



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS**

**Diseño y Modelado Matemático de una  
Microcelda de Combustible Líquido**

Tesis que presenta

**Abraham Rafael García Cuevas**

Para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias Aplicadas**

En la opción de

**Control y Sistemas Dinámicos**

**Director (Codirectores) de la Tesis:**

Dra. Ilse Cervantes Camacho  
Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado

San Luis Potosí, S.L.P., Febrero de 2012





## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis **Diseño y Modelado Matemático de una Microcelda de Combustible Líquido** presentada para obtener el Grado de Maestro en Ciencias Aplicadas en la opción Control y Sistemas Dinámicos fue elaborada por **Abraham Rafael García Cuevas** y aprobada el **07 de 02 de 2012** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Matemáticas Aplicadas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

---

Dra. Ilse Cervantes Camacho  
(Directora de la tesis)

---

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado  
(Codirector de la tesis)

---

Dr. Alejandro Ricardo Femat Flores  
(Asesor de la tesis)



**IPICYT**

# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 028 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Aplicadas en la opción de Control y Sistemas Dinámicos está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 8 días del mes de febrero del año 2012, se reunió a las 12:20 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

**Dr. Alejandro Ricardo Femat Flores**

**Presidente**

**IPICYT**

**Dra. Ilse Cervantes Camacho**

**Secretaria**

**IPICYT**

**Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado**

**Sinodal externo**

**CIDETEQ**

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS  
EN LA OPCIÓN DE CONTROL Y SISTEMAS DINÁMICOS**

sustentó el C.

**Abraham Rafael García Cuevas**

sobre la Tesis intitulada:

*Diseño y modelado matemático de una microcelda de combustible líquido.*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dra. Ilse Cervantes Camacho**

**Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado (CIDETEQ)**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 14:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 8 días del mes de febrero de 2012.

**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico





## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en la División de Matemáticas Aplicadas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección de la Dra. Ilse Cervantes Camacho y la codirección del Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 301068 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



(Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.)



A mi hijo  
(mi inspiración)

A mi princesa  
(mi fuerza)

A mis padres  
(mi apoyo)



# Agradecimientos

Primeramente quiero agradecerle a mi hijo Alexander por ser mi inspiración para superarme. Él representa mis ganas de salir adelante, todos mis logros y triunfos son gracias a él...

A mis padres Rafael y Nina por ser mi pilar y respaldo en todo momento, por darme las enseñanzas y valores para defenderme en la vida, por apoyarme incondicionalmente y nunca desampararme sobre todo cuando más lo necesité...

A mi pareja Alejandra por estar a mi lado, por ser mi compañera para siempre, por ayudarme y darme en todo momento lo mejor de sí a pesar de tantos altibajos y austeridades, por ser dueña de mi admiración, cariño y respeto...

A todos mis amigos y seres queridos por haber sufrido conmigo este tiempo de sacrificios y ausencias, por nunca darme la espalda...

A mi asesora de tesis, la Dra. Ilse Cervantes Camacho por tenerme infinita paciencia, por darme la confianza y seguridad necesarias para sacar adelante el proyecto de maestría, y por orientarme siempre de la manera más profesional y humana...

A mi co-asesor de tesis, el Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado y a la Dra. Janet Ledesma García por todas las facilidades que me brindaron desde un principio, por orientarme en la parte multidisciplinaria de mi proyecto de tesis, por abrirme las puertas de los laboratorios del CIDETEQ y de la UAQ...

Al Ing. Andrés Dector y a la Dra. Sandra Gándara por la orientación técnica incondicional para la comprensión de mi proyecto de tesis, por ayudarme durante mis varias estancias en la ciudad de Querétaro, por su profesionalismo y actitud tan servicial...

Al M. en C. Irwin A. Díaz Díaz por el apoyo técnico otorgado, por la colaboración en el artículo de publicación realizado, por haberse mostrado en todo momento solidario con las necesidades que se presentaron a lo largo del proyecto...

A mi sinodal, el Dr. Alejandro Ricardo Femat Flores por sus aportaciones y comentarios...

Al Dr. Juan Gonzalo Barajas Ramírez por el apoyo brindado al permitirme colaborar en el proyecto de investigación de ciencia básica de CONACyT con clave de registro: CB2008-106915-Y.

Al CONACyT por otorgarme la beca para mis estudios de maestría, por brindarme la confianza del buen uso de sus recursos económicos. Sin el soporte financiero que se me brindo no hubiera sido posible culminar gratamente con este proyecto...

Al IPICyT por abrirme las puertas de sus instalaciones y laboratorios desde un principio; por aceptarme como un miembro más de ese excelente equipo que todos forman, porque

ahí fue donde encontré el verdadero sentido de la vida; por permitirme madurar y adquirir mis conocimientos no sólo en el aspecto tecnológico, sino en todas las facetas de la vida. Así mismo agradezco a mis allegados colegas de la maestría porque a su lado aprendí el valor del compañerismo y la amistad.



# Aportaciones

En esta sección se resumen las principales aportaciones de este trabajo de tesis, siendo estas las siguientes:

- ① Análisis numérico por método de elemento finito de una microcelda de combustible líquido
- ② Mejoramiento del diseño típico de microcelda de combustible líquido; dos nuevos y mejores diseños propuestos
- ③ Modelado dinámico entrada-salida del sistema «*microcelda de combustible líquido*» con fines de control
- ④ Producción de un artículo de publicación (ver Apéndice [A](#))



# Índice general

<b>Portada</b>	<b>I</b>
<b>Constancia de aprobación de la tesis</b>	<b>III</b>
<b>Créditos Institucionales</b>	<b>V</b>
<b>Acta de examen</b>	<b>VII</b>
<b>Dedicatorias</b>	<b>IX</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>XI</b>
<b>Aportaciones</b>	<b>XIV</b>
<b>Índice general</b>	<b>XVIII</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>XX</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>XXVI</b>
<b>Acrónimos</b>	<b>XXVIII</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>XXX</b>
<b>Glosario</b>	<b>XXXIII</b>
<b>Resumen</b>	<b>XXXVII</b>
<b>Abstract</b>	<b>XXXIX</b>
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
I. Planteamiento del problema . . . . .	2
II. Motivación . . . . .	2
III. Objetivos . . . . .	4
Objetivo General . . . . .	4
Objetivos Particulares . . . . .	4
IV. Establecimiento de hipótesis . . . . .	5

V. Organización de la tesis . . . . .	6
<b>1. Marco Teórico</b>	<b>7</b>
1.1. ¿Qué es una celda de combustible? . . . . .	7
1.2. Clasificación de celdas de combustible . . . . .	9
1.2.1. Celdas de combustible convencionales . . . . .	9
1.2.2. Bioceldas de combustible . . . . .	10
1.2.3. Microceldas de combustible líquido . . . . .	10
1.3. Funcionamiento de una microcelda de combustible líquido . . . . .	11
1.4. Análisis de elemento finito para el estudio de microceldas de combustible líquido . . . . .	13
<b>2. Diseño de una microcelda de combustible líquido</b>	<b>15</b>
2.1. Fundamentos . . . . .	15
2.1.1. Transporte de momento . . . . .	15
2.1.2. Transporte de calor . . . . .	16
2.1.3. Transporte de masa . . . . .	16
2.2. Modelo hidrodinámico . . . . .	16
2.3. Modelo cinético químico . . . . .	17
2.4. Implementación en el software de análisis de elemento finito . . . . .	21
2.4.1. Preproceso . . . . .	21
2.4.2. Cálculo . . . . .	31
2.5. Conclusiones . . . . .	41
<b>3. Mejora del rendimiento del diseño típico de microcelda de combustible líquido</b>	<b>42</b>
3.1. Variación del ángulo entre los brazos de inyección de los fluidos. . . . .	42
3.1.1. Conclusiones . . . . .	45
3.2. Primer nuevo diseño de MCCL propuesto; diseño cilindro . . . . .	46
3.2.1. Conclusiones . . . . .	52
3.3. Aumento del área de los electrodos . . . . .	52
3.4. Reducción de la distancia entre de los electrodos . . . . .	54
3.4.1. Conclusiones . . . . .	55
3.5. Segundo nuevo diseño de MCCL propuesto; diseño estrella . . . . .	55
3.6. Desplazamiento de la interfaz líquido-líquido . . . . .	61
<b>4. Modelo matemático de bajo orden de una microcelda de combustible líquido con fines de control</b>	<b>65</b>
4.1. Modelado de la densidad de corriente promedio en el cátodo de la microcelda de combustible líquido . . . . .	65
4.2. Modelado del aprovechamiento de combustible en la microcelda de combustible líquido . . . . .	73
4.2.1. Conclusiones . . . . .	75
4.3. Algunas cuestiones acerca de la implementación de la microcelda de combustible líquido. . . . .	76
4.3.1. Acondicionamiento de energía. . . . .	76

4.3.2.	Características de impedancia de la microcelda de combustible líquido.	78
4.3.3.	Efecto del rizo de baja y alta frecuencia en el tiempo de vida de las microceldas de combustible líquido. . . . .	78
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y trabajo futuro</b>	<b>80</b>
5.1.	Conclusiones . . . . .	80
5.2.	Trabajo Futuro . . . . .	81
<b>A.</b>	<b>Artículo de publicación</b>	<b>83</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>92</b>



# Índice de tablas

2.1. Materiales elegidos para conformar la MCCL (diseño segunda generación).	24
2.2. Valores utilizados para el cálculo de la dinámica de la MCCL con fines de adaptación de mallado (diseño segunda generación).	25
2.3. Comparación de las características del primer mallado con respecto al nuevo mallado adaptado (diseño segunda generación).	26
2.4. Comparación de las características del primer mallado con respecto al primer mallado adaptado y el segundo mallado adaptado (diseño segunda generación).	29
2.5. Comparación de las características de los mallados mostrados en la Figura 2.15 (diseño segunda generación).	30
2.6. Comparación de tiempo de cómputo aproximado necesario desde que se inicia el cálculo hasta que la solución converge (diseño segunda generación).	31
2.7. Valores utilizados para el cálculo de la dinámica de la MCCL (diseño primera generación).	36
3.1. Dimensiones del diseño cilindro calculadas para mantener el mismo volumen de los fluidos que en el diseño de primera generación.	48
3.2. Dimensiones del diseño cilindro aumentado diez veces en la magnitud de sus radios.	53
3.3. Dimensiones del diseño cilindro modificado en la magnitud de sus radios para reducir la distancia entre los electrodos.	54
3.4. Máximo número de Reynolds presente en la región de interés de la MCCL para los puntos destacados en la grafica de la Figura 3.20.	63



# Índice de figuras

1.1. Diagrama esquemático del experimento de Sir William Grove (hidrógeno y oxígeno son combinados, y así una corriente eléctrica es producida). . . . .	7
1.2. Diagrama esquemático general de una CC. . . . .	8
1.3. Diagrama esquemático general de una BCC. . . . .	11
1.4. Campo de velocidades de fluidos en régimen turbulento y régimen laminar. . . . .	11
1.5. Diagrama pictórico de una típica MCCL. . . . .	12
1.6. Software de AEF. Muestra de simulación usando el paquete ANSYS. . . . .	14
2.1. Curva de polarización típica de una MCCL. . . . .	19
2.2. Diagrama clásico de energías para una reacción química simple. . . . .	20
2.3. Dimensiones del diseño típico de MCCL usado en el CIDETEQ (segunda generación). . . . .	21
2.4. Geometría del diseño típico de MCCL usado en el CIDETEQ (segunda generación) en el software de AEF. . . . .	22
2.5. Mallado del diseño típico de MCCL usado en el CIDETEQ (segunda generación) en el software de AEF. . . . .	22
2.6. Ejemplo en el caso bidimensional para ilustrar la discretización espacial de una ecuación de transporte escalar usando volumen de control. Los subíndices 0 y 1 indican el número de celda. . . . .	23
2.7. Perfiles de velocidad (en metros sobre segundo <i>m/s</i> ) de los fluidos usando un EDE de primer orden (diseño segunda generación). . . . .	25
2.8. Perfiles de velocidad (en metros sobre segundo <i>m/s</i> ) de los fluidos usando un EDE de segundo orden (diseño segunda generación). . . . .	26
2.9. Identificación de regiones de mayor gradiente de la velocidad de los fluidos (diseño segunda generación). . . . .	26
2.10. Incrustación de nodos en las regiones de mayor gradiente (diseño segunda generación). . . . .	27
2.11. Comparación de (2.11a) el primer mallado con respecto a (2.11b) el nuevo mallado adaptado (diseño segunda generación). . . . .	27
2.12. Comparación de la magnitud de la velocidad de los fluidos en los nodos centrales de la interfaz líquido-líquido usando los mallados de la Figura 2.11. En el eje horizontal se grafica la distancia (en metros <i>m</i> ) desde la salida de la MCCL hasta el principio de la interfaz líquido-líquido. En el eje vertical se grafica la velocidad del fluido (en metros sobre segundo <i>m/s</i> ). Cada punto en la gráfica representa un nodo. . . . .	28

