de aspecto: AR

Se realizó un estudio teórico mediante simulación de CFD de la influencia de la razón de aspecto de los microcanales sobre la remoción de agua en la zona del cátodo. Se obtuvo el perfil de la fracción de masa de agua en la zona del cátodo para ambos canales: $AR = 1:2$ y $AR = 1:10$, ver *fig.3.11*. La fracción de masa de agua al final del canal en el diseño de $AR = 1:10$ es $\sim 40\%$ menor que en el diseño de $AR = 1:2$, una mejora significativa. En la *fig.3.12* se presenta la distribución de la fracción de masa en la superficie GDL-cátodo de la monocelda.

3.2.4. Distribución de la densidad de corriente eléctrica

Para el análisis del transporte de carga eléctrica se obtuvo el perfil de distribución de la densidad de corriente a valores de potencial eléctrico entre 0.4 - 0.5 V, es decir en la región óhmica, en donde se encuentra el punto de máxima potencia eléctrica. Se obtuvo la

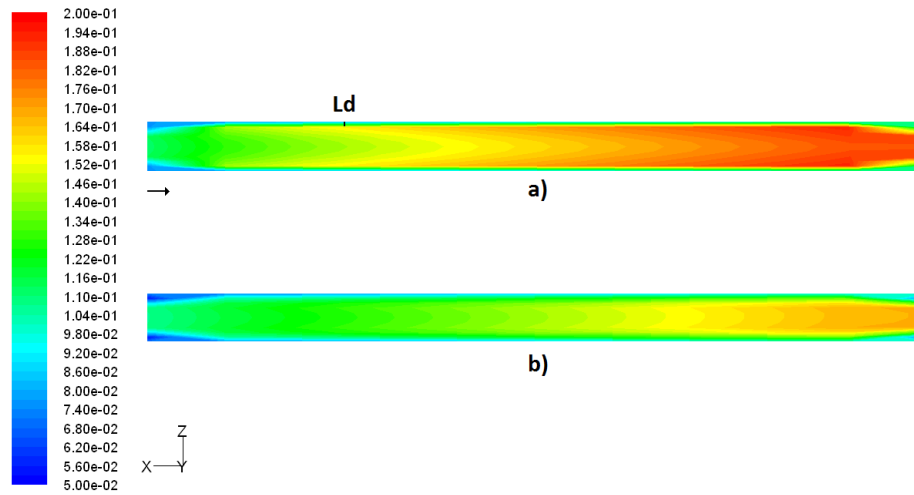


Figura 3.11. Fracción de masa de agua de dos tipos de canales: a) AR = 1:2; b) AR = 1:10.

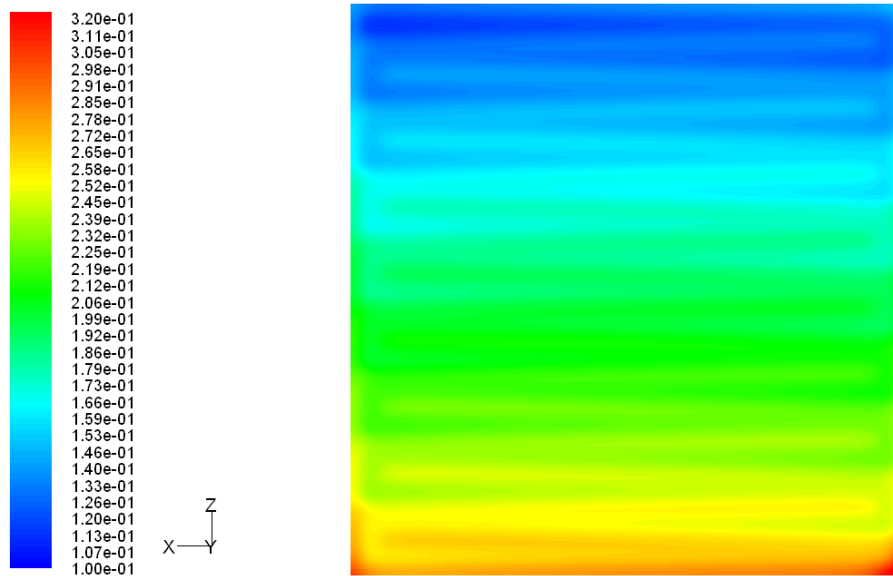


Figura 3.12. Distribución de la fracción de masa de agua, w_{H_2O} , sobre la superficie GDL-cátodo de la monocelda.

distribución de la densidad de corriente en la interfaz GDL-electro-catalizador de la zona del cátodo del diseño de la monocelda, a una diferencia de potencial de 0.5 V, ver *fig. 3.13*. Se puede observar que la corriente eléctrica viaja principalmente a través de los postes del campo de flujos.

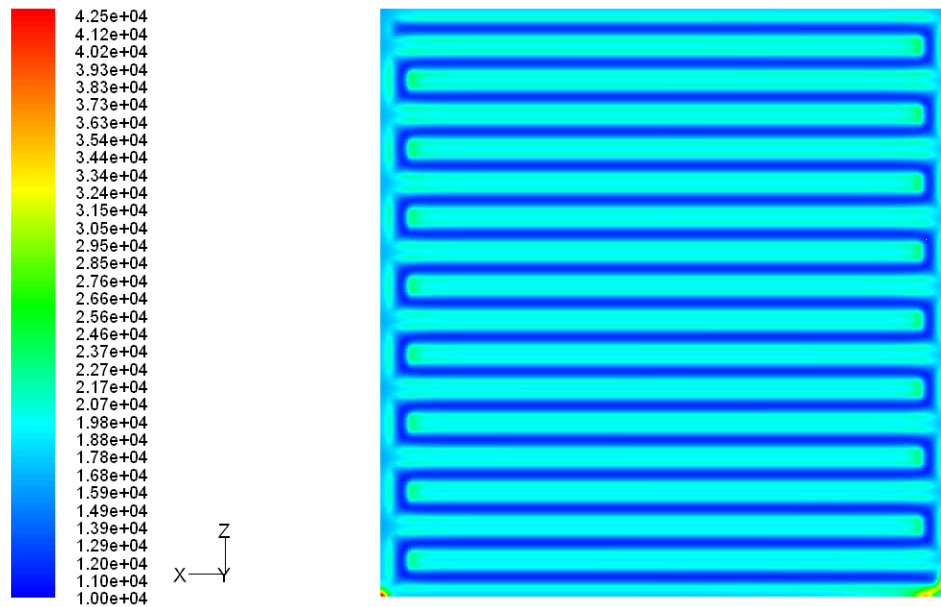


Figura 3.13. Distribución de la densidad de corriente en la interfaz GDL-electro-catalizador en la zona del cátodo [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$].

3.2.5. Curvas de polarización: $E - i$ y $p - i$

Una gran variedad de códigos de cómputo han sido utilizados de manera comercial para realizar análisis predictivos del desempeño de sistemas de celdas de combustible [51, 52, 53]; todos ellos ofrecen una gran precisión predictiva sobre los principales parámetros y propiedades involucrados en una celda de combustible. Para evaluar el efecto de la variación de AR, se recurrió a la simulación de dinámica de fluidos computacional del funcionamiento de un sólo canal bajo las mismas condiciones que la simulación del canal de razón de aspecto $AR = 1:2$, es decir de profundidad $150 \mu\text{m}$ y ancho de $300 \mu\text{m}$. En la *fig. 3.14* se presentan las gráficas del potencial eléctrico y de la densidad de potencia eléctrica en función de la densidad de corriente de la celda. Los resultados de la simulación del canal con las dimensiones propuestas inicialmente, se muestran en la *fig. 3.14a*, canales de $150 \mu\text{m}$ de profundidad. En la *fig. 3.14b* se presentan los resultados de la simulación del canal re-dimensionado de $30 \mu\text{m}$ de profundidad. La máxima densidad de potencia del diseño, *fig. 3.14a* y *fig. 3.14b* es de $0.493 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $0.506 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, a una diferencia de potencial eléctrico de 0.5 V , un incremento en

la densidad de potencia de 2.64 %. Asimismo se muestra la curva de la densidad de potencia en función de la densidad de corriente de la monocelda, ver *fig. 3.15*; la densidad de corriente en una celda de combustible representa la transferencia de carga por unidad de área y por unidad de tiempo; es decir $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ o $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Es posible apreciar las diferentes regiones típicas de celda de combustible. La máxima densidad de potencia, $p_{mx} \sim 0.95 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, se obtiene a una diferencia de potencial de 0.4 V y una densidad de corriente de $1.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Para evaluar el efecto de la razón de aspecto de los microcanales sobre la densidad de potencia eléctrica generada por la FC se obtuvieron diferentes puntos de las curvas $E_c - i$ y $p - i$ en función del parametro de diseño adimensional AR, éste fue variado en el intervalo $0.1 < \text{AR} \leq 1.0$. En la *fig. 3.16* se presentan los resultados teóricos de este estudio, se muestra también la sección transversal para los canales de $\text{AR} = 0.1, 0.5$ y 1 .

En el siguiente capítulo se presentan los principales resultados experimentales de este trabajo de tesis.