2.13. Comparación de (2.13a) el primer mallado con respecto a (2.13b) el primer mallado adaptado y (2.13c) el segundo mallado adaptado (diseño segunda generación). . . . .	28
2.14. Comparación de la magnitud de la velocidad de los fluidos en los nodos centrales de la interfaz líquido-líquido usando los mallados de la Figura 2.13. En el eje horizontal se grafica la distancia (en metros <i>m</i> ) desde la salida de la MCCL hasta el principio de la interfaz líquido-líquido. En el eje vertical se grafica la velocidad del fluido (en metros sobre segundo <i>m/s</i> ). Cada punto en la gráfica representa un nodo. . . . .	29
2.15. Comparación de (2.15a) el primer mallado no fino, (2.15b) el primer mallado no fino adaptado, (2.15c) el segundo mallado no fino adaptado, (2.15d) el primer mallado fino y (2.15e) el primer mallado fino adaptado (diseño segunda generación). . . . .	30
2.16. Comparación de la magnitud de la velocidad de los fluidos en los nodos centrales de la interfaz líquido-líquido usando los mallados de la Figura 2.15. En el eje horizontal se grafica la distancia (en metros <i>m</i> ) desde la salida de la MCCL hasta el principio de la interfaz líquido-líquido. En el eje vertical se grafica la velocidad del fluido (en metros sobre segundo <i>m/s</i> ). Cada punto en la gráfica representa un nodo. . . . .	31
2.17. Perfiles de velocidad (en metros sobre segundo <i>m/s</i> ) de los fluidos a una profundidad de 0.125 mm. desde la superficie de la MCCL (diseño segunda generación). . . . .	32
2.18. Perfiles de velocidad (en metros sobre segundo <i>m/s</i> ) de los fluidos a una profundidad de 0.125 mm. desde la superficie de la MCCL (diseño segunda generación). . . . .	33
2.19. Perfiles de velocidad (en metros sobre segundo <i>m/s</i> ) de los fluidos a una profundidad de 0.375 mm. desde la superficie de la MCCL (diseño segunda generación). . . . .	33
2.20. Perfiles del número de Reynolds (adimensional) de los fluidos a media profundidad de la MCCL (diseño segunda generación). . . . .	34
2.21. Campo de velocidades (en metros sobre segundo <i>m/s</i> ) a media profundidad en (2.21a) la parte superior y en (2.21b) la parte inferior de la MCCL (diseño segunda generación). . . . .	35
2.22. Dimensiones del diseño típico de MCCL usado en el CIDETEQ (primera generación). . . . .	35
2.23. Perfiles del número de Reynolds (adimensional) de los fluidos a media profundidad de la MCCL (diseño primera generación). . . . .	37
2.24. Perfiles del número de Reynolds (adimensional) de los fluidos a media profundidad de la MCCL en la región de interés (diseño primera generación). . . . .	37
2.25. Perfiles de la concentración de combustible (en kilomoles sobre metro cúbico <i>kmol/m<sup>3</sup></i> ) a lo largo de la MCCL (diseño primera generación). . . . .	38
2.26. Perfiles de la concentración de oxígeno (en kilomoles sobre metro cúbico <i>kmol/m<sup>3</sup></i> ) a lo largo del cátodo (diseño primera generación). . . . .	39
2.27. Perfiles de la densidad de corriente (en miliamperes sobre centímetro cuadrado <i>mA/cm<sup>2</sup></i> ) a lo largo del cátodo (diseño primera generación). . . . .	40

2.28. Perfiles de la temperatura (en kelvin $K$ ) de los fluidos en la MCCL (diseño primera generación). . . . .	40
3.1. Ejemplo de algunos de los ángulos modificados en la MCCL. . . . .	43
3.2. Máximo número de Reynolds presente a lo largo de la MCCL para cada ángulo analizado. . . . .	43
3.3. Comparación del máximo número de Reynolds para cada ángulo analizado. . . . .	44
3.4. Extensión del área de los electrodos en la MCCL (diseño primera generación). . . . .	45
3.5. Primer propuesta de nuevo diseño; <i>diseño cilindro</i> . . . . .	47
3.6. Geometría del diseño cilindro. . . . .	48
3.7. Comparación de los perfiles del número de Reynolds (adimensional) del (3.7a) diseño de primera generación con respecto a (3.7b) el diseño cilindro. . . . .	49
3.8. Comparación de los perfiles de la densidad de corriente (en miliamperes sobre centímetro cuadrado $mA/cm^2$ ) del (3.8a) diseño de primera generación con respecto a (3.8b) el diseño cilindro. . . . .	50
3.9. Comparación de los perfiles de concentración de combustible (en kilomoles sobre metro cúbico $kmol/m^3$ ) en la salida de la MCCL e indicación del porcentaje de aprovechamiento de combustible en (3.9a) el diseño de primera generación y en (3.9b) el diseño cilindro. . . . .	51
3.10. Perfiles de concentración de combustible (en kilomoles sobre metro cúbico $kmol/m^3$ ) (3.10a) a lo largo y (3.10b) en la salida de la MCCL e indicación del porcentaje de aprovechamiento de combustible en el diseño cilindro aumentado diez veces en la magnitud de sus radios. . . . .	53
3.11. Perfiles de concentración de combustible (en kilomoles sobre metro cúbico $kmol/m^3$ ) (3.11a) a lo largo y (3.11b) en la salida de la MCCL e indicación del porcentaje de aprovechamiento de combustible en el diseño cilindro modificado en la magnitud de sus radios para reducir la distancia entre los electrodos. . . . .	55
3.12. Vista desde la parte superior de la MCCL de los perímetros en el (3.12a) diseño cilindro y en el (3.12b) diseño estrella. . . . .	56
3.13. Sobre posición del área de sección transversal de entrada de los fluidos en el diseño cilindro y el diseño estrella. . . . .	57
3.14. Comparación del área de sección transversal de entrada de los fluidos del diseño estrella con respecto al diseño cilindro. . . . .	57
3.15. Dimensiones del perímetro de los prismas que conforman el diseño estrella. . . . .	58
3.16. Comparación de los perfiles del número de Reynolds (adimensional) del (3.16a) diseño cilindro con respecto a (3.16b) el diseño estrella. . . . .	59
3.17. Comparación de los perfiles de la densidad de corriente (en miliamperes sobre centímetro cuadrado $mA/cm^2$ ) del (3.17a) diseño cilindro con respecto a (3.17a) el diseño estrella. . . . .	59
3.18. Comparación de los perfiles de concentración de combustible (en kilomoles sobre metro cúbico $kmol/m^3$ ) en la salida de la MCCL e indicación del porcentaje de aprovechamiento de combustible en (3.18a) el diseño cilindro y en (3.18b) el diseño estrella. . . . .	60

3.19. Perfiles de la concentración de oxígeno (en kilomoles sobre metro cúbico $kmol/m^3$ ) en la entrada y a lo largo del cátodo de la MCCL (diseño estrella).	61
3.20. Gráfica del efecto del desplazamiento de la interfaz líquido-líquido en la densidad de corriente promedio de la MCCL. . . . .	62
3.21. Campo de velocidades coloreado acorde al número de Reynolds (adimensional) de los fluidos usando una velocidad de oxígeno en la entrada de veinte veces la velocidad nominal (diseño cilindro). . . . .	64
4.1. Implementación experimental del diseño típico de MCCL en funcionamiento (Fotografía proporcionada por el Laboratorio de Electroquímica del CIDETEQ).	66
4.2. Comparación de curva de polarización obtenida experimentalmente con respecto a la curva obtenida con el software de AEF. En el eje vertical se grafica la densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL (en miliamperes sobre centímetro cuadrado $mA/cm^2$ ) y en el eje horizontal se grafica el tiempo (en segundos $s$ ). . . . .	67
4.3. Gráfica de $EPFA$ y $V$ (en el eje vertical, ambas magnitudes adimensionales) con respecto al número de polos en la función de transferencia que relaciona la salida $y(t)$ con la entrada $u_1(t)$ . . . . .	69
4.4. Gráfica de $EPFA$ y $V$ (en el eje vertical, ambas magnitudes adimensionales) con respecto al número de polos (eje horizontal) de la función de transferencia que relaciona la salida $y(t)$ con la entrada $u_2(t)$ . . . . .	70
4.5. Gráfica de la salida al ser sometido el sistema a una perturbación de tipo escalón en la velocidad de entrada del oxígeno. En el eje vertical se grafica la densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL (en miliamperes sobre centímetro cuadrado $mA/cm^2$ ) y en el eje horizontal se grafica el tiempo (en segundos $s$ ). . . . .	71
4.6. Gráfica de la salida al ser sometido el sistema a una perturbación de tipo escalón en la velocidad de entrada del combustible. En el eje vertical se grafica la densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL (en miliamperes sobre centímetro cuadrado $mA/cm^2$ ) y en el eje horizontal se grafica el tiempo (en segundos $s$ ). . . . .	71
4.7. Gráfica en función del tiempo (en segundos $s$ ) (4.7a) la velocidad del oxígeno en la entrada de la MCCL (en metros sobre segundo $m/s$ ); (4.7b) la velocidad del combustible en la entrada de la MCCL (en metros sobre segundo $m/s$ ) y (4.7c) la densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL (en miliamperes sobre centímetro cuadrado $mA/cm^2$ ). . . . .	72
4.8. Comparación de la densidad de corriente promedio (en miliamperes sobre centímetro cuadrado $mA/cm^2$ ) en función del tiempo (en segundos $s$ ) al aplicar la secuencia de entrada de las gráficas de las Figuras 4.7a y 4.7b. . .	73
4.9. Gráfica de la salida al ser sometido el sistema a una perturbación de tipo escalón en la velocidad de entrada del oxígeno. En el eje vertical se grafica el aprovechamiento de combustible en la MCCL (en porcentaje %) y en el eje horizontal se grafica el tiempo (en segundos $s$ ). . . . .	75

4.10. Gráfica de la salida al ser sometido el sistema a una perturbación de tipo escalón en la velocidad de entrada del combustible. En el eje vertical se grafica el aprovechamiento de combustible en la MCCL (en porcentaje %) y en el eje horizontal se grafica el tiempo (en segundos <i>s</i> ). . . . .	75
4.11. Curva de polarización obtenida experimentalmente de una MCCL de ácido fórmico como combustible. Datos proporcionados por el CIDETEQ [31]. . .	77
4.12. Diagrama esquemático del acondicionamiento de energía de una MCCL. . .	77
4.13. Modelo simple de impedancia de la MCCL. . . . .	78



# Acrónimos

<b>AEF</b>	Análisis de Elemento Finito
<b>BCC</b>	Bio-Celda de Combustible
<b>CC</b>	Celda de Combustible
<b>CCA</b>	Celda de Combustible Alcalina
<b>CCAF</b>	Celda de Combustible de Ácido Fosfórico
<b>CCCF</b>	Celda de Combustible de Carbonato Fundido
<b>CCMD</b>	Celda de Combustible de Metanol Directo
<b>CCMIP</b>	Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico
<b>CCOS</b>	Celda de Combustible de Óxido Sólido
<b>DAC</b>	Diseño Asistido por Computadora
<b>EDE</b>	Esquema de Discretización Espacial
<b>EPFA</b>	Error de Predicción Final de Akaike
<b>FEM</b>	Fuerza Electro-Motriz
<b>MCCL</b>	Micro-Celda de Combustible Líquido
<b>MEF</b>	Método de Elemento Finito
<b>MIP</b>	Membrana de Intercambio Protónico
<b>SMEM</b>	Sistemas Micro-Electro-Macánicos
<b>TBVC</b>	Técnicas Basadas en Volumen de Control



# Nomenclatura

$Re$	número de Reynolds
$\rho$	densidad del fluido
$v$	velocidad del fluido
$L$	diámetro o longitud característica del conducto donde transita el fluido
$\mu$	viscosidad dinámica del fluido
$p$	presión
$t$	tiempo
$Fv$	otras fuerzas por unidad de volumen
$D$	constante de difusión del fluido
$C$	concentración local de los reactantes
$i$	densidad de corriente
$a$	área específica del electrodo por unidad de volumen
$\delta$	espesor de la capa catalítica
$i_0$	densidad de corriente de intercambio
$C_{ref}$	concentración de entrada de los reactantes
$\beta$	orden de la reacción
$\alpha$	coeficiente de transferencia de carga
$n_e$	número de electrones transferidos por cada molécula de reactante
$F$	constante de Faraday
$R$	constante universal de los gases
$T$	temperatura de operación
$E$	potencial eléctrico
$E_{rev}$	potencial reversible
$I$	corriente total extraída de la MCCL
$i_{av}$	densidad de corriente promedio en el electrodo donde se da la reacción limitante
$A$	área del electrodo donde se da la reacción limitante
$\Delta G$	diferencia entre la energía libre de Gibbs de formación de productos y reactantes
$c$	centroide de una celda del mallado
$f$	centroide de una cara del mallado
$\vec{r}$	vector de desplazamiento desde $c$ hacia $f$
$\Phi$	variable escalar calculada en $c$
$\Phi_f$	variable escalar calculada en $f$
$\Phi_{f,1}$	valor de $\Phi_f$ calculado usando un EDE de primer orden
$\Phi_{f,2}$	valor de $\Phi_f$ calculado usando un EDE de segundo orden
$\Phi_{f,3}$	valor de $\Phi_f$ calculado usando un EDE de tercer orden
$\Phi_{f,dc}$	término usado para el cálculo de $\Phi_{f,3}$

$y_1$  densidad de corriente promedio en el cátodo  
 $y_2$  aprovechamiento de combustible  
 $u_1$  velocidad de oxígeno en la entrada de la MCCL  
 $u_2$  velocidad de combustible en la entrada de la MCCL  
 $q$  operador retardo



# Glosario

## **Cálculo variacional**

Parte de las matemáticas que estudia los métodos que permiten hallar los valores máximos y mínimos de las funcionales.

## **Campo de velocidades**

Un campo de velocidades está constituido por una distribución continua de una magnitud vectorial definida mediante una función continua de coordenadas espacio-temporales. Cuando se describe el campo de velocidad lo que se describe es el valor de la velocidad para la partícula que ocupa un determinado sitio en el espacio, en un instante dado.

## **Capilaridad**

Propiedad de los líquidos que depende de su tensión superficial y su fuerza intermolecular. Esta propiedad le confiere al líquido la capacidad de subir o bajar por un tubo capilar. Un ejemplo es el ascenso del agua por capilaridad dentro de las plantas para que éstas no gasten energía en vencer la fuerza de gravedad.

## **Catálisis enzimática**

Mecanismos de catálisis por los cuales las proteínas o ácidos nucleicos con actividad enzimática pueden favorecer la reacción de ciertos sustratos y su conversión en productos. Este hecho está subordinado a las leyes de la *catálisis química* convencional: es decir, la existencia de un enzima no permite la aparición de nuevas reacciones, ni va en contra de la termodinámica del proceso; simplemente, acelera su velocidad favoreciendo una ruta de menor costo energético incluyendo en la dinámica de la reacción un estado intermediario de alta energía de modo que el número de moléculas activas, capaces de crear y destruir nuevos enlaces, aumente.

## **Centroide**

En geometría, el centroide o baricentro de un objeto perteneciente a un espacio  $n$ -dimensional es la intersección de todos los hiperplanos que dividen al objeto en dos partes de igual  $n$ -volumen con respecto al hiperplano.

## **Ciclo de Carnot**

Se produce cuando una máquina trabaja absorbiendo una cantidad de calor de la fuente de alta temperatura y cede otra cantidad de calor a la de baja temperatura produciendo un trabajo sobre el exterior. Una máquina térmica que realiza este ciclo se denomina *máquina de Carnot*.

## **Cogeneración**

Procedimiento mediante el cual se obtiene simultáneamente energía eléctrica y energía térmica útil (vapor, agua caliente sanitaria, por ejemplo). Si además se produce frío (hielo, agua fría, aire frío, por ejemplo) se llama *trigeneración*. La ventaja de la cogeneración es su mayor eficiencia energética ya que se aprovecha tanto el calor como la energía mecánica o eléctrica de un único proceso.

## **Condición de frontera**

En el campo de las ecuaciones diferenciales, la condición de frontera o contorno en una ecuación diferencial ordinaria (o una en derivadas parciales) es el conjunto de valores de la solución que necesita la frontera del dominio. La cuestión de hallar las soluciones a esas ecuaciones con esta condición se le conoce como *problema de valor de frontera*.

## **Criterio de Akaike**

También conocido como criterio de información de Akaike, es una medida de cuán bien se ajusta un modelo estadístico. Fue desarrollado por Hirotugu Akaike bajo el nombre de “un criterio de información” y fue publicado por primera vez por Akaike en 1974 [1]. Este criterio se basa en el concepto de *entropía de la información* para dar una medida relativa de la pérdida de información cuando un modelo dado es utilizado para describir la realidad.

## **Energía libre de Gibbs**

La energía libre de Gibbs (o entalpía libre) es un potencial termodinámico, es decir, una función de estado extensiva con unidades de energía, que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química (a presión y temperatura constantes).

## **Forma débil**

La formulación débil (o formulación variacional) de un problema definido mediante ecuaciones diferenciales es una forma alternativa en que dichas ecuaciones se escriben en forma integral, dando lugar a ecuaciones tratables mediante los métodos del álgebra lineal sobre un espacio vectorial de dimensión infinita o espacio funcional.

## **Método de Ritz**

Método que consiste en que, al hallar el extremo de una funcional, se consideran en lugar de las funciones admisibles sólo las funciones que se pueden representar como combinaciones lineales de las funciones admisibles.

## **Principio de los trabajos virtuales**

Método utilizado en resistencia de materiales para el cálculo de desplazamientos reales en estructuras isostáticas e hiperestáticas, y para el cálculo de las incógnitas que no podemos abordar con el equilibrio en las estructuras hiperestáticas. El principio de los trabajos virtuales puede derivarse del principio de d’Alembert, que a su vez puede obtenerse de la mecánica newtoniana o más generalmente del principio de mínima acción.

**Proceso isotérmico**

Se denomina proceso isotérmico (o proceso isoterma) al proceso en que la temperatura permanece constante.

**Reacción exotérmica**

Cualquier reacción química que desprende energía, es decir con una variación negativa de entalpía. Se da principalmente en las reacciones de oxidación. Cuando ésta es intensa puede dar lugar al fuego.

**Transporte de calor**

Transferencia de energía entre diferentes cuerpos o diferentes zonas de un mismo cuerpo que se encuentran a distintas temperaturas.

**Transporte de masa**

Cambio en la composición de soluciones y mezclas generalmente mediante reacciones químicas.

**Transporte de momento**

Cantidad de impulso que se da de una partícula a otra partícula.

**Tubo de Venturi**

Conducto cerrado donde el fluido en movimiento que se encuentra dentro de él disminuye su presión al aumentar la velocidad después de pasar por una zona de sección menor. Si en este punto del conducto se introduce el extremo de otro conducto, se produce una aspiración del fluido contenido en este segundo conducto. Este efecto es llamado *efecto Venturi*.



# Resumen

Las microceldas de combustible líquido aprovechan la naturaleza del flujo laminar para mantener separados a los reactantes, análogamente a como lo hace la membrana de intercambio protónico en una celda de combustible de hidrógeno convencional. El no uso de dicha membrana hace que las microceldas de combustible líquido sean dispositivos muy atractivos para la generación de energía limpia debido principalmente a su bajo costo y su rápida cinética electroquímica. Sin embargo, debido a su relativa recién invención, las microceldas de combustible líquido aún se encuentran en la etapa experimental.

En el presente trabajo de tesis se estudia el comportamiento y operación de una microcelda de combustible líquido utilizando análisis de elemento finito. Se evalúa el rendimiento de la microcelda al modificar distintas variables del sistema como lo son: **i)** el ángulo entre los brazos de inyección de los fluidos, **ii)** la distancia entre los electrodos, **iii)** el área de las superficies catalíticas, **iv)** el área de contacto entre los reactantes, **v)** el desplazamiento de la interfaz líquido-líquido.

Con base en el análisis de la forma en cómo afectan dichas variables en el rendimiento de la microcelda se hace una propuesta de dos nuevos y mejores diseños. Se realiza una comparativa de las capacidades de entrega de energía y aprovechamiento de combustible del diseño típico de microcelda con respecto a los nuevos diseños propuestos.

Finalmente, se propone un modelo dinámico de estructura «ARX sin retardos» que describe la dinámica de la microcelda de combustible líquido con fines de control. Particularmente se realizó un modelado entrada-salida del sistema, considerando como salida la «densidad de corriente promedio en el cátodo» y el «aprovechamiento de combustible». Como entradas del sistema fueron consideradas la «velocidad de entrada del combustible» y la «velocidad de entrada del oxígeno».

**Palabras Clave:** Celdas de combustible, microfluidos, modelo dinámico.



# Abstract

The microfluidic fuel cells (MFC) take advantage of the nature of the laminar flow to keep two reactant flows separated, analogously as the proton exchange membrane does in the conventional hydrogen fuel cells. Since MFC do not use membrane these cells results very attractive to generate clean energy at low cost and with fast electrochemical kinetics. However, due to its relative new invention, the microfluidic fuel cells are yet in its experimental stage.

In this work, behavior and operation of a microfluidic fuel cell are studied using finite element analysis. The performance of the microfluidic fuel cell is evaluated when several critical system variables are modified. Those variables are: **i)** the angle between the injection arms of the fluids, **ii)** the distance between the electrodes, **iii)** the catalytic surfaces areas, **iv)** the contact area between the reactants, **v)** the liquid-liquid interface displacement.

After understanding how those variables affect the microfluidic fuel cell performance, two new and better designs are proposed. A comparison between the different design is performed using variables as energy delivery and fuel use. Finally, a dynamic model is proposed using an «ARX without delays» strategy. Particularly two input-output models are proposed, using as output the «cathode average current density» and the «fuel use» and as inputs the «fuel inlet velocity» and the «oxygen inlet velocity». This thesis is a very first attempt to describe the dynamic behavior of a MFC that can be used for control purposes.

**Keywords:** Fuel cells, microfluidic, dynamic model.



# Introducción

Hasta ahora han sido realizadas ya muchas investigaciones mundiales en la búsqueda de tecnologías alternativas de generación de energía eléctrica. Esto ha dado como resultado mejoras y aportaciones tecnológicas, de las cuales, una de las principales es una tecnología que promete ser clave en los próximos años: las celdas de combustible.

Las celdas de combustible (CC's, en inglés *Fuel Cell*) son dispositivos que convierten directamente la energía química a energía eléctrica. Consisten de un medio electrolito intercalado entre dos electrodos los cuales son llamados *ánodo* y *cátodo*. El combustible es enviado al lado del ánodo y el oxidante es enviado al lado del cátodo. Los iones generados como resultado de reacciones de oxidación y reducción son transportados desde un electrodo hacia el otro electrodo a través del electrolito iónicamente conductor. Los electrones generados en el ánodo toman el circuito externo hacia el cátodo, y así la electricidad es generada. El combustible y el oxidante no se mezclan entre sí en ningún punto de la CC y no hay combustión real como ocurre en las máquinas de combustión. Las CC's, a diferencia de las plantas térmicas convencionales, no operan sobre un ciclo térmico, y como tal no están limitadas por el [ciclo de Carnot](#).

Además de la gran cantidad de aplicaciones de potencia, las CC's han sido consideradas como fuente de energía para dispositivos portátiles. Recientemente se hizo una comparación entre las densidades de energía de una típica CC y una batería de iones de Litio. Los resultados de dicho estudio mostraron que las CC's tienen una mayor densidad de energía y por lo tanto una gran posibilidad de ser utilizados en dispositivos portátiles [2].

Diversos tipos de CC's están actualmente en desarrollo, con una variedad de aplicaciones que se extienden desde fuentes miniaturas de poder de largo plazo hasta plantas eléctricas [3]. Con la comercialización limitada de una escala reducida de unidades estacionarias, la mayor parte de estas CC's todavía no han ido más allá de la etapa experimental [4].

Las microceldas de combustible líquido (MCCL's, en inglés *Microfluidic Fuel Cell*) son una rama de la investigación de la generación de energía limpia, estos dispositivos aprovechan la naturaleza del flujo laminar para mantener separadas las corrientes de combustible y comburente que se introducen en la celda. Esta separación es importante para confinar las reacciones de oxidación y reducción a los electrodos adecuados. El funcionamiento de la celda depende del régimen laminar: si los flujos se cruzan en el interior se presenta un *corto circuito químico* en el cual la eficiencia de la celda se ve afectada cambiando su polaridad o simplemente deja de funcionar como reactor electroquímico [5].

En la actualidad, se cuenta con una gran cantidad de herramientas computacionales para el análisis de este tipo de dispositivos. Estas herramientas son utilizadas para observar el comportamiento de un dispositivo electroquímico (como lo puede ser una MCCL) sin necesidad de la construcción del mismo. Un ejemplo son los paquetes de software de análisis de ele-

mento finito (AEF, en inglés *Finite Element Analysis*) muy usados en ingeniería. Éstos usan una técnica numérica llamada método del elemento finito (MEF, en inglés *Finite Element Method*). El desarrollo de elementos finitos en estructuras usualmente se basa en análisis energéticos como el [principio de los trabajos virtuales](#).

El MEF es un método numérico general para la aproximación de soluciones de ecuaciones diferenciales parciales. El MEF está pensado para ser usado en computadoras y permite resolver ecuaciones diferenciales asociadas a un problema físico sobre geometrías complicadas. El MEF se usa en el diseño y mejora de productos y aplicaciones industriales, así como en la simulación de sistemas físicos, químicos y biológicos complejos. La variedad de problemas a los que puede aplicarse ha crecido enormemente, siendo el requisito básico que las ecuaciones constitutivas y ecuaciones de evolución temporal del problema a considerar sean conocidas de antemano [6].

## I. Planteamiento del problema

A la fecha, las MCCL's han sido casi nualmente estudiadas desde un perfil que no sea el químico, dando como resultado diseños y mejoras que se centran en la caracterización de catalizadores, deposición de materiales, etc. En la literatura, recientemente se encuentran los primeros resultados sobre mejoras en el rendimiento del diseño típico de MCCL's; dentro de éstos resalta que:

- ☞ En una MCCL de un par de centímetros de largo con fluidos que no rebasen 10 como número de Reynolds, el uso de combustible medido a la salida de ésta apenas sobrepasa el 20 % del total de combustible que entra [7] [8].

El resultado anterior revela que el aprovechamiento que se le da al combustible en este tipo de celdas es aún muy bajo. Esta razón originó dirigir esta investigación hacia el desarrollo de mejoras en los diseños de MCCL's a fin de lograr un mejor uso del combustible y un mejor rendimiento de la MCCL.

El trabajo de investigación presentado en esta tesis se titula: “Diseño y modelado matemático de una microcelda de combustible líquido”.

## II. Motivación

La sociedad contemporánea disfruta al momento de energía relativamente barata para los medios de transporte, pero el fin de la era de los combustibles fósiles está a punto de finalizar. De ahí la necesidad de desarrollar nuevas fuentes de energía para el transporte y los dispositivos móviles.

El verdadero interés en CC's como un generador práctico vino hacia comienzos de los años sesenta de nuestro siglo, cuando el programa espacial de los Estados Unidos eligió las CC's para proporcionar electricidad y agua a las naves espaciales *Gemini* y *Apollo* [9]. Hoy en día, la aplicación espacial ya no es la única de tipo práctico, puesto que las CC's están atravesando por un gran momento al haber alcanzado una etapa tecnológica que les permite estar en posición de competir cada día más con las tecnologías convencionales de generación

eléctrica, ofreciendo enormes ventajas sobre ellas. Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (CCMIP's, en inglés *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) se perfilan como una de las opciones más viables, sin embargo, sus costos aún son muy elevados.

En 2002, las CC's típicas tenían un costo debido al catalizador de 850 € (aprox. 1000 USD) por kilowatt de energía eléctrica útil. Para antes del 2007, se redujo a unos 25 € (aprox. 30 USD) por kilowatt. La empresa Ballard ha conseguido, gracias a un catalizador mejorado con seda de carbono (*carbon silk*), una reducción del 30 % (de 1 mg/cm<sup>2</sup> a 0.7 mg/cm<sup>2</sup>) de la cantidad de platino utilizada en una celda sin una reducción en rendimiento.