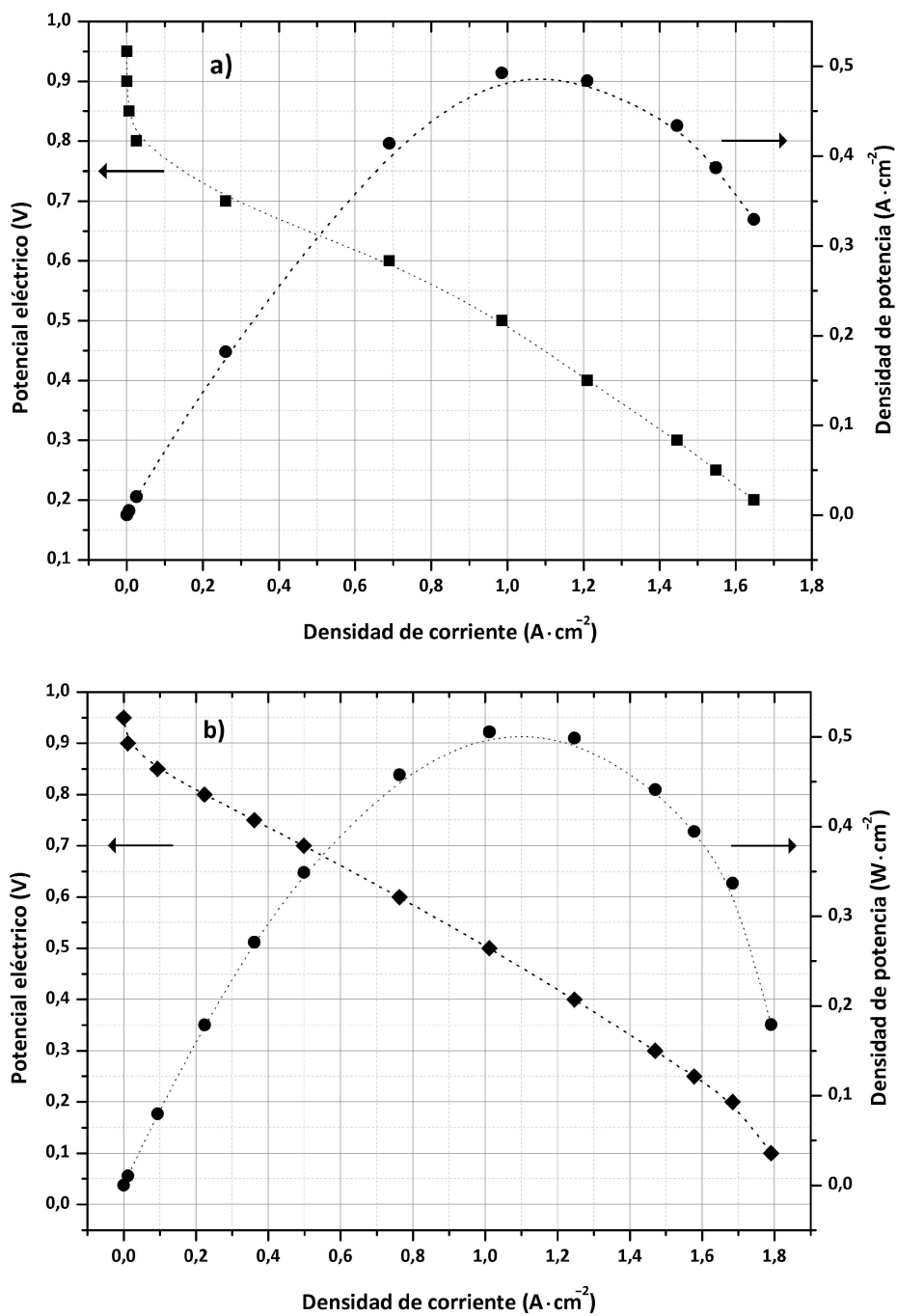


Figura 3.14. Gráficas $E_c - i$ y $p - i$: a) canales de 150 μm ; b) canales de 30 μm de profundidad.

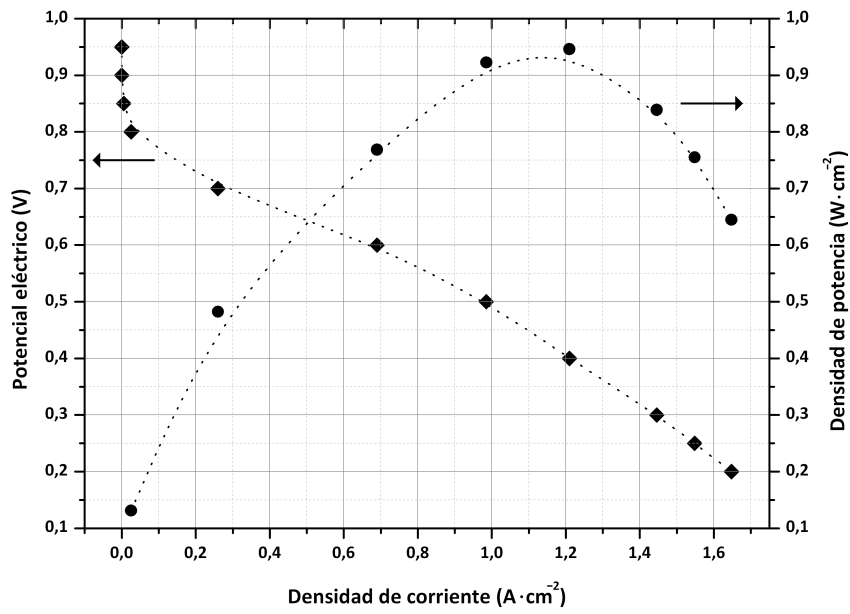


Figura 3.15. Curva teórica de polarización de la monocelda.

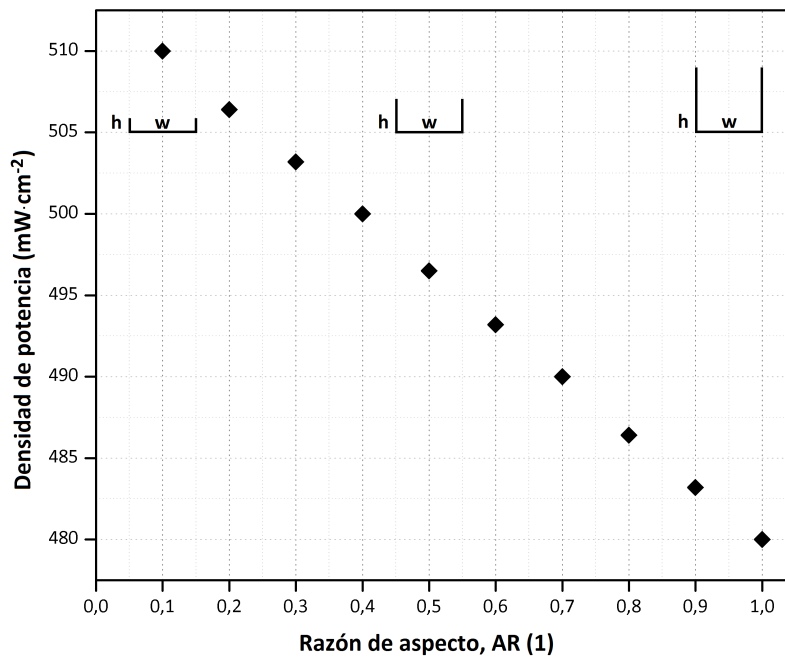


Figura 3.16. Densidad de potencia eléctrica en función de la razón de aspecto de los microcanales.

Capítulo 4

Resultados experimentales: fabricación y caracterización

En esta sección se presentan los principales resultados experimentales de este trabajo de tesis. Se describe de manera detallada cada etapa de la fabricación del prototipo de celda de combustible a pequeña escala. Se describe también el proceso de fabricación del CF, la etapa de metalización del polímero PMMA, así como las pruebas intermedias de adherencia y tratamientos físico-químicos para mejorarla. Finalmente se presenta la caracterización eléctrica del dispositivo, la cual consistió en obtener la curva de potencial eléctrico en función de la densidad de corriente eléctrica de la celda de combustible, y la curva de densidad de potencia eléctrica en función de la densidad de corriente eléctrica.

4.1. Metodología de fabricación

Mediante un diagrama de bloques se muestra la metodología completa de fabricación del prototipo, así como la etapa de caracterización, ver *fig.4.1*. La primera etapa consiste en el mecanizado de los canales sobre el sustrato. Una vez definidos los canales, se deposita una película delgada de metal sobre la superficie del sustrato para promover la conducción de electrones; después se realizan pruebas de adherencia de la película al sustrato, y si éstas son exitosas, se inicia el proceso de caracterización eléctrica de la FC; en caso contrario, se

realiza un tratamiento superficial sobre el sustrato para mejorar la adherencia, y el proceso se repite como indica el diagrama de bloques. Los componentes propuestos para el prototipo de celda de combustible se presenta en la *tabla 4.1*

Tabla 4.1. Lista de componentes para el prototipo de celda de combustible.

Iónomero	Membrana perfluorosulfonada <i>Nafion</i> [®]
Catalizador	Pt-C: carga de $0.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$
Difusores de gas	Papel carbón de espesor $< 200 \mu\text{m}$
Campo de flujos	Polimetacrilato de metilo, PMMA
Colector de corriente:	Películas delgadas de molibdeno, oro
Conector hidráulico:	Jeringas quirúrgicas

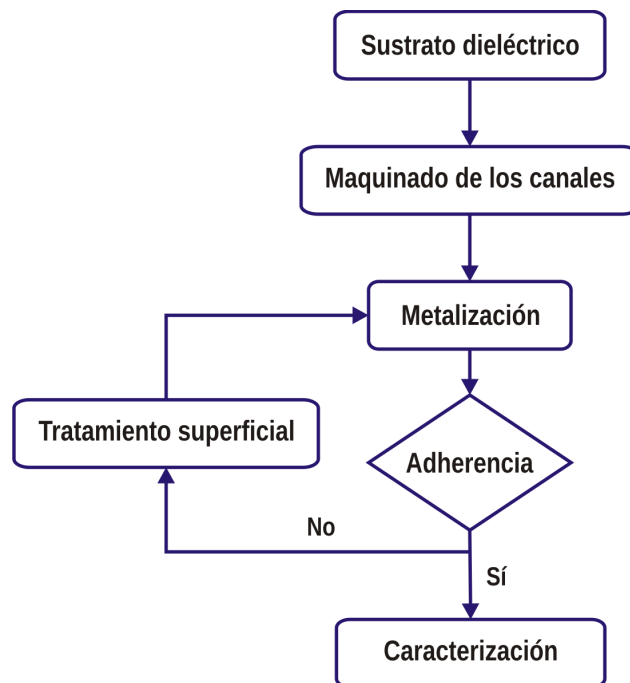


Figura 4.1. Metodología para la fabricación del prototipo de celda de combustible.

4.2. Fabricación del campo de flujos

Como soporte mecánico de la celda de combustible utilizó el polímero 'polimetacrilato de metilo', PMMA, un material atractivo para aplicaciones móviles por su baja densidad de masa y por su bajo costo [54]. Para mecanizar los canales se utilizó una máquina de prototipos rápidos, esto permite obtener canales de sección transversal cuadrada y la razón de aspecto deseada. Para la determinación cuantitativa de las dimensiones físicas de la placa de flujo se utilizó un microscopio óptico (*Orthoplan Microscope; Leitz* [55]), y un perfilómetro óptico (*Wyko NT1100; Veeco* [56]). Para verificar la forma de la sección transversal del grabado se utilizó un microscopio electrónico de barrido (*SEM S-510; Hitachi*). El análisis de las imágenes, como la medición de las dimensiones se realizó mediante el programa comercial *Infinity* de la compañía *Lumenera Corporation* [57].

4.2.1. Mecanizado de los canales

El grabado mecánico de los canales se realizó mediante una máquina de prototipos rápidos: el modelo *ProtoMat-C40* de la compañía *LPKF Electronics* [58]. Mediante el equipo *ProtoMat-C40* es posible definir geometrías de dimensión mínima de $100\ \mu\text{m}$, con una resolución lateral de $10\ \mu\text{m}$ y una profundidad mínima de $4\ \mu\text{m}$. Se mecanizaron campos de flujos mediante esta técnica sobre placas de PMMA de 3 mm de espesor. Se grabaron canales de $300\ \mu\text{m}$ de ancho, w , y de $\approx 150\ \mu\text{m}$ de profundidad, h ; es decir canales de razón de aspecto $AR=1:2$, de sección transversal rectangular. La *fig.4.2a)* muestra una vista superior de la placa de flujo, y en la *fig.4.2b)* se presenta una vista detallada de los canales de flujo mecanizados sobre PMMA. A partir de la *fig.4.2* tomada con un microscopio óptico, es posible verificar que el cociente canal-poste tiene el valor de la unidad: $CR \approx 1$. La profundidad de los canales es $\approx 150\ \mu\text{m}$; en la *fig.4.3* se muestra una vista isométrica adquirida con un perfilómetro óptico [56].

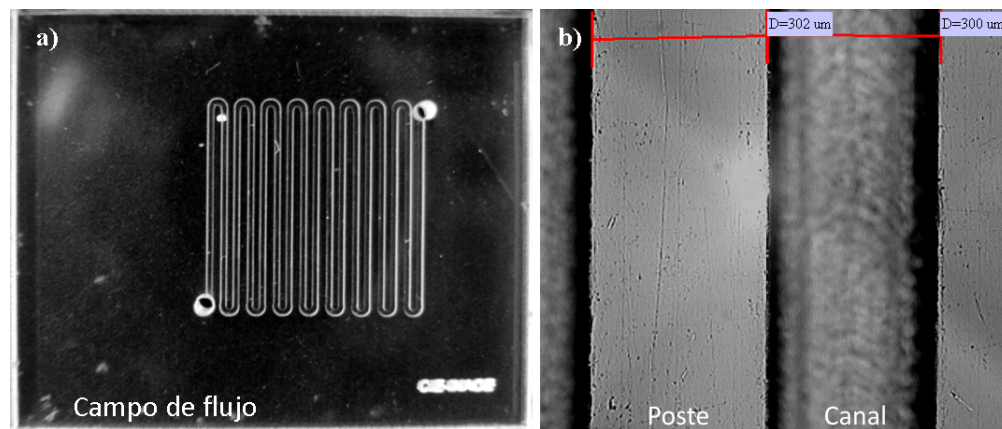


Figura 4.2. Vista superior de los canales mecanizados sobre PMMA: a) placa de flujo; b) detalle de los canales, se observa el poste y el canal.

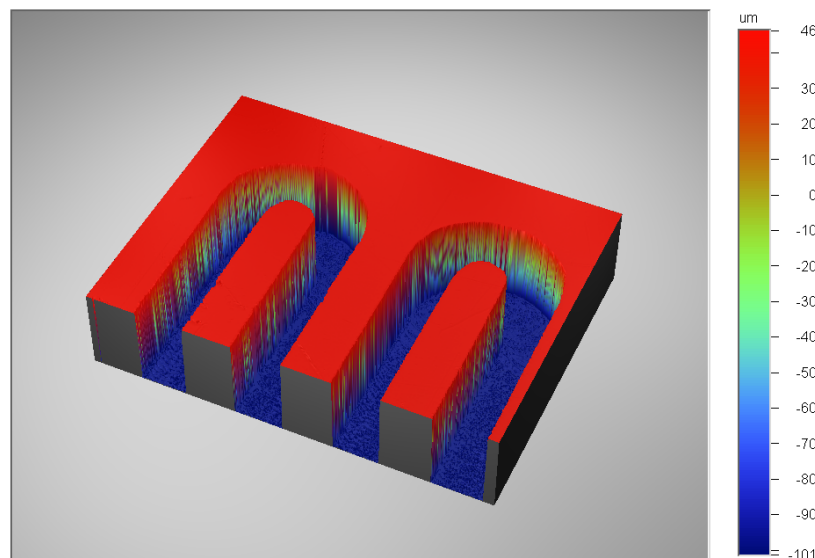


Figura 4.3. Vista tridimensional de los canales mecanizados sobre PMMA.

4.3. Metalización

Existen diferentes técnicas de depósito de materiales en forma de película delgada. Dentro de los requerimientos de este trabajo para la metalización del PMMA, el sistema de depósito idóneo es un depósito físico a baja temperatura como el pulverizador catódico (PC) de corriente directa o *sputtering* por sus siglas en inglés. En este trabajo se utilizaron diferentes metales para la conducción de corriente eléctrica: molibdeno, cobre y oro.

4.3.1. Pulverizador catódico: principio de funcionamiento

Cuando una superficie sólida es bombardeada con partículas de alta energía como iones acelerados por medio de campo eléctrico, los átomos de la superficie del sólido son dispersados debido a la colisión entre la superficie y las partículas, este fenómeno se denomina retro-dispersión, *back-sputtering* o simplemente *sputtering*. El sistema más simple de pulverizador catódico es de corriente directa. Es un sistema compuesto de un par de electrodos metálicos planos: un cátodo y un ánodo. La parte frontal del cátodo es cubierta con el material a depositar *i.e.*, blanco, mientras que el sustrato se coloca en el ánodo: el material a recubrir. Consta de una cámara de alto vacío, una vez alcanzado el vacío deseado, típicamente 1×10^{-5} mbar o 1 mPa, se introduce un gas inerte a la cámara, generalmente argón, a una presión de 5×10^{-2} mbar o 5 Pa. Se hace circular una pequeña corriente eléctrica menor a 130 mA, y finalmente se aplica una diferencia de potencial eléctrico de entre 2 y 3 kV entre ambos electrodos para generar un plasma de argón. El plasma es un gas parcialmente ionizado que contiene cationes de argón, Ar^+ , electrones, además de gas sin ionizar. Los electrones son acelerados por el campo eléctrico, en su trayecto colisionan con los átomos de argón, la energía cinética de los electrones permite ionizar al gas de argón, liberando más electrones, esto provoca una reacción en cadena que da origen al plasma de argón. Los cationes de argón se impactan sobre el blanco, el material a depositar, hasta erosionarlo o pulverizarlo, el material erosionado cae sobre el sustrato, iniciando el proceso de depósito de la película delgada. La tasa o velocidad de depósito es entre 10 y 30 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ [59]. En la *fig.4.4* se muestra una fotografía del sistema de pulverización catódica (*Balzers BAC250*) utilizado para depositar metales en forma de película delgada. La principal figura de mérito de este sistema de depósito es su rendimiento, denotado con la letra *S*. *S* es el cociente entre el número de átomos removidos del blanco y el número de iones que inciden sobre el sustrato [60].

4.3.2. Optimización de las condiciones de depósito

Las variables de depósito del sistema de depósito son: la presión del gas (P_{Ar}), el tiempo de depósito (t), y la separación (L_e) entre los electrodos. En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos de un análisis de la dependencia de diferentes propiedades -de las



Figura 4.4. Sistema de pulverización catódica de corriente directa. IER-UNAM.

películas- en función de estas tres variables. Las propiedades evaluadas son: *i) la conductividad eléctrica, ii) la adherencia, y iii) el espesor de la película*; el tiempo de depósito se fijó a 30 min, esto permitió obtener películas de un espesor entre 400 y 600 nm. Es importante mencionar que la adherencia de los metales sobre la mayoría de los polímeros es baja o nula [60]. La superficie de los polímeros tiene una baja tensión superficial y es químicamente inerte ante una gran cantidad de reactivos, usualmente tiene una pobre mojabilidad y una pobre adherencia [61]; por ello es necesario realizar un pre-tratamiento sobre la superficie del polímero, con el objetivo de incrementar su energía superficial [62]. Por esta razón se realizó un estudio de la influencia de diferentes tratamientos superficiales sobre la adherencia de las películas metálicas al sustrato.

4.3.3. Influencia de la presión de argón

Se realizó un estudio de la influencia de la presión de depósito (presión relativa de argón) sobre la calidad de las películas delgadas obtenidas mediante un sistema de pulverización catódica de corriente directa. Se analizó la influencia de la presión de depósito sobre la adhe-

rencia y sobre la resistividad eléctrica de las películas. Se realizó una serie de seis depósitos de molibdeno, el tiempo se fijó en 30 min., y la presión de argón se varió como se muestra en la *fig.4.5*: entre 5 y 63 μbar , intervalo de presión a la cual es posible mantener formado el plasma. Se observó que la adherencia aumenta cuando la presión parcial es alta, asimismo la resistividad eléctrica aumenta; de la misma manera, una presión baja disminuye significativamente tanto la resistividad eléctrica como la capacidad de adherencia de las películas. De esta serie de experimentos, el proceso *Dd* presenta mejores resultados de ambos parámetros evaluados: adherencia y resistividad eléctrica. Las películas delgadas obtenidas mediante el proceso *Da*, *Db* y *Dc* son demasiado resistivas, con valores de resistencia de hoja $R_s > 200 \Omega \cdot \square^{-1}$; por otra parte, las películas delgadas obtenidas de los procesos *De* y *Df*, presentan una mala adherencia, aunque las películas obtenidas presentan una baja resistencia de hoja $R_s < 8 \Omega \cdot \square^{-1}$, ver *fig.4.6*.

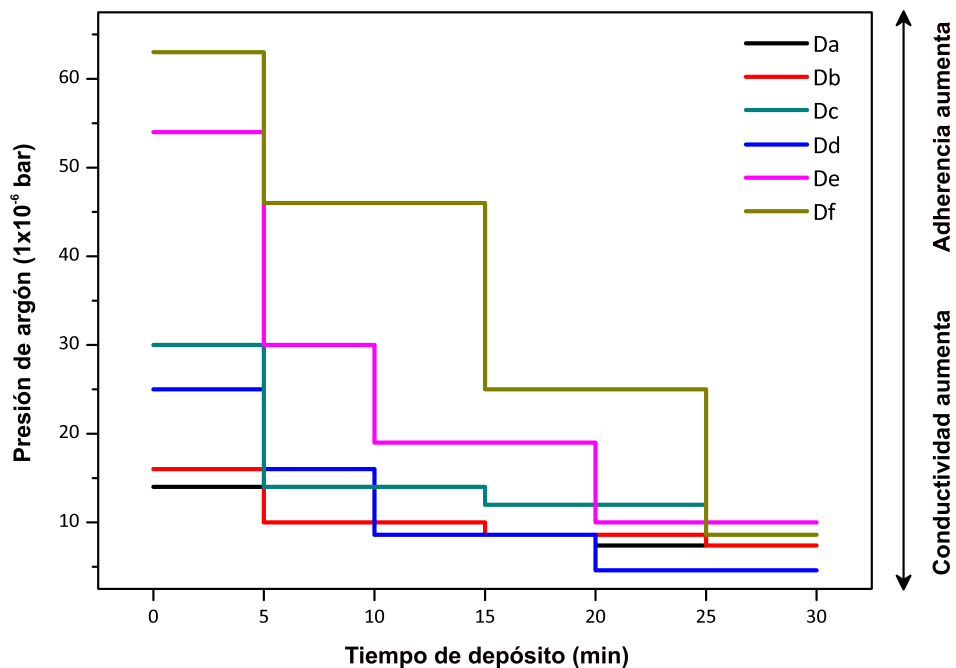


Figura 4.5. Diferentes condiciones de depósito de películas delgadas de metal para evaluar su influencia en la calidad de la película.