Los costos del montaje del electrodo de la membrana intercambiadora de protones (MIP, en inglés *Proton Exchange Membrane*) varían según el fabricante. Así, la MIP de Nafion de aprox. 400 €/m<sup>2</sup> utilizada por Toyota y 3M está siendo substituida por la membrana de la ITM Power, con un precio alrededor de 4 €/m<sup>2</sup> (2004). Esta membrana nueva es un hidrocarburo-polímero [10].

Actualmente, en las CCMIP's, la MIP representa entre el 60 y el 80 % del costo total. Las MCCL's representan un desarrollo potencialmente revolucionario. El uso de combustibles líquidos en lugar de combustibles gaseosos permite la no utilización de dicha membrana, reflejando así un ahorro considerable en el costo de la celda. Además, existen otras ventajas que ofrecen las MCCL's en comparación con las CC's convencionales:

#### **Baja peligrosidad.**

La mayoría de los materiales usados como combustibles en las MCCL's son poco o nulamente volátiles a comparación de los gases como el hidrógeno (H) que es un material altamente explosivo [11].

#### **Cinética electroquímica.**

La velocidad de reacción es más rápida que en las CC's de hidrógeno. Una cinética electroquímica lenta conlleva a tener corrientes y potencias pequeñas [11].

#### **Disposición del material.**

En general, los materiales usados en las MCCL's (por ejemplo: ácido fórmico, glucosa) son considerablemente más accesibles que la mayoría de los gases. En particular, a pesar de que el hidrógeno es el elemento más abundante del universo, se le encuentra ligado a otros elementos formando compuestos (hidrocarburos, agua, etc.), lo que hace necesario una gran cantidad de energía para extraerlo, a través de un proceso que muchas veces involucra la producción de gases contaminantes (como el CO<sub>2</sub>), lo cual no soluciona el problema relacionado con la contaminación ambiental [11].

#### **Estructura pequeña.**

Las MCCL's permiten una mayor densidad de energía total y por ende una tolerancia alta de costo en el mercado para la electrónica portátil. Las CC's convencionales tienen una gran desventaja como proveedores de energía portátil debido a que el almacenaje de combustible tiende a ser demasiado grande [11].

#### **No necesitan humidificación.**

Un prerrequisito para la adecuada operación de una CCMIP es la correcta humidifi-

cación de la membrana. Las membranas de polímero conducen protones de hidrógeno sólo si contienen cierta cantidad de agua [12].

También existen tecnologías de celdas basadas en sistemas biológicos mejor conocidas como bioceldas de combustible (BCC's, en inglés *Biological Fuel Cell*), éstas tienen una baja potencia y poca estabilidad asociada al corto periodo de vida de los componentes biológicos [3].

La presente investigación de carácter interdisciplinario se centró en observar, analizar y comprender, desde un enfoque matemático, los diferentes fenómenos físicos y químicos presentes en las MCCL's. Esto permitirá realizar un diseño mejorado en cuanto a la operación y rendimiento. Además, al contar con un modelo que describa la dinámica del sistema «MCCL» se podrá trabajar en él usando el gran acervo de herramientas de teoría de control que existe hasta el momento para determinar criterios de controlabilidad, observabilidad, estabilizabilidad, etc.

### III. Objetivos

#### Objetivo General

Modelar matemáticamente el comportamiento dinámico de una MCCL y proponer nuevos diseños para mejorar su rendimiento.

#### Objetivos Particulares

① **Realizar el análisis numérico de la MCCL por medio del MEF.**

Elegir los materiales y fluidos que conformarán la MCCL tales como combustible, comburente, solución electrolítica y catalizadores. Simular en un software de AEF el diseño típico de MCCL.

② **Analizar la operación y rendimiento de la MCCL.**

Entender el comportamiento dinámico de los fenómenos de transporte de momento, calor, y masa. Investigar el efecto que tienen las diferentes variables del sistema en el desempeño de la MCCL y determinar cuáles efectos son los más significativos. Las variables del sistema que se consideraron modificar son: ángulo entre los brazos de inyección de los fluidos, distancia entre los electrodos, área de contacto entre los reactantes, área de contacto de los electrodos y desplazamiento de la interfaz líquido-líquido.

③ **Mejorar el diseño típico de MCCL.**

Proponer al menos un nuevo y mejor diseño con base en los resultados del objetivo ②.

④ **Modelar el comportamiento dinámico de la MCCL usando descripciones entrada-salida.**

Definir las entradas y salidas del sistema «MCCL». Hacer simulaciones del (los) nuevo(s) diseño(s) de MCCL propuesto(s) en el objetivo ③. Obtener gráficas y

datos de la salida del sistema al ser sometido a diferentes entradas. Proponer un modelo dinámico lineal de bajo orden que describa la dinámica del sistema para fines de control. Analizar las diferencias entre los resultados simulados y los datos obtenidos con el modelo dinámico propuesto. Determinar la adecuación del modelo.

## IV. Establecimiento de hipótesis

En los últimos años se han logrado tener varios resultados importantes acerca del comportamiento y rendimiento de las MCCL's. Dentro de éstos resaltan los siguientes:

- ☞ Para tener un mayor aprovechamiento del combustible a lo largo de la MCCL se puede apelar a lo siguiente:
  - Al adelgazar la región de agotamiento se disminuye la resistencia que ésta opone al paso del combustible hacia la superficie activa del ánodo [13]
- ☞ Para propiciar la reacción de las especies se puede recurrir a diferentes factores:
  - Al adelgazar la región de mezcla en la interfaz líquido-líquido se logra una mejor separación de los reactantes y por consiguiente una mayor disposición de las especies a reaccionar [13]
  - Al tener un número de Reynolds bajo en los flujos se facilita el transporte iónico dentro de las corrientes de los reactantes [4]
  - Al modificar la disposición de los electrodos de modo que se encuentren suficientemente alejados de la interface líquido-líquido se evita el corto circuito químico [14]
  - Al incrementar el área de superficie activa de los electrodos se incrementa la probabilidad de que una molécula tenga suficiente energía para superar la energía de activación [15]
  - Al mitigar el problema de transporte de masa, lo cual a su vez se puede lograr de diversas formas:
    - Al aumentar las concentraciones de los reactantes [16]
    - Al aumentar las velocidades de los flujos [16]
    - Al reducir la distancia entre los electrodos [16]
    - Al elegir especies reactivas de mayor difusividad [4]

Con base en los resultados anteriores se sustentan nuestras siguientes hipótesis como sigue:

Una vez que se comprenda la dinámica de operación y rendimiento del diseño típico de MCCL, se podrá:

1. Establecer cuál es el número de Reynolds ideal para operar una MCCL y facilitar el transporte iónico.
2. Establecer cuál es la velocidad de alimentación de los fluidos ideal para asegurar el transporte de iónico a lo largo de la celda y aumentar su densidad de corriente.
3. Proponer nuevos diseños donde se incremente el área de superficie activa de los electrodos y simultáneamente se disminuya la distancia entre ellos.
4. Proponer una diferente y mejor disposición (colocación) de los electrodos para mejorar el diseño típico de MCCL principalmente en dos aspectos importantes:
  - ① Incrementar el aprovechamiento de combustible en la MCCL
  - ② Aumentar la cantidad de energía total extraída de la MCCL
5. Proponer un modelo matemático con fines de control que describa adecuadamente la dinámica de la celda.

## V. Organización de la tesis

La presente tesis está estructurada en 5 capítulos. En el Capítulo 1 se da una introducción enfocada a la definición, antecedentes y clasificación de las CC's; también se aborda la definición del análisis numérico por el MEF. Posteriormente, en el Capítulo 2 se realiza una revisión y descripción de los modelos que describen los fenómenos físicos y químicos presentes en la MCCL, así como su implementación en el software de AEF. En el Capítulo 3 se hace un análisis del comportamiento de la MCCL al proponer nuevos diseños y modificación en los parámetros para mejorar el rendimiento de la MCCL. Además de la implementación de estas modificaciones en el software de AEF. En el Capítulo 4 se describe el modelo dinámico propuesto para describir la dinámica de la MCCL y su evaluación al compararlo con los datos de las simulaciones. Por último, en el Capítulo 5 se presentan las conclusiones del trabajo realizado y un resumen del posible trabajo a futuro como continuación de los problemas abordados en esta tesis.

# Capítulo 1

## Marco Teórico

### 1.1. ¿Qué es una celda de combustible?

El concepto de CC fue propuesto por el científico Alemán Christian Friedrich Schönbein en 1838 y publicado en la edición de Enero de 1839 de la revista "Philosophical Magazine"[17]. Basado en este trabajo, el primer prototipo de CC fue desarrollado por el científico Galés Sir William Robert Grove usando el experimento mostrado en la Figura 1.1.

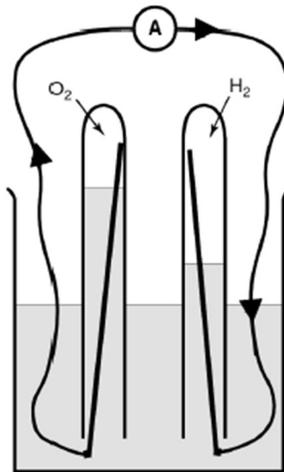


Figura 1.1: Diagrama esquemático del experimento de Sir William Grove (hidrógeno y oxígeno son combinados, y así una corriente eléctrica es producida).

Una CC es un dispositivo electroquímico cuyo concepto es similar al de una batería. Consiste en la producción de electricidad mediante el uso de químicos, que usualmente son hidrógeno y oxígeno, donde el hidrógeno actúa como elemento combustible, y el oxígeno actúa como comburente. También pueden ser usados otros tipos de combustibles que contengan hidrógeno en su molécula tales como el gas metano, metanol, etanol, gasolina o diesel entre otros.

Debido a que la generación de energía eléctrica es directa, la eficiencia que alcanza una CC puede ser muy elevada. Además, al no tener partes en movimiento son muy silenciosas.

Sumado a todo esto, hay que agregar que la CC no usa la combustión como mecanismo de generación de energía, lo que la hace prácticamente libre de contaminación.

Las CC's individuales pueden combinarse para producir potenciales más altos. Pueden ser fabricadas de distintos tamaños y para distintas aplicaciones que van desde su uso en telefonía celular, hasta el uso de éstas para impulsar automóviles.

El funcionamiento de una CC consiste básicamente en la oxidación del hidrógeno en agua, generando energía eléctrica y calor directamente sin pasar por generadores u otros artefactos.

Toda CC está compuesta por un ánodo, un cátodo y un medio electrolito (Figura 1.2). Sin embargo, a pesar de que la oxidación del hidrógeno es igual para todos los tipos de CC's, los materiales usados en éstas son muy variados.

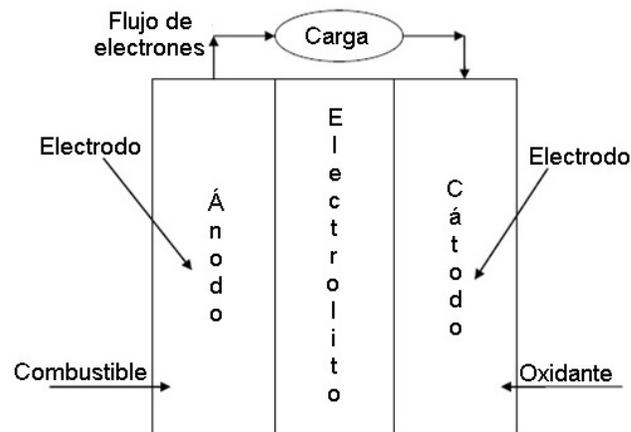


Figura 1.2: Diagrama esquemático general de una CC.

La reacción producida da lugar a la formación de electricidad, calor y agua. Esto se logra alimentando el hidrógeno en el ánodo de la celda y el oxígeno en el cátodo, los cuales están separados por una membrana electrolítica (electrolito). La reacción se produce dentro de la celda misma. La producción de agua toma lugar en distintas partes de la celda dependiendo del electrolito utilizado. El hidrógeno fluye hacia el ánodo de la celda, donde una cubierta de platino ayuda a quitar los electrones a los átomos de hidrógeno dejándolo ionizado, es decir, en forma de protones ( $H^+$ ). La membrana electrolítica permite el paso sólo de los protones hacia el cátodo. Debido a que los electrones no pueden pasar a través de la membrana se ven forzados a salir del ánodo por un circuito externo como forma de corriente eléctrica, esta es la corriente eléctrica que se utiliza para alimentar la carga. Luego, a medida que el cátodo deja fluir a través de él al oxígeno, éste se combina con los protones y los electrones anteriormente citados para formar agua. Como esta reacción naturalmente está desplazada hacia la formación de agua, cuando se produce, se libera energía en forma de calor. Ésta es una **reacción exotérmica**.

Esta operación se puede hacer de manera continua si los suministros de componentes se hacen en forma constante y a un régimen de flujo estable. En este tipo de proceso, al hacerse en forma **isotérmica**, las limitaciones termodinámicas para el rendimiento no existen (ciclo de Carnot) [2].

## 1.2. Clasificación de celdas de combustible

Desde la invención de la CC por Sir William Grove, los científicos han investigado una gran variedad de diseños de CC's en un esfuerzo por desarrollar una fuente de poder la cual sea práctica (para un amplio rango de aplicaciones) en términos de costo, eficiencia y confiabilidad [18].

Las CC's se clasifican principalmente en tres grandes rubros, los cuales son:

- Celdas de combustible convencionales
- Bioceldas de combustible
- Microceldas de combustible líquido

A continuación se describirá la sub-clasificación de estos rubros.

### 1.2.1. Celdas de combustible convencionales

Este tipo de celdas, en su mayoría, usan como combustible hidrógeno y se clasifican acorde al material utilizado para su electrolito:

#### Ácido Fosfórico (CCAF)

Temperatura de operación:  $\approx 220$  °C. Este es el tipo de CC más desarrollado a nivel comercial y ya se encuentra en uso en aplicaciones tan diversas como clínicas, hospitales, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, plantas eléctricas y una terminal aeroportuaria. Las CC's de ácido fosfórico generan electricidad a más del 40 % de eficiencia, y cerca del 85 % si el vapor que ésta produce es empleado en **cogeneración**, comparado con el 30 % de la más eficiente máquina de combustión interna. Este tipo de celdas puede ser usado en vehículos grandes como autobuses y locomotoras. Existen en producción comercial unidades de alrededor de 200kw.