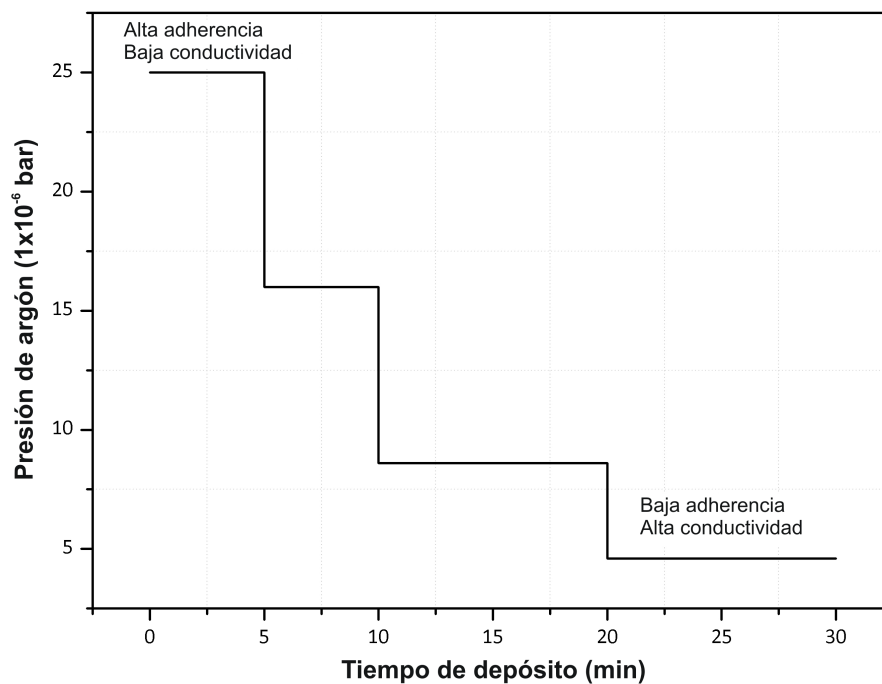


Figura 4.6. Condiciones óptimas para depositar películas delgadas mediante pulverización catódica.

4.4. Prueba de adherencia

La adherencia se evaluó de dos maneras: i) mediante una versión simplificada -binaria- de la prueba de la norma ASTM D3359 o *Schott* [63]; es decir, con esta prueba sólo se evalúa si la película se adhiere o no; no se cuantifica la calidad, y ii) expresada cuantitativamente como un porcentaje del área. El efecto de la *modificación superficial* se evaluó indirectamente a través de la medición del ángulo de contacto estático, θ_c . El ángulo de contacto es un parámetro físico que relaciona la polaridad de una superficie con su capacidad para interactuar con otro material, generalmente un sólido. Este ángulo se mide en la línea de triple fase (líquido-sólido-gas; LSG), entre las tangentes a las dos superficies [64]; para evaluar el ángulo de contacto se utilizó agua desionizada. Se dice que un material es polar, que su superficie es activa o hidrofílica, si $\theta_c < 90^\circ$; por otra parte, se considera que la superficie es inactiva, no polar o hidrofóbica, si $\theta_c > 90^\circ$ [65]. La polaridad de la superficie de los materiales se relaciona directamente a su energía superficial, γ . Una superficie de alta energía superficial exhibe una

mejor adherencia respecto a una superficie de baja energía superficial. La eliminación de la contaminación así como los tratamientos superficiales, tienen la finalidad de disminuir el valor de θ_c e incrementar γ , esto permite mejorar la adherencia entre la película y el sustrato [64].

4.4.1. Determinación del ángulo de contacto

El proceso utilizado para la determinación del ángulo de contacto es el mostrado en el diagrama de la *fig.4.7*. Consta de una etapa de captura de la imagen, de un procesamiento y de la medición de θ_c . En la *fig.4.8* se muestra un esquema del sistema implementado para la captura de la imagen que contiene la información de θ_c . La cámara se coloca a una distancia fija, L , respecto al centro de la gota de agua -desionizada- de un volumen conocido, V .



Figura 4.7. Diagrama de bloques de la metodología utilizada para medir θ_c .

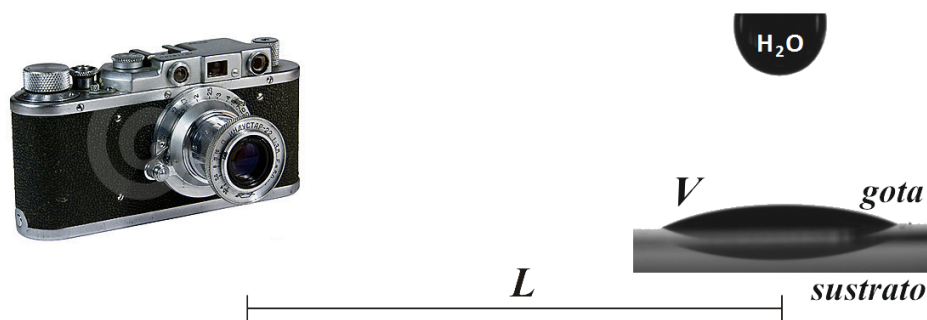


Figura 4.8. Representación del sistema para medir el ángulo de contacto estático.

Inicialmente, la imagen capturada tiene la forma de la *fig.4.9*. La imagen es procesada mediante el programa de cómputo *Infinity* [57] para detectar los bordes de la gota de agua, y hacer posible la medición de θ_c , ver el recuadro superior derecho de la *fig.4.9*.

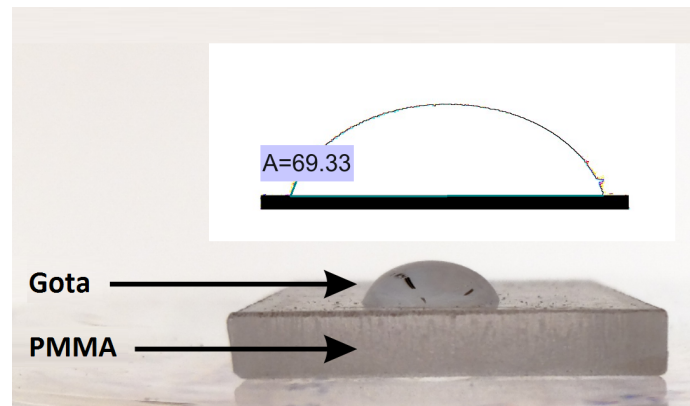


Figura 4.9. Imagen representativa para medir θ_c .

4.5. Tratamiento superficial del sustrato

Esta etapa permite mejorar la adherencia de las películas delgadas sobre el sustrato, la modificación de la superficie se realizó utilizando diferentes técnicas: tratamientos físicos, químicos, térmicos y mediante plasma. El tratamiento mecánico consiste en pulir la superficie con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC), el tiempo de pulido fue de tres minutos. El tratamiento químico consiste en modificar la superficie del sustrato mediante soluciones químicas ácidas o alcalinas en diferentes concentraciones; el tratamiento químico se realizó durante un periodo de 1, 5 y 10 min. El tratamiento térmico consiste en someter al sustrato a un gradiente de temperatura, utilizando un horno de convección. Se evaluó la temperatura entre 50- 125 °C, durante diferentes periodos de tiempo. El tratamiento con plasma consiste en erosionar la superficie del sustrato mediante plasma de argón y/o oxígeno, para ello se utilizó el sistema de pulverización catódica de corriente directa; el tiempo de duración se fijó a un minuto, utilizando las mismas condiciones de depósito de películas delgadas . Para el tratamiento con plasma, el sustrato se colocó en el cátodo, para favorecer el bombardeo de iones, ver el recuadro superior derecho de la *fig.4.4*, es un acercamiento del sustrato sobre el cátodo, la luz azul se debe a la radiación del plasma de argón. Para aumentar la adherencia realizó un tratamiento superficial con plasma de argón utilizando una fuente de radiofrecuencia, las variables del tratamiento son: i) potencia eléctrica, ii) presión de argón, iii) flujo volumétrico de argón y iv) tiempo de duración del plasma. Se implementó una prueba simplificada del estándar ASTM [63]. Esta prueba -simplificada- consiste en adherir

una cinta sobre una película metálica, la cinta se desprende manualmente a un ángulo de 90° , y se reporta el porcentaje de material que permanece sobre el sustrato. La lista completa de los tratamientos superficiales implementados para mejorar la adherencia se resume en la *tabla 4.2*, en la *tabla 4.3* se presenta de manera detallada el tipo de tratamiento mecánico.

Tabla 4.2. Tratamientos superficiales para mejorar la adherencia.

Mecánico:
Pulido con papel esmeril y/o alúmina
Químico:
Ácido: nítrico al 10 %, acético al 10 %, sulfúrico al 50 %; hidróxido de sodio al 10 %, acetona al 10 y al 99 %, etanol y metanol al 98 %
Térmico:
Temperatura entre 50 y 125 °C, durante 0.5, 1, 1.5, 2 y 3 h
Plasma:
Argón, oxígeno y la mezcla argón-oxígeno

Ninguna de las muestras de PMMA sometidas a los tratamientos mecánicos o químicos permitieron mejorar la adherencia; las muestras modificadas superficialmente con plasma de corriente directa presentaron resultados inconsistentes, sin embargo, la adherencia de las muestras sometidas al tratamiento térmico mejoró significativamente, con resultados reproducibles. En la *fig.4.11* se presentan los resultados del valor promediado obtenido al medir el ángulo de contacto de diferentes superficies sometidas a distintos tratamientos mecánicos: pulido mecánico con alúmina y con papel de esmeril de carburo de silicio (SiC), de 1000, 1200 y 2000 granos por unidad de área. En la *fig.4.10* se muestra una imagen representativa utilizada para medir el porcentaje del área de la película desprendida al realizar la prueba de *Schott*. El resultado de la medición del ángulo de contacto medido después de los diferentes tratamientos superficiales se presentan en la *fig.4.11*.

Tabla 4.3. Especificaciones de los tratamiento superficiales.

Clave	Características
Referencia	Sin tratamiento
M ₁	Pulido con alúmina
M ₂	Pulido con papel esmeril "2000"
M ₃	Pulido con papel esmeril "1200"
M ₄	Pulido con papel esmeril "1000"
P ₁	Plasma de argón: " $5.4e^{-2}$ mbar"

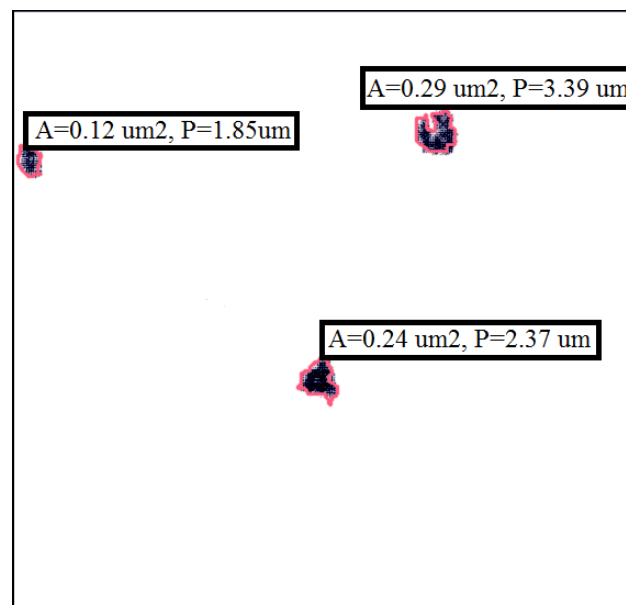


Figura 4.10. Resultado de la prueba de adherencia sobre una película de molibdeno sometida a un tratamiento térmico. Se invirtió el color de la imagen para una mejor apreciación: película en color blanco; las zonas oscuras representan las áreas removidas.

4.6. Caracterización de los materiales obtenidos

En la *fig.4.13* se presentan los resultados experimentales de la dependencia de la resistencia -eléctrica- por cuadro en función de la presión de argón, así como su relación con su espesor; el tiempo de depósito se fijó a 30 min. La presión de argón se varió entre $6.3e^{-3}$ mbar y $8.3e^{-2}$ mbar. En este intervalo de presión de argón, es posible mantener formado el plasma

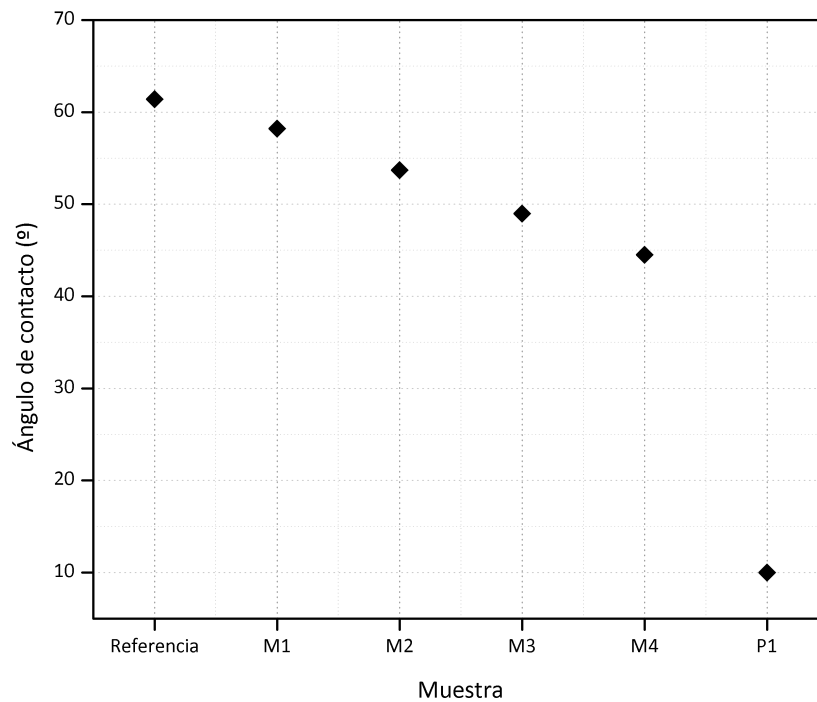


Figura 4.11. θ_c obtenido a partir de diferentes tratamientos superficiales sobre el sustrato PMMA.

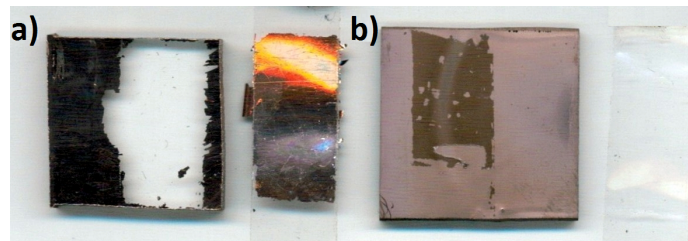


Figura 4.12. Prueba de adherencia de cobre sobre PMMA: a) PMMA sin tratamiento, b) con tratamiento de plasma de argón.

dentro de la cámara del sistema de PC. La separación entre los electrodos se ajustó entre 5.5 y 7.5 cm, a una separación menor entre los electrodos el calor generado por la radiación del plasma altera la superficie del sustrato PMMA; a una distancia mayor, la conductividad eléctrica disminuye significativamente.

Los resultados de la caracterización estructural y de composición química se presenta en el Anexo 1. Para ello se realizó un análisis de difracción de rayos-X (XRD) y un análisis de

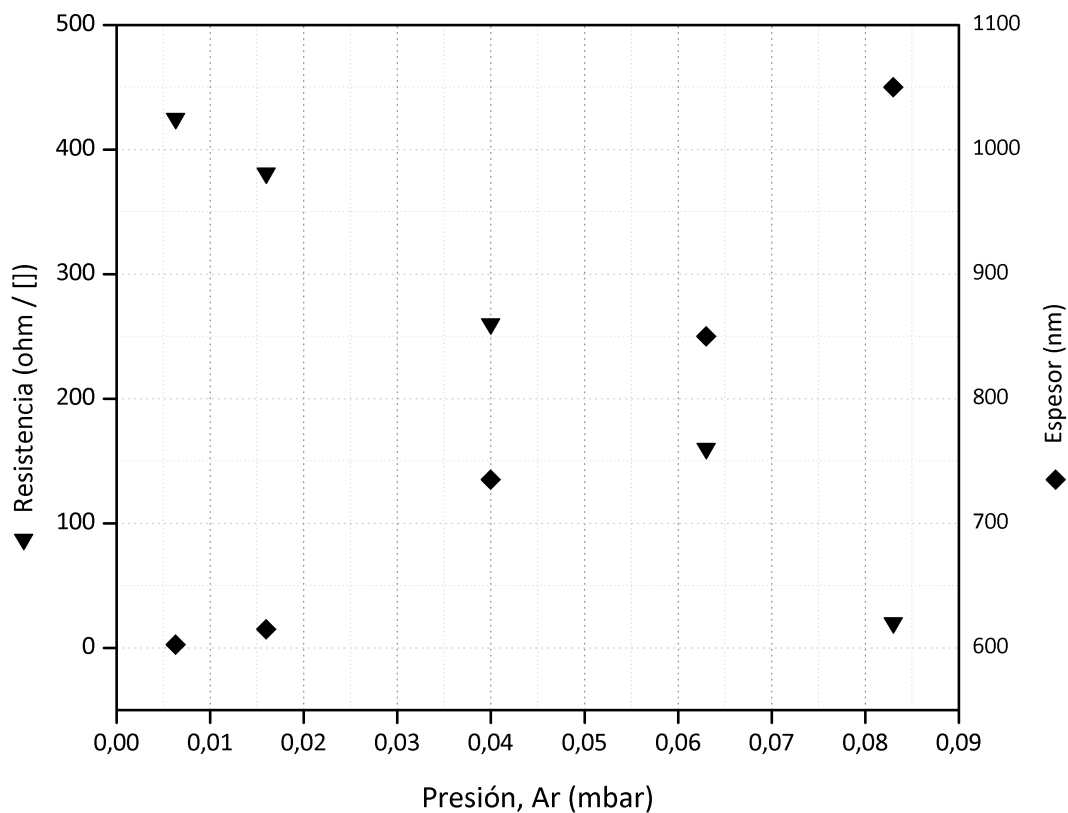


Figura 4.13. Resistencia eléctrica superficial y espesor en función de la presión de argón del sistema de PC.

espectroscopía de dispersión de rayos-X (EDX) de cada material estudiado.

4.7. Fabricación del ensamble membrana-electrodos

La manera de preparar el ensamble membrana-electrodos ha sido estudiada ampliamente [14]. Actualmente existen diferentes técnicas para realizar de manera confiable el ensamble MEA. Sin embargo, debido a la reducida área activa del prototipo, *i.e.*, 1 cm^2 , fue necesario recurrir a una técnica más eficiente, para asegurar que la carga del catalizador sea la esperada. La técnica consistió en hacer moldes de acrílico con perforaciones cuadradas con el área activa deseada, *fig. 4.14a*; preparar la tinta catalítica por unidad de volumen, la cual contenga la carga de catalizador deseada; sujetar el acrílico mediante unas pinzas sobre una base plana de

acrílico, finalmente se vierte la solución directamente sobre el papel carbón, *fig. 4.14b*. Antes de vertir la solución se debe asegurar que la superficie de acrílico esté nivelada a la superficie de la mesa. La etapa de prensado del ensamble se realiza de manera estándar utilizando el procedimiento del laboratorio de hidrógeno del IER [50].

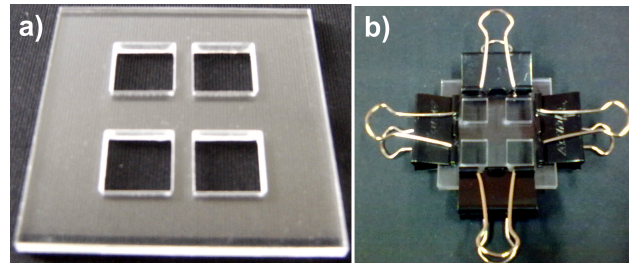


Figura 4.14. Molde para depositar el catalizador sobre el difusor.

Para realizar la caracterización eléctrica de la celda de combustible es necesario preparar una serie de ensambles membrana-electrodos. Los ensambles se prepararon en base a los requerimientos del prototipo: membrana de alta conductividad de protones, difusores de gas de papel carbón hidrofóbico y no hidrofóbico. Las características físicas utilizadas para la preparación del MEA así como la carga del catalizador se muestran en la *tabla 4.4*. Se ha reportado que al disminuir el espesor de la membrana se favorece la conducción de protones a través de ella [66], se eligió una membrana Nafion[®] 117 de 180 μm de espesor, con una conductividad protónica típica de $0.083 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [67].

Tabla 4.4. Características del ensamble membrana-electrodos.

Área geométrica	1 cm^2
Carga del catalizador	0.5 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para ambos electrodos
Membrana	Perfluorosulfonada 117, espesor: 180 μm
Difusor de gas (ánodo)	No hidrofóbico, espesor: 190 μm
Difusor de gas (cátodo)	Hidrofóbico, espesor: 110 μm

En la *fig. 4.15* se muestra una fotografía tomada con un microscopio electrónico de barrido de la placa de flujo de PMMA metalizada con cobre, el espesor promedio del cobre es de 457 $\text{nm} \pm 8\%$, este parámetro físico fue obtenido mediante un perfilómetro mecánico.