#### Polímero Sólido (CCMIP)

Temperatura de operación: 50 - 100 °C. Tienen una densidad de potencia alta, pueden variar su salida para satisfacer cambios en la demanda de potencia y son adecuadas para aplicaciones donde se requiere una demanda inicial de energía bastante alta, tal como en el caso de automóviles. De acuerdo con el Departamento de Energía de los Estados Unidos, "son los principales candidatos para vehículos ligeros, edificios y potencialmente otras aplicaciones mucho más pequeñas tales como baterías recargables para videocámaras por ejemplo".

#### Carbonato Fundido (CCCF)

Temperatura de operación:  $\approx 600$  °C. Las CC's de carbonato fundido prometen altas eficiencias combustible-electricidad y la habilidad para consumir combustibles a base de carbón. En este tipo de celdas son aprovechados la electricidad y el calor generado.

#### Oxido Sólido (CCOS))

Temperatura de operación: 500 - 1000 °C. Es una CC altamente prometedora, podría

ser utilizada en aplicaciones grandes de alta potencia incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica a gran escala e industrial. Algunas organizaciones que desarrollan este tipo de celdas también prevén el uso de éstas en vehículos motores. Las unidades que se abrigan van desde 25 hasta 100kw de potencia. Un sistema de óxido sólido normalmente utiliza un material duro cerámico en lugar de un electrolito líquido permitiendo que la temperatura de operación sea muy elevada. Las eficiencias de generación de potencia pueden alcanzar un 60 %.

### **Alcalinas (CCA)**

Temperatura de operación: 50 - 250 °C. Utilizadas desde hace mucho tiempo por la NASA en misiones espaciales, este tipo de celdas pueden alcanzar eficiencias de generación eléctrica de hasta un 70 %. Estas celdas utilizan hidróxido de potasio como electrolito. Hasta hace poco tiempo eran demasiado costosas para aplicaciones comerciales pero varias compañías están examinando la forma de reducir los costos y mejorar la flexibilidad en su operación.

### **Metanol Directo (CCMD)**

Temperatura de operación: 60 - 100 °C. Se considera un híbrido de las CCMIP's ya que usan el mismo polímero como membrana, es decir Nafión, sólo que usan metanol líquido como combustible en lugar del hidrógeno reformado. Es un tipo de celda relativamente nueva comparada con los otros tipos de CC's. Prometen eficiencias del 40 %.

## **1.2.2. Bioceldas de combustible**

Las BCC's, han sido definidas como CC's que dependen de la [catálisis enzimática](#) al menos en una parte de su actividad. Una más amplia definición considera a las BCC's como aquellas CC's que usan biocatalizadores, incluyendo así a los sistemas que utilizan proteínas no enzimáticas. En este sentido, definimos a las BCC's como dispositivos capaces de transformar directamente energía química a energía eléctrica a través de reacciones electroquímicas que involucran componentes biológicos [19].

En la Figura 1.3 se muestra el diagrama esquemático general de una BCC.

En la actualidad, las BCC's se encuentran aún en fase experimental y por lo tanto no existe una clasificación de las mismas.

## **1.2.3. Microceldas de combustible líquido**

Las MCCL's fueron inventadas en el año 2002 [20] basadas en el concepto de que el régimen laminar (ver Figura 1.4) de un microfluído puede mantener la separación del combustible y el oxidante, análogamente a como lo hace la membrana de intercambio protónico en las CCMIP's. Este concepto fue un gran paso en el desarrollo de las celdas de combustible miniaturizadas ya que este novedoso diseño supera los problemas y limitaciones impuestas por las tradicionales CCMIP's miniaturizadas con membrana sólida. Aunado a los beneficios técnicos de las MCCL's, hay algunas ventajas relacionadas a los costos. Por ejemplo, los costos de fabricación y mantenimiento asociados con la membrana son eliminados.

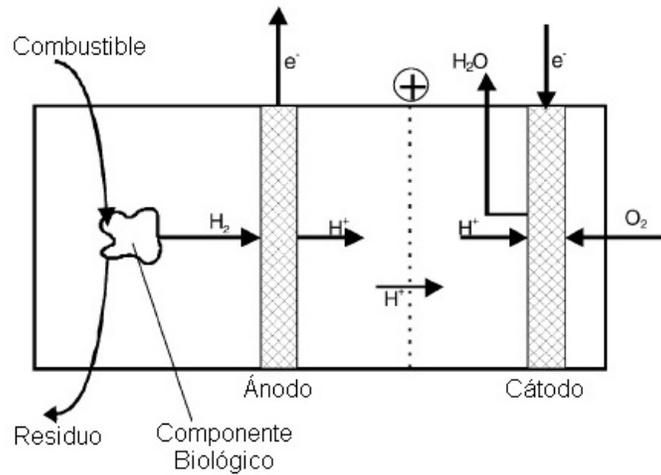


Figura 1.3: Diagrama esquemático general de una BCC.

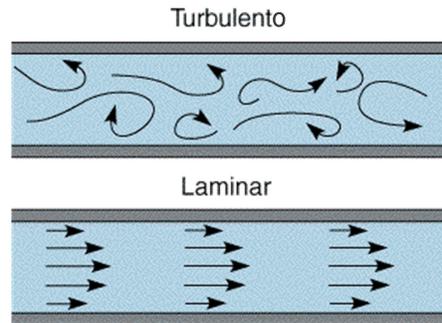


Figura 1.4: Campo de velocidades de fluidos en régimen turbulento y régimen laminar.

Debido a que este tipo de CC's pertenecen a una línea de investigación realmente nueva, tampoco existe una clasificación de ellas (al igual que las BCC's). Sin embargo, existen diversas investigaciones que han aportado grandes mejoras a estos dispositivos.

En el siguiente tópico se describirá detalladamente el funcionamiento de las MCCL's.

### 1.3. Funcionamiento de una microcelda de combustible líquido

El diseño típico de MCCL consiste de un microcanal en forma de «Y» o «T» como se muestra en la Figura 1.5. El combustible y el oxidante son inyectados a través de dos entradas separadas que se unen en un único canal principal formando un flujo laminar. Los electrodos son dispuestos a lo largo del canal en las paredes del mismo, el combustible interactúa con el ánodo y el oxidante con el cátodo, ambos producen un *potencial de circuito abierto* en la MCCL. En la interfaz de los fluidos se lleva a cabo el intercambio protónico, mientras que los

electrones liberados toman un camino alternativo al fluido, es decir, un circuito electrónico.

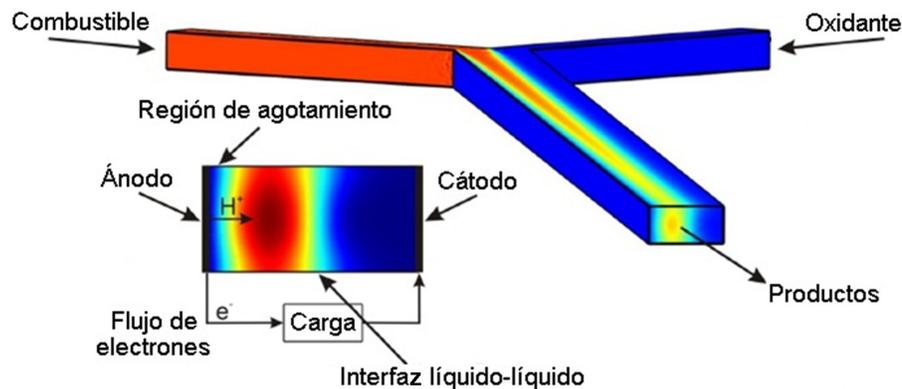


Figura 1.5: Diagrama pictórico de una típica MCCL.

### Interfaz líquido-líquido.

Conforme el combustible y el oxidante viajan hacia la salida del canal principal, la naturaleza laminar del flujo evita la mezcla convectiva de las dos soluciones y mantiene en gran medida al combustible y oxidante sobre sus respectivos lados del canal. Sin embargo, la difusión en una dirección transversa al flujo crea una región de mezcla alrededor de donde se tocan los líquidos en el centro del canal principal. Esta región es llamada *interfaz líquido-líquido*. Una delgada región de mezcla indica una mejor separación del combustible y oxidante, lo cual proporciona una mayor disposición de especies reactantes.

### Región de agotamiento.

Si la concentración de combustible y oxidante en los electrodos es reducida a cero, significa que la velocidad de reacción electroquímica es mucho más rápida que la velocidad de difusión [8]. Esta rápida velocidad de consumo de las especies reactantes en los electrodos resulta en la formación de una capa límite. Esta capa es llamada *región de agotamiento*. Dicha región formada en las proximidades de los electrodos actúa como una resistencia de los reactivos para llegar a la superficie activa. Esto dificulta las reacciones electroquímicas y por consiguiente afecta al rendimiento de la MCCL.

Al contar con dimensiones muy pequeñas, las MCCL's se encuentran dentro de la clasificación de sistemas microelectromecánicos (SMEM, en inglés *Micro-Electro-Mechanical Systems*). En la actualidad, para estudiar el comportamiento de este tipo de sistemas se utilizan diversas técnicas de análisis numérico.

La habilidad de estudiar un sistema estructural en 3D puede proveer un poderoso y preciso análisis de casi cualquier estructura. El análisis tridimensional, en general, puede ser producido usando un rango de paquetes comunes de diseño asistido por computadora (DAC, en inglés *Computer Aided Design*). En la siguiente sección se abundará sobre la definición y características del AEF para su uso en el análisis de SMEM; particularmente de las MCCL's.

## 1.4. Análisis de elemento finito para el estudio de microcel-das de combustible líquido

El AEF, desde su enfoque matemático fue desarrollado en 1943 por Richard Courant, quien usó el [método de Ritz](#) del análisis numérico y el [cálculo variacional](#) para obtener soluciones aproximadas para sistemas oscilatorios. Desde un punto de vista ingenieril, el análisis de elementos finitos se origina como el método de análisis estructural de matrices de desplazamiento, el cual surge luego de varias décadas de investigación, principalmente en la industria aeroespacial inglesa, como una variante apropiada para computadoras [21].

Los paquetes de AEF usan la técnica de análisis numérico llamada MEF (ver Figura 1.6). Habitualmente el MEF es empleado para la resolución de problemas que involucran un alto grado de complejidad en áreas como física y química, ya que la gran mayoría de los problemas que se presentan en estas áreas involucran geometrías complejas, cargas distribuidas y determinación de propiedades de materiales, por lo que generalmente no es posible obtener directamente una solución analítica (para una definición detallada de solución analítica ver [22]).

Dada la imposibilidad práctica de encontrar la solución analítica de estos problemas, con frecuencia los métodos numéricos (y en particular el MEF) se convierten en la única alternativa práctica de cálculo. El MEF permite obtener una solución numérica aproximada sobre un cuerpo, estructura o dominio (medio continuo), sobre el que están definidas ciertas ecuaciones diferenciales en [forma débil](#) o integral que caracterizan el comportamiento físico del problema, dividiéndolo en un número elevado de subdominios no-intersectantes entre sí denominados *elementos finitos*. El conjunto de elementos finitos forma una partición del dominio también denominada *discretización*. Dentro de cada elemento se distinguen una serie de puntos representativos llamados *nodos*. Dos nodos son adyacentes si pertenecen al mismo elemento finito. Además, un nodo sobre la frontera de un elemento finito puede pertenecer a varios elementos. El conjunto de nodos considerando sus relaciones de adyacencia se llama *malla*.

Los cálculos se realizan sobre una malla de nodos, que sirven a su vez de base para discretización del dominio en elementos finitos. La generación de la malla se realiza usualmente con programas especiales llamados *generadores de mallas*, en una etapa previa a los cálculos que se denomina pre-proceso. De acuerdo con estas relaciones de adyacencia o conectividad se relaciona el valor de un conjunto de variables incógnitas definidas en cada nodo y denominadas *grados de libertad*. El conjunto de relaciones entre el valor de una determinada variable entre los nodos se puede escribir en forma de sistema de ecuaciones lineales (o linealizadas). La matriz de dicho sistema de ecuaciones se llama *matriz de rigidez* del sistema [23]. El número de ecuaciones de dicho sistema es proporcional al número de nodos.

Una importante propiedad del método es la convergencia; si se consideran particiones de elementos finitos sucesivamente más finas, la solución numérica calculada converge rápidamente hacia la solución exacta del sistema de ecuaciones.

La solución obtenida por MEF es sólo aproximada, coincidiendo con la solución de mínimo error sólo en un número finito de puntos; éstos son los nodos. En el resto de puntos que no son nodos, la solución aproximada se obtiene interpolando a partir de los resultados

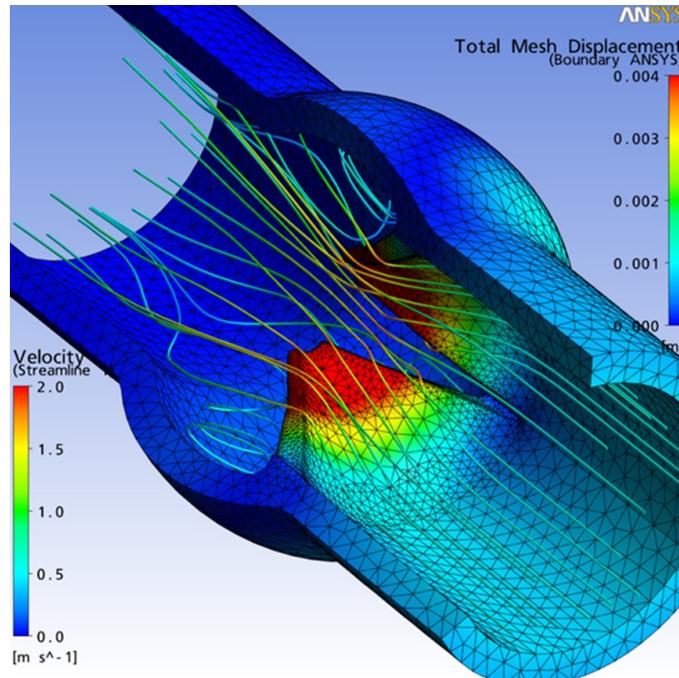


Figura 1.6: Software de AEF. Muestra de simulación usando el paquete ANSYS.

obtenidos para los nodos.