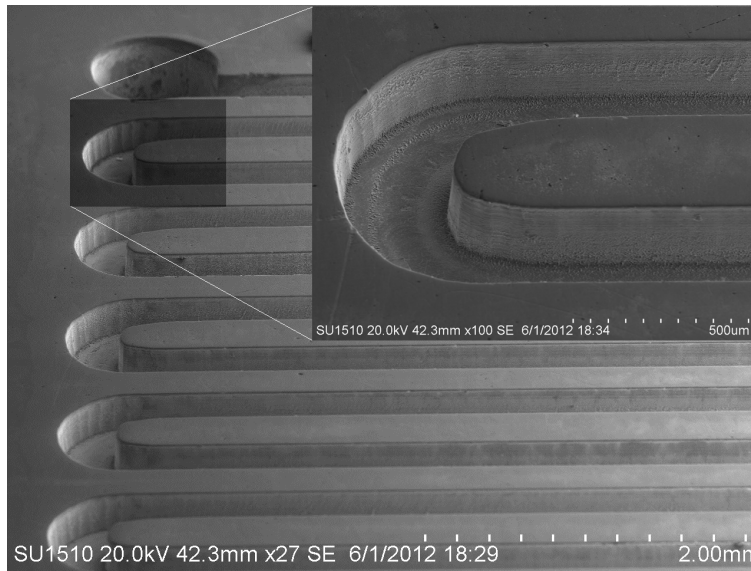


Figura 4.15. Placa de flujo de PMMA metalizada; los canales tienen una razón de aspecto 1:2.

4.8. Caracterización eléctrica

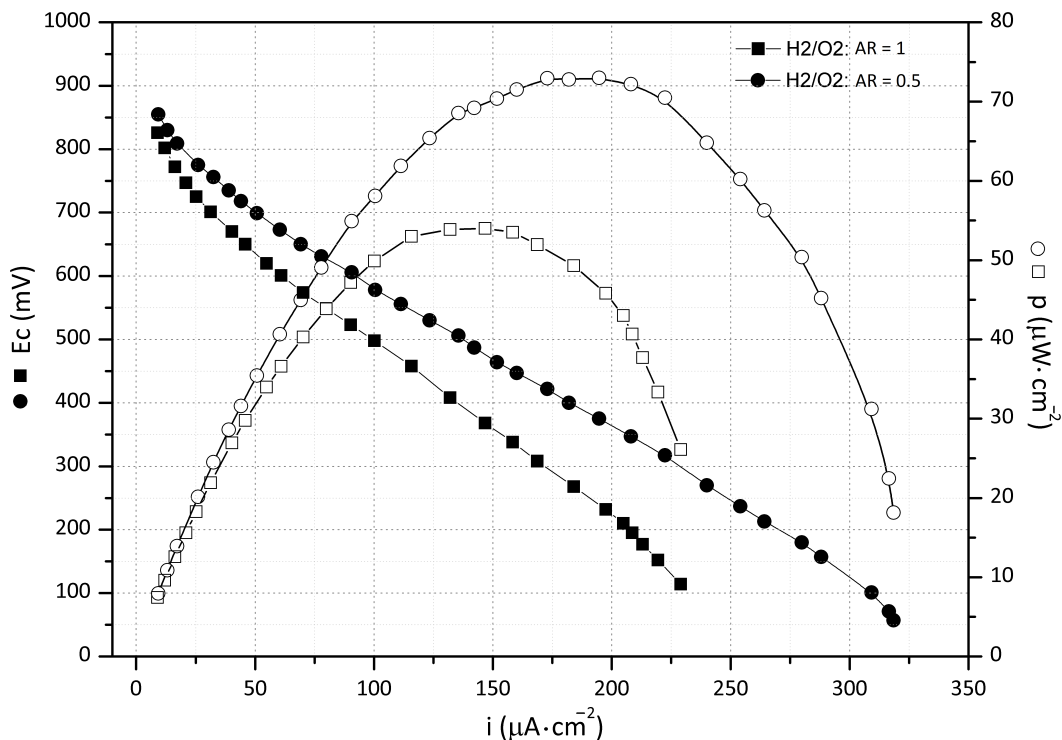
En esta sección se presenta la caracterización eléctrica del prototipo de celda de combustible, este procedimiento representa la última etapa propuesta en la metodología de fabricación presentada en la sección 4.1. Para ello se utilizó el sistema de caracterización de celdas de combustible del laboratorio de hidrógeno. Se evaluaron dos celdas de combustible, la primera de razón de aspecto $AR = 1$ y la segunda de $AR = 0.5$, en ambos casos se utilizó el mismo ensamble membrana-electrodos, así como el mismo valor de cociente CR , $CR = 1$. La caracterización se realizó bajo las siguientes condiciones: como combustible se utilizó hidrógeno de pureza 99.9995 % y oxígeno de pureza 99.998 % como oxidante, temperatura ambiente y presión atmosférica, y ambos gases se introdujeron sin humidificar a una tasa de $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. En la *tabla 4.5* se hace un resumen de las condiciones de la caracterización eléctrica.

En esta figura de mérito obtenida de datos experimentales, se observa la tendencia mostrada en la simulación del funcionamiento de la celda de combustible. La caracterización eléctrica de la FC consistió en obtener las gráficas del potencial eléctrico del cátodo en función de la densidad de potencia eléctrica, y del potencial eléctrico en función de la densidad de corriente eléctrica, para la razón de aspecto $AR = 1$ y $AR = 0.5$. El resultado de estos experimentos se muestran en la *fig. 4.16*. La curva que corresponde al CF de razón de aspecto

Tabla 4.5. Condiciones para la caracterización eléctrica.

Hidrógeno	Puro sin humidificar; $Q = 25 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Oxígeno	Puro sin humidifica; $Q = 25 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Temperatura	Temperatura ambiente: $\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$
Presión	Presión atmosférica de Temixco: $\approx 0.7 \text{ atm}$

AR = 0.5, presenta mejores características eléctricas respecto a la celda de combustible de CF de razón de aspecto AR = 1. Para el diseño de AR = 0.5, la máxima densidad de potencia eléctrica es de $73 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ a un potencial eléctrico del cátodo de 422 mV, a una densidad de corriente eléctrica de $180 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, mientras que la máxima densidad de potencia del diseño de AR = 0.5 es de $34 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ al mismo potencial eléctrico a una densidad de corriente eléctrica de $140 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, una mejora del 53 %, lo cual es posible observar a través de la región óhmica.

**Figura 4.16.** Figuras de mérito del prototipo de microcelda de combustible: curvas $E_c - i$ y $p - i$

Capítulo 5

Conclusiones

El objetivo del trabajo se ha cumplido. Se presenta el diseño, simulación, fabricación y caracterización de una celda de combustible de intercambio protónico, PEMFC, con potencial de ser utilizada en aplicaciones móviles. El prototipo consta de un campo de flujos tipo serpiente sencillo con un cociente $CR = 1$ y de razón de aspecto $AR = 0.5$. Con fines comparativos se utiliza una celda de combustible con un campo de flujos de $AR = 1$. El sustrato plástico de baja densidad de masa y de bajo costo, PMMA, se metaliza mediante pulverizador catódico, una técnica para depositar películas delgadas metálicas sin alterar la estructura del sustrato, debido a su baja temperatura de operación.

En el diseño de canales la razón de aspecto AR es un parámetro importante a considerar; al reducir el diámetro hidráulico D_h de los canales, aumenta la velocidad y la presión dinámicas del fluido, siendo AR directamente proporcional a D_h . Debido a que la velocidad dinámica del fluido es: $V_d = \mu Re \rho^{-1} D_h^{-1}$, y la presión dinámica por $P_d = 0,5 \rho V_d^2$, el efecto de disminuir el parámetro AR sobre la velocidad y la presión es: $V_d \propto D_h^{-1}$ y $P_d \propto D_h^{-2}$. Esto se justifica de la siguiente manera: el hecho de reducir la profundidad de los canales o disminuir el parámetro AR , conlleva a incrementar el valor del cociente superficie-volumen del canal, es decir, la superficie aumenta mientras que el volumen disminuye; ambos, el combustible y oxidante se distribuyen sobre una mayor área del difusor de gas; al reducir el volumen utilizado el gasto de combustible es menor, esto permite aumentar la rendimiento de la celda de combustible.

En cuanto al parámetro adimensional de diseño CR, éste tiene un efecto directo sobre el acceso de los gases hacia los difusores de gas, una mala elección del parámetro puede originar caídas de presión no deseadas, sumado al efecto de la resistencia hidrodinámica inherente a los canales. Asimismo, mediante el parámetro CR es posible modificar la conducción eléctrica, y por tanto, la conducción térmica del campo de flujos. Canales de sección transversal grande permiten un mejor acceso de los reactivos hacia la zona de reacción, mientras que el uso de postes anchos favorece la conducción eléctrica; sin embargo, el valor óptimo de CR debe permitir un balance entre el área máxima de acceso para los reactivos y el soporte mecánico adecuado para mantener estable al MEA, además de permitir la conducción de corriente eléctrica y calor, teóricamente el valor es cercano a uno, en este trabajo se obtuvieron canales de $CR = 1 \pm 0.66 \%$.

En relación a la razón de aspecto AR de los canales, la densidad de potencia eléctrica aumenta cuando este parámetro disminuye, es decir que canales de sección transversal rectangular con canales más anchos que altos benefician el rendimiento de la celda de combustible. Por otra parte, con la selección adecuada del parámetro AR es posible controlar la remoción de agua en la zona del cátodo, lo cual es evidente al analizar la fracción de masa en la interfaz del difusor-catalizador del cátodo; al disminuir el valor del parámetro AR la fracción de masa de agua también disminuye, es decir aumenta aproximadamente en un 40 % la remoción de agua en la zona del cátodo.

El proceso de mecanizado de los canales sobre el sustrato de PMMA utilizado en el presente trabajo, es sencillo y reproducible, además es posible implementarlo en serie, esto permite disminuir costos de manufactura, al fabricarlo en grandes volúmenes. La principal desventaja del sustrato de PMMA, su baja temperatura de reblandecimiento, se supera al metalizar su superficie con técnicas de depósito de baja temperatura, en este trabajo se utiliza el pulverizador catódico, el cual permite mantener inalterada su estructura. Por otra parte, las condiciones óptimas para metalizar el sustrato de PMMA mediante pulverización catódica son: *i*) utilizar una combinación de alta y baja presión de argón, además de *ii*) ajustar la menor separación posible entre los electrodos, y *iii*) aplicar corrientes eléctricas relativamente grandes; la misma tendencia se observa en los distintos metales: cobre, molibdeno y oro.

Respecto a los tratamientos fisico-químicos para mejorar la adherencia de las películas metálicas al sustrato, la mejor opción en cuanto a la facilidad de su implementación es el tratamiento térmico, seguido del tratamiento con plasma de radiofrecuencia, éste último permite mejorar sustancialmente la adherencia, sin embargo se requiere de un sistema especial para generar el plasma.

La caracterización eléctrica permite comprobar la tendencia observada mediante simulación, en que la densidad de potencia eléctrica del prototipo de microcelda de combustible aumenta cuando el parámetro adimensional de diseño AR disminuye; es decir: $p_{(AR=1)} < p_{(AR=0,5)}$; es decir se logra incrementar la densidad de potencia eléctrica de la celda de combustible mediante la selección del parámetro adimensional de diseño AR, sin etapas adicionales al proceso de fabricación convencional de una celda de combustible.