Desde el punto de vista de la programación algorítmica modular, las tareas necesarias para llevar a cabo un cálculo mediante un programa AEF son:

### **Preproceso.**

Consiste en la definición de geometría, generación de la malla, las condiciones de contorno y asignación de propiedades a los materiales y otras propiedades. En ocasiones existen operaciones cosméticas de regularización de la malla y preconditionamiento para garantizar una mejor aproximación o una mejor convergencia del cálculo.

### **Cálculo.**

El resultado del preproceso, en un problema simple no-dependiente del tiempo, permite generar un conjunto de  $n$  ecuaciones y  $n$  incógnitas, que puede ser resuelto con cualquier algoritmo para la resolución de sistemas de ecuaciones lineales. Cuando el problema a tratar es un problema no-lineal o un problema dependiente del tiempo, el cálculo consiste en una sucesión finita de sistemas de  $n$  ecuaciones y  $n$  incógnitas que deben resolverse uno a continuación de otro, y cuya entrada depende del resultado del paso anterior.

### **Postproceso.**

El cálculo proporciona valores de cierto conjunto de funciones en los nodos de la malla que define la discretización, en el postproceso se calculan magnitudes derivadas de los valores obtenidos para los nodos, y en ocasiones se aplican operaciones de suavizado, interpolación e incluso determinación de errores de aproximación.

# Capítulo 2

## Diseño de una microcelda de combustible líquido

### 2.1. Fundamentos

En una MCCL ocurren principalmente tres fenómenos fuertemente ligados al rendimiento de la misma. Dichos fenómenos son:

- Transporte de momento
- Transporte de calor
- Transporte de masa

En las siguientes secciones se describirá cada uno de ellos.

#### 2.1.1. Transporte de momento

En las MCCL's, el régimen laminar es gobernado por el número de Reynolds (adimensional) [14]:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\mu} \quad (2.1)$$

donde:

$Re$  = número de Reynolds

$\rho$  = densidad del fluido

$v$  = velocidad del fluido

$L$  = diámetro o longitud característica del conducto donde transita el fluido

$\mu$  = viscosidad dinámica del fluido

Como todo número adimensional, el número de Reynolds es un cociente; una comparación. En este caso es la relación entre los términos convectivos y los términos viscosos de las ecuaciones de Navier-Stokes (ver Sección 2.2) que gobiernan el movimiento de los fluidos.

Un número de Reynolds bajo en dos corrientes acuosas (una que contiene al combustible la otra al oxidante, ambas dentro de un electrolito común) facilita el transporte iónico dentro de las corrientes y el mezclado de las especies se limita a mecanismos de difusión [4]. Para microfluidos, como es el caso de las MCCL's, el número de Reynolds no debe ser mayor que 10 para asegurar un régimen laminar [24].

El control del mezclado de las corrientes se puede realizar por modificaciones en la anchura del canal y en las velocidades de los flujos. Así como en la disposición de los electrodos en las paredes, fondo o tapa de la MCCL de modo que no se localicen en la zona de interfaz líquido-líquido y prevenir el *corto circuito químico* (en inglés *crossover*) [14]. Una configuración laminar permite realizar una selección de la composición del combustible y el oxidante, lo cual permite mejorar los valores de reacción y del voltaje de la celda [14] [4].

### 2.1.2. Transporte de calor

En una MCCL, la generación de calor debido a la reacción química es casi nula. Por convención, el proceso es considerado isotérmico. El funcionamiento de una MCCL no depende de la temperatura a la que está. Típicamente, las MCCL's son operadas a temperatura ambiente.

### 2.1.3. Transporte de masa

El transporte de masa es uno de los principales problemas que limitan la potencia de una MCCL. Particularmente impide que la MCCL pueda alcanzar altas densidades de potencia a altas densidades de corriente. El transporte de las especies reactantes se produce principalmente por difusión y convección (ver Sección 2.3). En el diseño típico de MCCL, el electrolito está fluyendo sobre los electrodos y los reactivos son transportados por convección desde la entrada hasta las proximidades de los electrodos. Una vez ahí, los reactivos llegan a los electrodos a través de la difusión.

En una MCCL, el aumento de las concentraciones de reactivos y de la velocidad del flujo mejorará el transporte de masa. Además, si se reduce la anchura del canal principal se reducirá también la distancia que tienen que recorrer las moléculas de reactivo para llegar al sitio activo, mejorando así el transporte de masa [16]. La elección de especies reactivas de mayor difusividad también puede mitigar el problema del transporte de masa [4].

## 2.2. Modelo hidrodinámico

Los microfluidos son caracterizados por un bajo número de Reynolds debido a las pequeñas dimensiones de los microcanales y las velocidades bajas de los fluidos. Además, los fluidos se asumen newtonianos incompresibles.

El [campo de velocidades](#) para fluidos newtonianos incompresibles puede ser deducido resolviendo la ecuación de Navier-Stokes para la conservación de momento [3] [14] [25]:

$$\rho \left( \underbrace{\frac{\partial v}{\partial t}}_{\text{aceleración dinámica}} + \underbrace{v \cdot \nabla v}_{\text{aceleración convectiva}} \right) = \underbrace{-\nabla p}_{\text{gradiente de presión}} + \underbrace{\mu \cdot \nabla^2 v}_{\text{viscosidad}} + Fv \quad (2.2)$$

donde:

$\rho$  = densidad del fluido

$\mu$  = viscosidad newtoniana<sup>1</sup> del fluido

$v$  = velocidad del fluido

$p$  = presión

$t$  = tiempo

$\nabla^2$  = vector Laplaciano

$Fv$  = otras fuerzas por unidad de volumen

Típicamente,  $Fv$  representa las fuerzas tales como la gravedad, fuerzas centrífugas o incluso fuerzas electromagnéticas. Frecuentemente, estas fuerzas pueden ser representadas como el gradiente de una cantidad escalar.

Nótese que sólo los términos convectivos son no lineales para fluidos newtonianos incompresibles. La aceleración convectiva es una aceleración causada por un cambio (posiblemente constante) en la velocidad conforme a la posición, por ejemplo la aceleración de un fluido que entra en un [tubo de Venturi](#). Aunque las partículas del fluido están siendo aceleradas y por lo tanto están en movimiento inconstante, el campo de velocidades del fluido no necesariamente será dependiente del tiempo.

Una observación importante es que la viscosidad es representada por el vector Laplaciano del campo de velocidades (interpretado como la diferencia entre la velocidad en un punto y la velocidad media en un pequeño volumen alrededor de dicho punto). Esto implica que la viscosidad newtoniana representa el grado de difusión del momento [26].

### 2.3. Modelo cinético químico

Una vez que el campo de velocidades dentro del microcanal ha sido determinado por la ecuación de Navier-Stokes, es posible usar la velocidad calculada para modelar el fenómeno de transporte de masa. En las MCCL's, cuando las concentraciones de los reactantes son suficientemente pequeñas, las interacciones entre las diferentes especies de soluto pueden ser despreciadas y las velocidades de difusión pueden ser asumidas linealmente proporcionales a los gradientes de concentración [8].

Como ya se mencionó en la Sección 2.1.2, el sistema «MCCL» se asume isotérmico y las diferencias de presión no son suficientemente grandes como para influir en los coeficientes de difusión. Considerando estas suposiciones podemos describir la distribución de concentraciones del combustible y el oxidante a lo largo de la MCCL con la ley de Fick [25]:

<sup>1</sup>Deja de llamarse viscosidad dinámica ya que tratándose de fluidos newtonianos se considera constante.

$$\nabla(-D \cdot \nabla C + C \cdot v) = 0 \quad (2.3)$$

donde:

$D$  = constante de difusión del fluido  
 $C$  = concentración local de los reactantes  
 $v$  = velocidad del fluido

En los electrodos, que es el lugar donde las especies son consumidas por reacción electroquímica, la velocidad del proceso de transferencia de carga electroquímica es descrita por la ecuación de Butler-Volmer [27]:

$$i = a \cdot \delta \cdot i_0 \left( \frac{C}{C_{ref}} \right)^\beta \left( e^{\left( \frac{(\alpha)n_e \cdot F}{R \cdot T} (E - E_{rev}) \right)} - e^{\left( -\frac{(1-\alpha)n_e \cdot F}{R \cdot T} (E - E_{rev}) \right)} \right) \quad (2.4)$$

donde:

$i$  = densidad de corriente  
 $a$  = área específica del electrodo por unidad de volumen  
 $\delta$  = espesor de la capa catalítica  
 $i_0$  = densidad de corriente de intercambio  
 $C$  = concentración local de los reactantes  
 $C_{ref}$  = concentración de entrada de los reactantes  
 $\beta$  = orden de la reacción  
 $\alpha$  = coeficiente de transferencia de carga  
 $n_e$  = número de electrones transferidos por cada molécula de reactante  
 $F$  = constante de Faraday  
 $R$  = constante universal de los gases  
 $T$  = temperatura de operación  
 $E$  = potencial eléctrico  
 $E_{rev}$  = potencial reversible

En la original ecuación de Butler-Volmer no hay un término que relacione la concentración de los reactantes. Sin embargo, la ecuación de reacción cinética usada aquí (y ampliamente usada para modelar MCCL's) contiene un término de concentración dado que la velocidad de reacción electroquímica es limitada por la transferencia de masa. En esencia, esta ecuación describe la densidad de corriente local a través de la superficie del electrodo en la MCCL y relaciona al potencial eléctrico aplicado con la concentración de las especies reactantes.

Por otro lado, la densidad de corriente está en función del potencial  $E$  en la MCCL. El diagrama típico de la curva de densidad de corriente en función del potencial de la MCCL (también llamada *curva de polarización*) se muestra en la Figura 2.1.

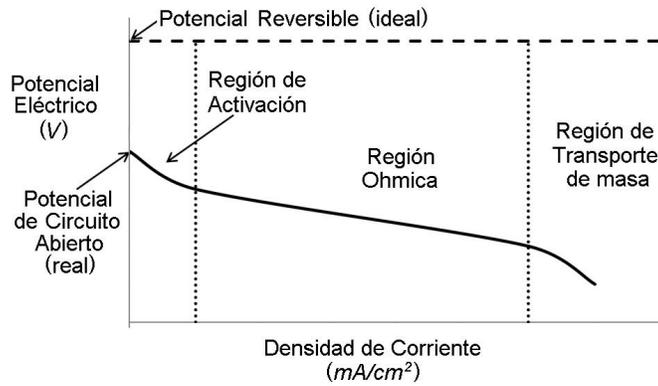


Figura 2.1: Curva de polarización típica de una MCCL.

En la Figura 2.1 se resaltan tres regiones de pérdidas características de una curva de polarización. Las pérdidas en la región de *activación* son asociadas con la energía de activación necesaria para la iniciación de la reacción. Esto es principalmente causado por la inactividad de la reacción electroquímica a bajas densidades de corriente.

Las pérdidas en la región *ohmica* son atribuidas principalmente con la parte de energía consumida para la transferencia de electrones hacia o desde los electrodos. Sin embargo, aún hay una pequeña contribución por las pérdidas de activación.

Cuando una alta densidad de corriente es extraída de la MCCL indica que las velocidades de reacción electroquímica son altas también. Esto provoca que la velocidad con la que se consumen los reactantes sea rápida y por consiguiente se forma una gruesa región de agotamiento, limitando así que las especies reactantes lleguen a los sitios activos en las cercanías de los electrodos, presentándose pérdidas por el problema de *transporte de masa*.

La corriente total extraída de la MCCL se puede calcular con la siguiente expresión:

$$I = i_{av} \cdot A \quad (2.5)$$

donde:

$I$  = corriente total extraída de la MCCL

$i_{av}$  = densidad de corriente promedio en el electrodo donde se da la reacción limitante

$A$  = área del electrodo donde se da la reacción limitante

La fuerza electromotriz (FEM, en inglés *Electro-Motive Force*) o potencial reversible de una MCCL es definido como sigue:

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G}{n_e \cdot F} \quad (2.6)$$

donde:

$E_{rev}$  = potencial reversible

$\Delta G$  = diferencia entre la energía libre de Gibbs de formación de productos y reactantes

$n_e$  = número de electrones transferidos por cada molécula de reactante

$F$  = constante de Faraday

En la expresión anterior, el signo negativo indica que la energía es emitida. Cabe mencionar que la **energía libre de Gibbs** de la formación no es constante y cambia con la temperatura.

En una MCCL ideal, el voltaje de la celda es independiente de la corriente extraída. Sin embargo, este comportamiento ideal nunca es observado en la práctica; el voltaje de la MCCL disminuye conforme más corriente es extraída de ésta. Incluso bajo las condiciones de circuito abierto (cero corriente extraída), el voltaje reversible de la MCCL calculado con la Ecuación 2.6 no es físicamente obtenible principalmente por la lentitud de la reacción cinética, la cual se debe a la baja probabilidad que tiene una molécula de poseer la energía suficiente para superar la energía de activación [15].

El diagrama clásico de energías en una reacción se muestra en la Figura 2.2. Esto muestra que las moléculas reactantes deben de adquirir una cantidad específica de energía para que ellas puedan reaccionar entre sí.