Trabajo futuro

Se propone realizar una pila de combustible para una aplicación específica, considerando que para sustratos dieléctricos, la interconexión entre celdas debe ser de forma lateral. Utilizar diferentes aleaciones de metal en forma de película delgadas obtenidas por la técnica de pulverización catódica, para la conducción superficial de electrones.

Anexo A

Caracterización química y estructural

En esta sección se presenta la caracterización química y estructural los materiales utilizados. Para ello se hizo un estudio de reflexión y dispersión de radiación-X de las diferentes películas delgadas metálicas. La caracterización consistió en realizar un análisis de espectroscopía de dispersión de rayos-X (EDS o EDX) y un análisis de difracción de rayos-X (XRD) de las multi-capas de metal.

A.1. Dispersión de energía de rayos-X: EDX

El análisis de composición química mediante la técnica de EDX consiste en detectar la radiación de ondas electromagnéticas en el espectro de la radiación-X que proviene de la des-excitación de los electrones -secundarios- de la estructura analizada. Los electrones secundarios se generan por el impacto de electrones emitidos de la fuente de electrones de un microscopio de barrido de electrones, SEM, ver *fig. A.1*. Cada material emite radiación-X en líneas de energía específicas a una intensidad que corresponde a su abundancia en el material analizado. Este análisis se realizó con el equipo "SU1510" de la compañía "Hitachi", el cual tiene con un detector de radiación-X. Los resultados de este análisis se muestran en la *fig. A.2*.

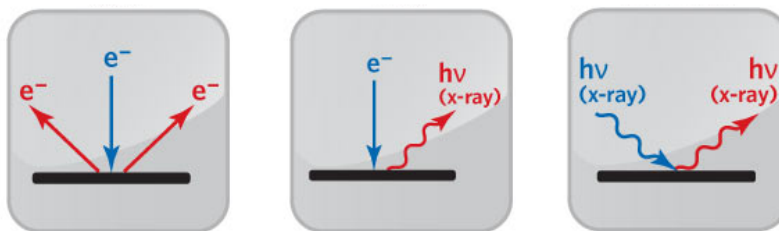


Figura A.1. Representación del principio de funcionamiento de tres técnicas de caracterización: SEM (izquierda); EDX (centro); DRX (derecha).

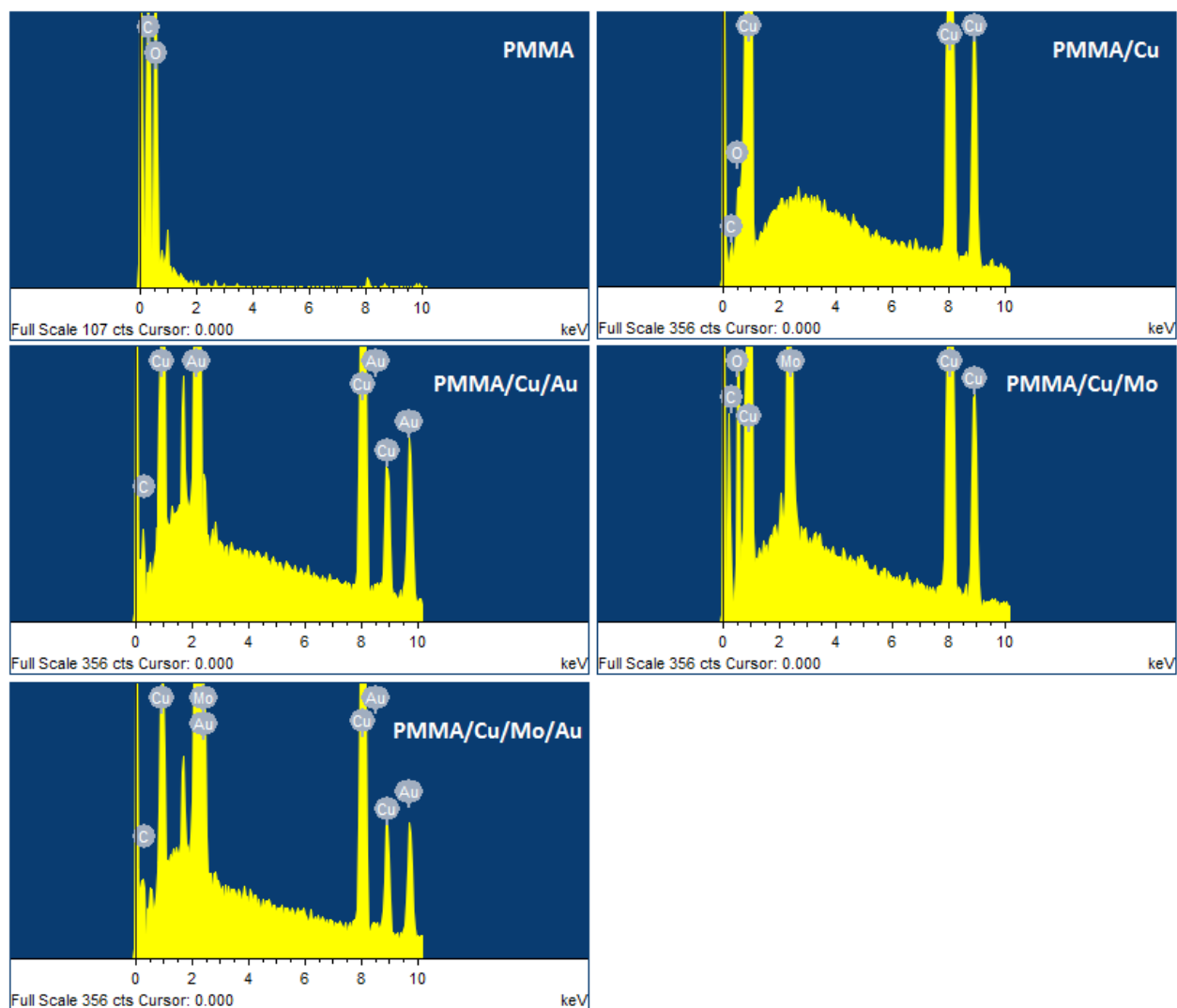


Figura A.2. Análisis de dispersión de energía de rayos-X de diferentes multi-capas metálicas.

A.2. Difracción de rayos-X: DRX

El análisis de difracción de rayos-X sirve para determinar el tipo de estructura atómica y los materiales presentes en una muestra. En esta técnica se hace incidir radiación-X sobre la muestra y se mide la radiación reflejada a diferentes ángulos. La información de la intensidad y de los ángulos a los que se detecta la radiación-X proporciona información acerca del tipo de material, estructura y elementos que contiene una muestra. Este análisis se realizó con el equipo "DMAX 2200" de la compañía *Rigaku*. Se obtuvo un difractograma de radiación-X obtenido mediante la modalidad de "haz rasante", en el intervalo de ángulos de incidencia de 2.5 - 40°. El resultado de este análisis se muestra en la *fig.A.3*.

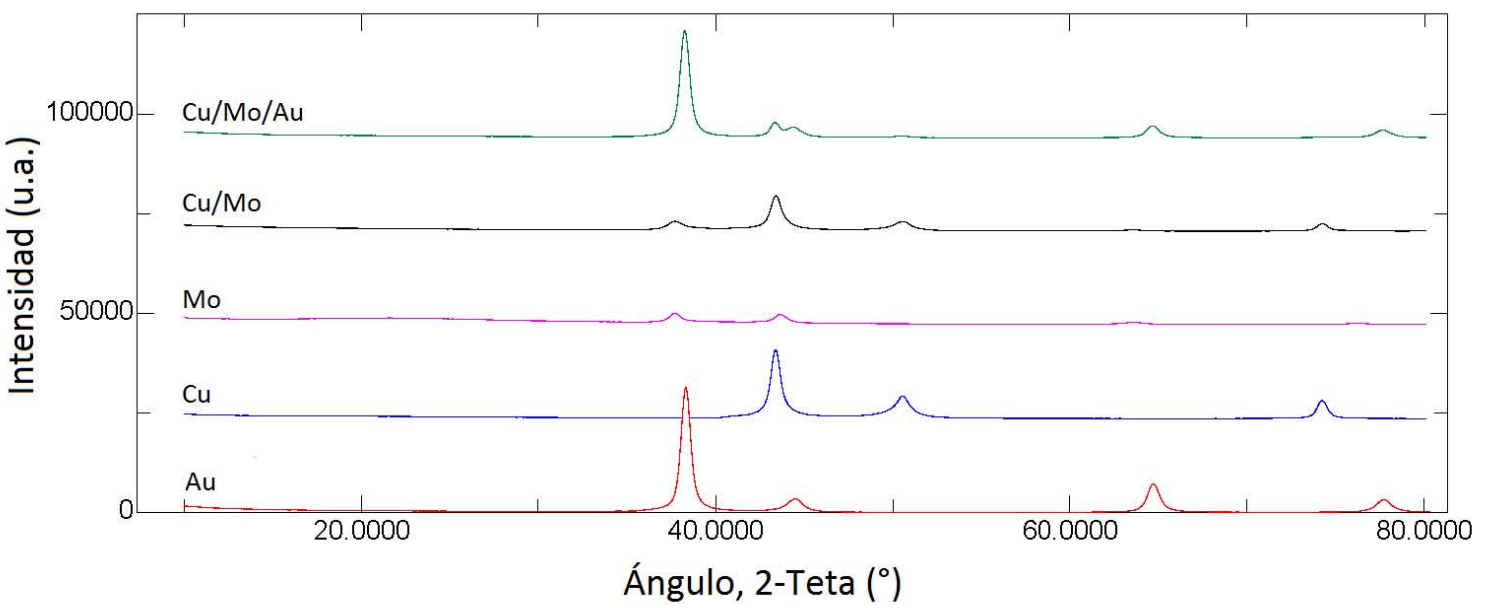


Figura A.3. Intensidad de radiación-X en función del ángulo de reflexión de las diferentes multi-capas metálicas.

Anexo B

Logros

B.1. Publicación de artículos

Fabrication and characterization of a micro-fuel cell made of metallized PM-MA. Journal of Power Sources 242:1-6 (2013).

Una mirada al intrigante al mundo de las celdas de combustible. Periódico "La Unión de Morelos", Lunes 8 de octubre: 36-37 (2012).

Simulación del efecto de la velocidad del viento en la productividad de un destilador de doble caseta. 36 Semana Nacional de Energía Solar - ANES, 1 - 5 de octubre de 2012, Cuernavaca, Mor. [ISBN:978-607-95019-5-2]

B.2. Participación en congresos

III Taller de innovación fotovoltaica y celdas solares - LIFYCS

Depósito de películas delgadas mediante pulverización catódica - sputtering. Presentación oral, 22 - 26 de abril de 2013, Temixco - Morelos, México.