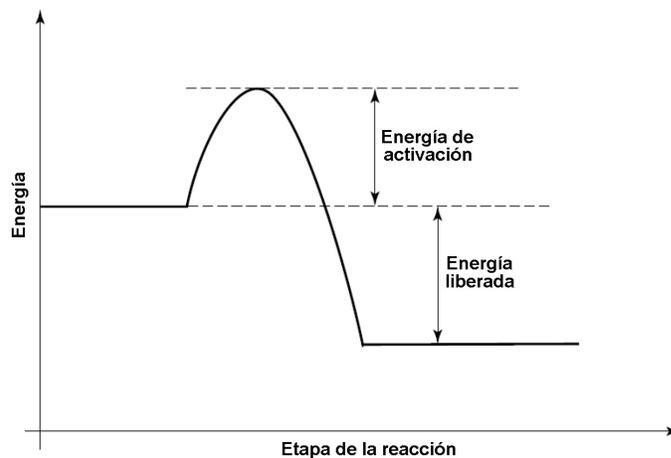


Figura 2.2: Diagrama clásico de energías para una reacción química simple.

Existen tres condiciones para incrementar la probabilidad de que una molécula tenga suficiente energía para superar la energía de activación [15], éstas son:

- Incrementar la temperatura
- Usar un catalizador (platino por ejemplo)
- Incrementar el área de superficie activa

La primera de estas condiciones no es deseable para MCCL's, sin embargo las otras dos (en particular la última) son muy utilizadas para intensificar las reacciones en dichos dispositivos.

## 2.4. Implementación en el software de análisis de elemento finito

Como se mencionó en la Sección 1.4, existen diversas etapas para llevar a cabo un cálculo en un programa de AEF. A continuación se describen dichas etapas en la tarea de implementar los modelos físicos y químicos que describen el comportamiento de una MCCL para el análisis numérico de ésta.

### 2.4.1. Preproceso

Se comenzó por definir la geometría de la MCCL. Se consideró tomar el diseño típico de MCCL que se usa en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), particularmente el que en dicho centro es denominado de *segunda generación*. Las dimensiones<sup>2</sup> de tal MCCL se muestran en la Figura 2.3.

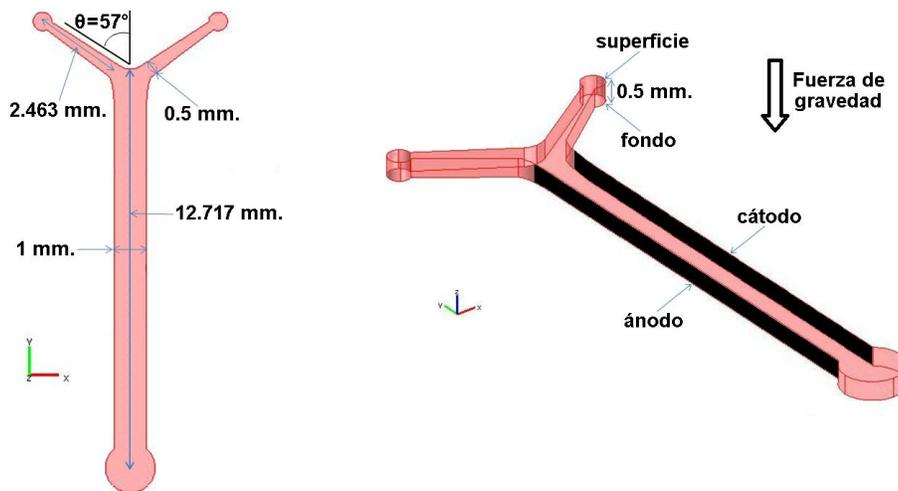


Figura 2.3: Dimensiones del diseño típico de MCCL usado en el CIDETEQ (segunda generación).

Se realizó el dibujo tridimensional de la geometría básica de la MCCL con base en las dimensiones de la Figura 2.3. La geometría tridimensional terminada se muestra en la Figura 2.4.

Una vez que se tiene la geometría, se procede a realizar el mallado para la asignación de los nodos y de las **condiciones de frontera** (ver Figura 2.5).

Una parte importante del AEF es la adaptación o reajuste del mallado para garantizar una mejor aproximación o una mejor convergencia del cálculo. Esta parte es aún considerada en la etapa de preproceso (ver Sección 1.4).

Para realizar la adaptación del mallado es necesario hacer un primer cálculo de la solución de las ecuaciones diferenciales que gobiernan el comportamiento de la MCCL. El cálculo de la solución depende importantemente del *orden del esquema de discretización espacial*

<sup>2</sup>Las dimensiones de la MCCL pueden no corresponder con el aspecto visual de la imagen en la Figura 2.3.

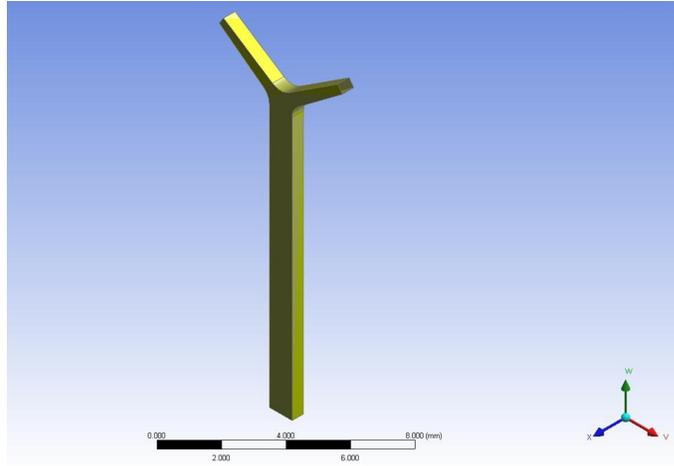


Figura 2.4: Geometría del diseño típico de MCCL usado en el CIDETEQ (segunda generación) en el software de AEF.

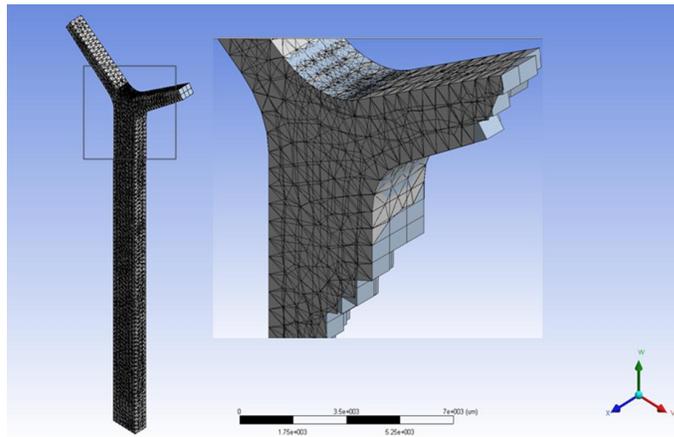


Figura 2.5: Mallado del diseño típico de MCCL usado en el CIDETEQ (segunda generación) en el software de AEF.

utilizado. Definiendo la discretización espacial como la subdivisión de la distancia entre los elementos finitos en el espacio tridimensional. A continuación se detalla una descripción del orden del esquema de discretización espacial (EDE, en inglés *Spatial Discretization Scheme*).

### Orden del esquema de discretización espacial.

La mayoría de los paquetes de AEF usan técnicas basadas en volumen de control (TBVC, en inglés *Control-Volume-Based Technique*) para convertir una ecuación de transporte escalar general a una ecuación algebraica que pueda ser resuelta numéricamente. Estas TBVC's consisten en la integración de la ecuación de transporte en cada elemento finito, resultando en una ecuación discreta que expresa la ley de conservación sobre una base de elemento finito [28]. La ecuación de transporte es aplicada para cada

elemento finito (o celda para el caso bidimensional) en el dominio computacional. Para ilustrar la discretización (llamada en este caso discretización espacial) de una ecuación de transporte escalar se muestra como ejemplo el caso bidimensional (ver Figura 2.6).

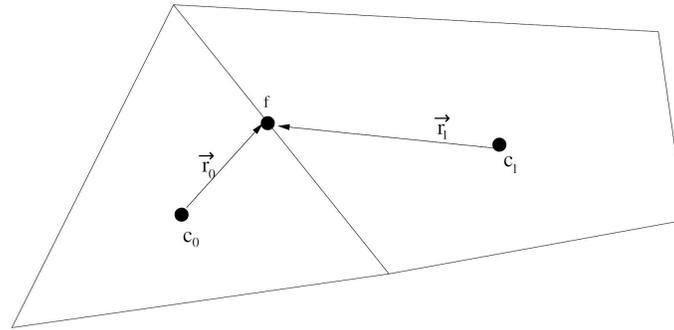


Figura 2.6: Ejemplo en el caso bidimensional para ilustrar la discretización espacial de una ecuación de transporte escalar usando volumen de control. Los subíndices 0 y 1 indican el número de celda.

donde:

$c$  = centroide de la celda

$f$  = centroide de la cara

$\vec{r}$  = vector de desplazamiento desde el centroide de la celda hacia el centroide de la cara

Definimos  $\Phi$  como la variable escalar a calcular. Los valores del escalar  $\Phi$  son calculados en los **centroides** de las celdas ( $c_0$  y  $c_1$  en la Figura 2.6). Sin embargo, los valores en los centroides de las caras (definidos como  $\Phi_f$ ) también son requeridos y deben ser interpolados usando los valores en los centroides de las celdas. Esto es realizado usando un cierto orden de esquema de interpolación (también llamado orden de EDE).

Cuando se elige un EDE con una precisión de n-orden, los valores  $\Phi_f$  son calculados usando un enfoque de reconstrucción lineal multidimensional [29]. En esta aproximación, el valor calculado con precisión de n-orden es obtenido en las caras de la celda a través de una expansión en series de Taylor de la solución alrededor del centroide de la celda.

De esta manera, cuando el EDE es de primer orden, los valores en las caras de la celda coinciden con los valores en el centroide de las celdas, esto es:

$$\Phi_{f, \text{primer orden}} = \Phi \quad (2.7)$$

Cuando el EDE es de segundo orden, los valores en las caras de la celda se calculan con la siguiente expresión:

$$\Phi_{f, \text{segundo orden}} = \Phi_{f, \text{primer orden}} + \nabla \Phi \cdot \vec{r} \quad (2.8)$$

Finalmente, cuando el EDE es de tercer orden, los valores en las caras de la celda se calculan con la siguiente expresión:

$$\Phi_{f, tercer orden} = \Phi_{f, segundo orden} + \Phi_{f, diferenciación central} \quad (2.9)$$

donde:

$$\Phi_{f, diferenciación central} = \frac{(\Phi_0 + \Phi_1) + (\nabla\Phi_0 \cdot \vec{r}_0 + \nabla\Phi_1 \cdot \vec{r}_1)}{2}$$

Para lograr la adaptación del mallado de la MCCL se realiza como primer paso un cálculo de la solución usando un EDE de primer orden. Luego se calcula la solución usando un EDE de segundo orden. Una vez hecho este último cálculo, se identifican las regiones donde el gradiente de alguna variable del sistema es mayor en magnitud y así aumentar la cantidad de nodos asignados en dichas regiones.

En nuestro caso, es conveniente analizar el gradiente de las variables que intervienen únicamente en el transporte de momento ya que nuestra primer meta es asegurar que la MCCL esté operando con fluidos en régimen laminar. Particularmente, se eligió analizar el gradiente de la velocidad de los fluidos ya que (como lo muestra la Ecuación 2.1) esta variable interviene directamente en la magnitud del número de Reynolds.

Como primer paso se deberán elegir los materiales que conformarán la MCCL. El ácido fórmico es un componente atractivo para su uso como combustible en MCCL's, reportado como electroquímicamente más activo que otros combustibles (metanol por ejemplo) [30].

En la Tabla 2.1 se muestran los materiales elegidos para conformar la MCCL. Estos materiales fueron propuestos por el Laboratorio de Electroquímica del CIDETEQ.

<b>combustible</b>	ácido fórmico
<b>comburente</b>	oxígeno
<b>solución electrolítica</b>	ácido sulfúrico
<b>catalizador en el ánodo</b>	paladio
<b>catalizador en el cátodo</b>	platino

Tabla 2.1: Materiales elegidos para conformar la MCCL (diseño segunda generación).

Los valores utilizados para este primer cálculo se enlistan en la Tabla 2.2. Estos valores fueron proveídos por el Laboratorio de Electroquímica del CIDETEQ, los cuales son actualmente utilizados en dicho centro para la operación de MCCL's que usan ácido fórmico como combustible.

El campo de velocidades para fluidos newtonianos incompresibles se deduce a partir de la ecuación de Navier-Stokes (Ecuación 2.2). El cálculo es realizado para la MCCL operando en un estado estacionario ya que en este paso se necesita que la solución converja. En la Figura 2.7 se muestran los perfiles (en inglés *contours*) de velocidad de los fluidos usando un EDE de primer orden.

Ahora, se calcula la solución usando un EDE de segundo orden. En la Figura 2.8 se muestran los perfiles de velocidad de los fluidos usando un EDE de segundo orden.

Después de haber calculado la solución usando un EDE de segundo orden se hace uso de las herramientas que ofrece el paquete de AEF para identificar las regiones en la MCCL

variable ( <i>unidades</i> )	Combustible	Oxidante
velocidad de entrada ( <i>m/s</i> )	8.9285e-04	2.2321e-03
viscosidad newtoniana ( <i>kg/(m · s)</i> )	8.5321e-04	8.5238e-04
densidad ( <i>kg/m<sup>3</sup></i> )	1033.643	1032.864

Tabla 2.2: Valores utilizados para el cálculo de la dinámica de la MCCL con fines de adaptación de mallado (diseño segunda generación).