XXI International Material Research Congress

Polymethyl methacrylate polymer electrolyte microfuel for mobile applications.

Presentación oral, 12 - 17 de agosto de 2012, Cancún - Quintana Roo, México.

Programa de Seminarios del Posgrado del CIE

Diseño, simulación y construcción de una celda de combustible para aplicaciones portátiles. Presentación oral, marzo de 2012. Temixco - Morelos, México.

XX International Material Research Congress

Microchannels geometrically improved for high performance micro fuel cells.

Presentación oral, 14 - 19 de agosto 2011, Cancún - Quintana Roo, México.

XIX International Material Research Congress

Development of a low cost micro-fuel cell prototype. Presentación de póster, 15 - 19 de agosto 2010, Cancún - Quintana Roo, México.

Bibliografía

- [1] Macías P. Hernández H., Marcial F. Nuevas energías: una alternativa sustentable para México. Reporte técnico, Instituto de Investigaciones Legislativas del Senado de la República, **2004**.
- [2] Desmond E. W. *Advanced Thermodynamics for Engineers*, capítulo 17. Jhon Wiley & Sons, **1997**.
- [3] Mandil C. Prospects for Hydrogen and Fuel Cells. Reporte técnico, International Energy Agency, **2005**.
- [4] Suddhasatwa B. *Recent Trends in Fuel Cells Science and Technology*, capítulo 6: Micro Fuel Cells, pages 138–154. Springer, **2007**.
- [5] Hooger G. *Fuel cell technology handbook*, capítulo 3: Thermodynamics and Electrochemical Kinetics. CRC Press, **2003**.
- [6] Lide D. *Handbook of chemistry and physics 87th Ed.,.* CRC Press, **2007**.
- [7] Pribyl J. Greenbowe T.J., Burke K.A. *Student's Companion for Chemistry*. John Wiley - Sons, **1996**.
- [8] Sammes N. *Fuel Cell Technology: reaching toward commercialization*. Springer-Verlag, **2006**.
- [9] Gottesfeld S. Springer T.E., Zawodzinski T.A. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. *Journal of The Electrochemical Society*, 138-8:2334–2342, **1991**.
- [10] Hooger G. *Fuel cell technology handbook*, capítulo 4: Fuel Cells Components and Their Impact on Performance. CRC Press, **2003**.
- [11] Rajendran R.G. *MRS Bulletin*, 30:587–589, **2005**.
- [12] Cha S.W. O'Hayre R. Park Y.L. Saito Y. Prinz F.B. Lee S.J., Chang-Chien A. Design and fabrication of a micro fuel cell array with 'flip-flop' interconnection. *Journal of Power Sources*, 112:410–418, **2002**.
- [13] Carlstrom C. M., **2000**.
- [14] Larminie y Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley - Sons, **2003**.
- [15] Joel Moreira Acosta. *Optimización y desarrollo de una celda de combustible del tipo membrana intercambiadora de protones*. Tesis doctoral, CIE - UNAM, 2003.
- [16] Antonia Sandoval González. *Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos nanoestructurados basados en bajo contenido de Pt para aplicaciones en celdas de combustible tipo PEM*. Tesis doctoral, CIE-UNAM, 2012.
- [17] Muller M. Zedda M. Muller C. Heinzl A., Hebling C. Fuel cells for low power applications. *Journal of Power Sources*, 105:250–255, **2002**.
- [18] Spiegel C. *PEM Fuel Cell: Modelling and Simulation Using Matlab*. Academic Press, **2006**.
- [19] Gauthier B. Pichonat T. Recent developments in MEMS-based miniature fuel cells. *Microsystem Technology*, 13:1671–1678, **2007**.
- [20] Gil J.H. Jung C.R. Lee H.R. Kim S.H. Ku B. Oh Y.S. Kundu A., Jang J.H. Micro-fuel cells - Current development and applications. *Journal of Power Sources*, 120:67–78, **2007**.
- [21] Besser E. Shah K., Shin W. A PDMS proton exchange membrane fuel cell by conventional and non-conventional microfabrication techniques. *Sensors and Actuators*, B 97:157–167, **2004**.
- [22] Yamazaki Y. Applications of MEMS technology to micro fuel cells. *Electrochimica Acta*, 50:663–666, **2004**.

- [23] Hotz N. Pouliakos D. Weinmueller C., Tautsching G. A flexible direct methanol micro-fuel cell based on a metalized, photosensistive polymer film. *Journal of Power Sources*, 195:3849–3857, **2010**.
- [24] Okamura D. Susuji T. Sasahara J. Kuriyama N., Kubota T. Design and fabrication of MEMS-based monolithic fuel cells. *Sensors and Actuators, A* 145:354–362, **2008**.
- [25] Jiang Y. Zhang Q. Zhong L., Xiaohong W. A micro-direct methanol fuel cell stack with optimized design and microfabrication. *Sensors and Actuators, A* 143:70–76, **2008**.
- [26] Gad el Hak M. *MEMS Handbook*, capítulo 1: Introduction and Fundamentals. CRC Press, **2006**.
- [27] Beskok A. Karniadakis G. *Micro Flows: Fundamentals and Simulations*. Springer-Verlag, **2002**.
- [28] Fang Y. Liou W. *Microfluid mechanics principles and modeling*. Mc Graw Hill, **2005**.
- [29] Emerson D. Barber R. The influence of Knudsen number on the hydrodynamic development length within parallel plate micro-channels. *Advances in fluid mechancis IV, WIT Press*, **2002**.
- [30] Promislow K. Wtton B. Kenna J., Nguyen T. Computational Fuel Cells Dynamics-II. **2003**.
- [31] Tianhong Z. Hongtan L. CFD Based PEM Fuel Cell Models and Applications. *Nanotech*, 3:463–466, **2003**.
- [32] Reddy G. Lu Y. Investigation of micro-PEM fuel cell using experimental and modeling methods. *Electroquimica Acta*, 54:3952–3959, **2009**.
- [33] Chen K. Um S., Wang C. Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(12):4485–4493, **2000**.
- [34] Wang C. Pasaogullari U. Computational Fluid Dynamic modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells usin Fluent. *Fluent Student Contest Winner Meeting*, **2002**.
- [35] Barton I. Comparison of SIMPLE and PISO type algorithms for transient flows. *International Journal of Numerical Methods*, 26:459–483, **1998**.
- [36] Imran S. Xianguo L. Review of bipolar plates in PEM fuel cells: flow-field designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30:359–371, **2005**.
- [37] Hwang J.M. Lee S.D. Kim H. Lee H. Kim H.S. Seung L.J., Quan N.D. Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *Industrial Engeneering Chemistry*, 12:175–183, **2006**.
- [38] Hwang C. Tsai H. Hsieh S., Kuo J. A novel design and microfabrication for a micro PEMFC. *Microsystem Technology*, 10:121–126, **2004**.
- [39] Feng C. Hsieh S., Yang S. Characterization of the operational parameters of a H₂/air micro PEMFC with different flow fields by impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 162:262–270, **2006**.
- [40] Chu K. Hsieh S. Channel and rib geometric scale effect of flowfield plates on the performance and transient thermal behaviour of a micro-PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 173:222–232, **2007**.
- [41] Pan Y.H. Advanced air-breathing direct methanol fuel cells for portable applications. *Journal of Power Sources*, 161:282–289, **2006**.
- [42] Xia Z. Wiu Z. Chan S.H., Nguyen N.T. Development of a polymeric micro fuel cell containing laser-micromachined flow channels. *Journal of Micromechanical Microengineering*, 15:231–236, **2005**.
- [43] Alanís A. Desarrollo del proceso de fabricación PolyMEMS-INA OE. Tesis de maestría, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, **2008**.
- [44] Maynard H.L. Meyers J.P. Design considerations for miniaturized PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 109:76–88, **2002**.
- [45] Hahn R. Reichl H. Wagner S., Krumbholz S. Influence of structure dimensions on self-breathing micro fuel cells. *Journal of Power Sources*, 190:76–82, **2009**.
- [46] Reddy G. Lu Y. Performance of micro-PEM fuel cells with different flow fields. *Journal of Power Sources*, 195:503–508, **2010**.
- [47] Cha S. *Scaling effects of flow channels in fuel cells*. Tesis doctoral, Stanford University, **2004**.
- [48] Bruus H. *Theoretical Microfluidic*. Oxford University, **2008**.

- [49] Vasiliev L. Kakac S., Pramuanjaroeikij A. *Mini-Micro Fuel Cells: Fundamentals and Applications*. Springer, **2007**.
- [50] Sierra G.J.M. Simulación del fenómeno de transporte de masa en una celda de combustible tipo PEM. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Investigación en Energía, **2007**.
- [51] www.ansys.com. Ansys - Fluent. Reporte técnico, Ansys, **2011**.
- [52] www.comsol.com. Comsol Multiphysics. Reporte técnico, Comsol, **2011**.
- [53] www.software.aeat.com. CFX. Reporte técnico, **2011**.
- [54] www.polymicro.com. Newsletter. Reporte técnico, PolyMicro, **2011**.
- [55] www.leitzmicroscope.com. Optical Orthoplan Microscope. Reporte técnico, Leitz Microscopes, **2011**.
- [56] www.veeco.com. Wyko NT1100 Optical Profiling System. Reporte técnico, Veeco, **2011**.
- [57] www.lumenera.com. Infinity Analyze Software 5.0.3. Reporte técnico, Lumenera Corporation, **2011**.
- [58] www.lpkf.com. ProtoMat C40. Reporte técnico, Laser & Electronics, **2011**.
- [59] Adachi H. Wasa K., Kitabatake M. *Thin Film Material Technology: Sputtering of compound materials*. William Andrew (Springer), **2004**.
- [60] Donald L. Smith. *Thin-Film deposition, principles and applications*. Mc Graw Hill, **1995**.
- [61] Qureshi A. et al. Surface Modification of Polycarbonate by Plasma Treatment. In *23rd National Symposium on Plasma Science & Technology (PLASMA-2008)*, **2010**.
- [62] Bruyn et al. Study of pretreatment methods for vacuum metallization of plastics. *Surface & Coating Technology*, pages 710–715, **2003**.
- [63] www.techstreet.com. Standard test methods for measuring adhesion by tape test. Reporte técnico, ASTM D3359, **2011**.
- [64] Packham D.E. *Handbook of Adhesion*. John Wiley & Sons, **2005**.
- [65] Handara V.A. Huang Z.H. Plasma surface treatment to improve the adhesion strength of metal to polymers. Reporte técnico, SIMTech. Vol. 12, **2011**.
- [66] Sierra G.J.M. *Diseno y simulación de una celda de combustible tipo PEM mediante técnicas de CFD*. Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Investigación en Energía, **2010**.
- [67] www.dupont.com. DuPont Fuel Cells: Nafion NRE-211 & NRE-212. Reporte técnico, Dupont: The Miracles of Science, **2011**.