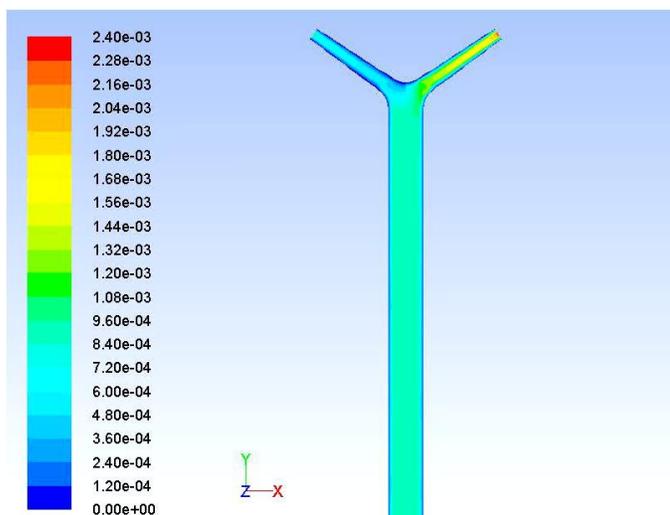


Figura 2.7: Perfiles de velocidad (en metros sobre segundo *m/s*) de los fluidos usando un EDE de primer orden (diseño segunda generación).

donde se identifique un mayor gradiente de la velocidad de los fluidos. En la Figura 2.9 se muestran las regiones donde se identificó un mayor gradiente de la velocidad de los fluidos.

Ahora, se realiza una *incrustación* de nodos en las regiones encontradas en la Figura 2.9. Esto aumentara la cantidad de nodos en esas regiones, permitiendo así garantizar una mejor aproximación o una mejor convergencia del cálculo. En la Figura 2.10 se muestran los nuevos nodos incrustados en las regiones de mayor gradiente.

Una vez que se ha finalizado con la adaptación del mallado, se puede hacer una comparación visual del mallado original con respecto al nuevo mallado adaptado. En la Figura 2.11 se muestra dicha comparación visual.

Al haber aumentado la cantidad de nodos en las regiones de mayor gradiente, se aumenta por consiguiente la cantidad de celdas y caras en el mallado de la MCCL. Dado esto se puede hacer una comparación estadística del mallado original con respecto al nuevo mallado adaptado. En la Tabla 2.3 se muestra dicha comparación de las características de ambos mallados.

Además, ya realizada la adaptación del mallado se puede evaluar la diferencia de resultados en el cálculo de la solución de alguna variable del sistema. Por ejemplo, se puede tomar

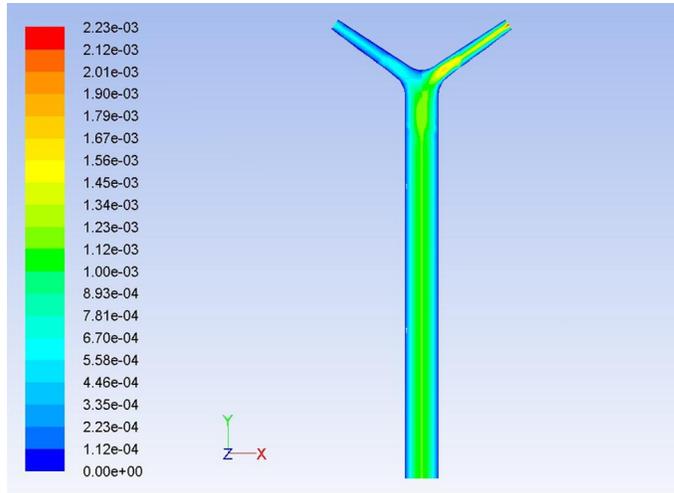


Figura 2.8: Perfiles de velocidad (en metros sobre segundo  $m/s$ ) de los fluidos usando un EDE de segundo orden (diseño segunda generación).

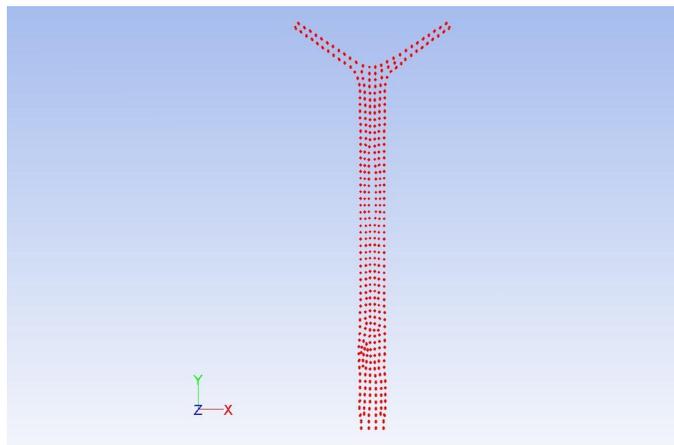


Figura 2.9: Identificación de regiones de mayor gradiente de la velocidad de los fluidos (diseño segunda generación).

		Mallado	
		Original	Adaptado
número de	celdas	3248	25984
	caras	11428	86080
	nodos	5160	33174

Tabla 2.3: Comparación de las características del primer mallado con respecto al nuevo mallado adaptado (diseño segunda generación).

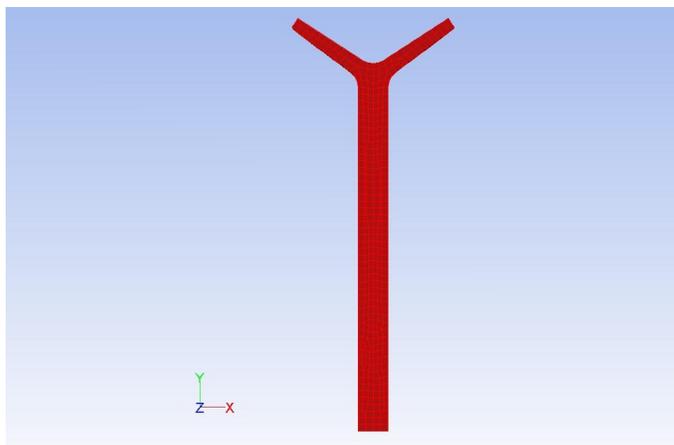


Figura 2.10: Incrustación de nodos en las regiones de mayor gradiente (diseño segunda generación).

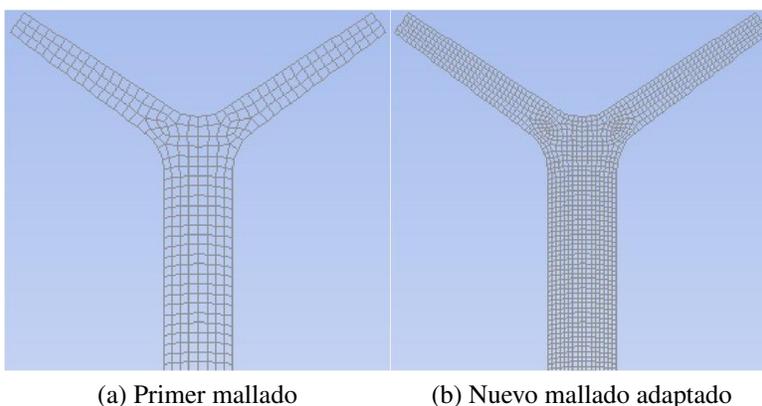


Figura 2.11: Comparación de (2.11a) el primer mallado con respecto a (2.11b) el nuevo mallado adaptado (diseño segunda generación).

la medida de la magnitud de la velocidad de los fluidos en una tira de nodos, específicamente en los que se encuentran justamente en la interfaz líquido-líquido exactamente a media profundidad (a 0.5 mm desde la superficie de la MCCL). De esta forma se graficaron los datos mostrados en la Figura 2.12.

La adaptación del mallado depende del paquete de AEF que se esté utilizando. En ocasiones es posible y deseable realizar una nueva adaptación de mallado. Para esto es necesario obtener la solución con un EDE de tercer orden.

Siguiendo el mismo procedimiento que se describió anteriormente, se realizó una nueva adaptación de mallado. En la Figura 2.13 se hace una comparación del primer mallado con respecto a los dos mallados adaptados.

En la Tabla 2.4 se muestra una comparación de las características del primer mallado con respecto al primer mallado adaptado y el segundo mallado adaptado.

Nuevamente se puede evaluar la diferencia de resultados en el cálculo de la solución de

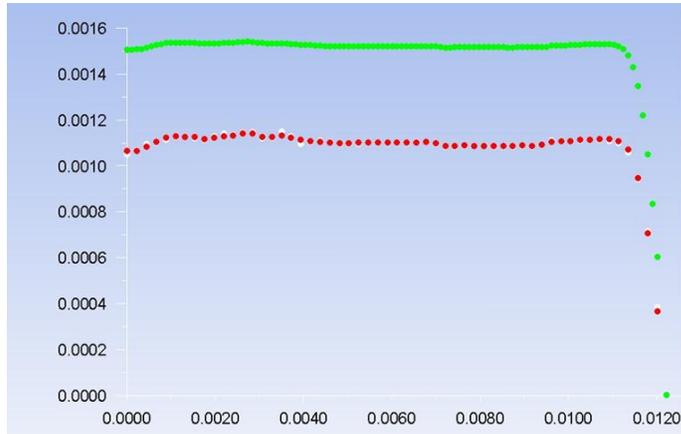


Figura 2.12: Comparación de la magnitud de la velocidad de los fluidos en los nodos centrales de la interfaz líquido-líquido usando los mallados de la Figura 2.11. En el eje horizontal se grafica la distancia (en metros  $m$ ) desde la salida de la MCCL hasta el principio de la interfaz líquido-líquido. En el eje vertical se grafica la velocidad del fluido (en metros sobre segundo  $m/s$ ). Cada punto en la gráfica representa un nodo.

Donde la solución es obtenida usando un:

- EDE de primer orden.
- EDE de segundo orden.
- EDE de segundo orden después de la adaptación.

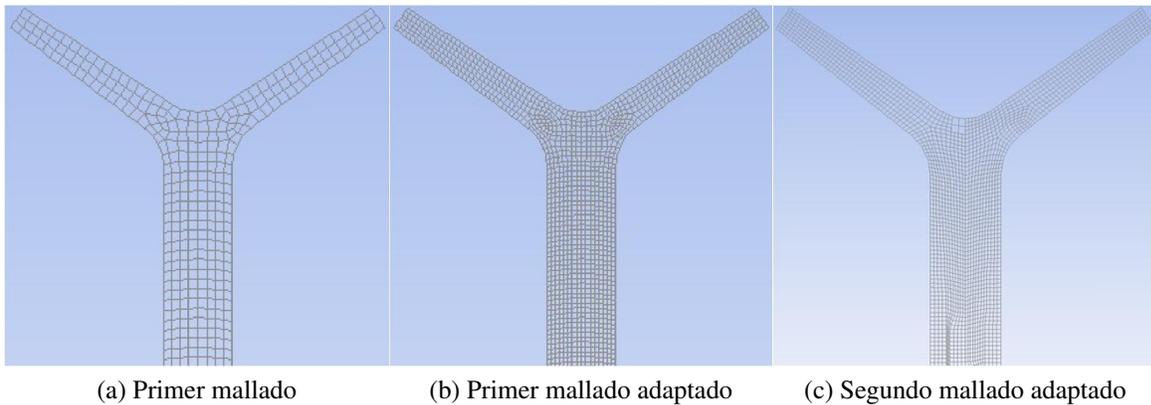


Figura 2.13: Comparación de (2.13a) el primer mallado con respecto a (2.13b) el primer mallado adaptado y (2.13c) el segundo mallado adaptado (diseño segunda generación).

la magnitud de la velocidad de los fluidos en la tira de nodos graficados en la Figura 2.12. La nueva gráfica se muestra en la Figura 2.14.

Existen técnicas de mallado fino las cuales se pueden usar siempre que la aplicación lo justifique. De igual forma que para técnicas de mallado no fino, se puede realizar una adaptación de mallado usando dichas técnicas de mallado fino. En la Figura 2.15 se muestra por ejemplo una técnica de mallado fino denominada *por tetraedros* y su comparación con

		Mallado		
		Original	Primera adaptación	Segunda adaptación
número de {	celdas	3248	25984	87256
	caras	11428	86080	143864
	nodos	5160	33174	41672

Tabla 2.4: Comparación de las características del primer mallado con respecto al primer mallado adaptado y el segundo mallado adaptado (diseño segunda generación).

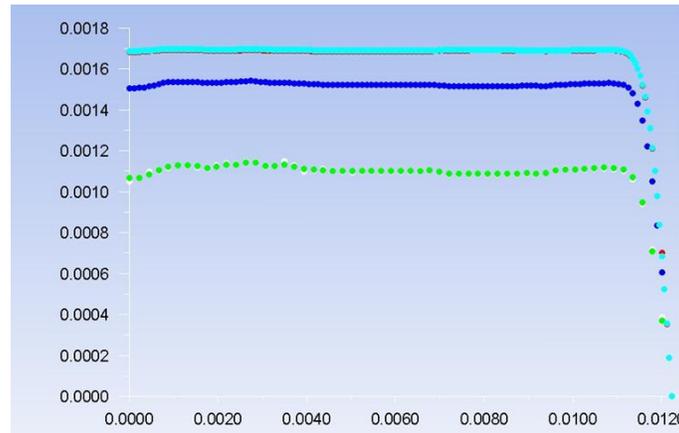


Figura 2.14: Comparación de la magnitud de la velocidad de los fluidos en los nodos centrales de la interfaz líquido-líquido usando los mallados de la Figura 2.13. En el eje horizontal se grafica la distancia (en metros  $m$ ) desde la salida de la MCCL hasta el principio de la interfaz líquido-líquido. En el eje vertical se grafica la velocidad del fluido (en metros sobre segundo  $m/s$ ). Cada punto en la gráfica representa un nodo.

Donde la solución es obtenida usando un:

- EDE de primer orden.
- EDE de segundo orden.
- EDE de segundo orden después de la primera adaptación.
- EDE de tercer orden.
- EDE de tercer orden después de la segunda adaptación.

el mallado no fino.

En la Tabla 2.5 se muestra una comparación de las características de los mallados mostrados en la Figura 2.15.

Una vez más, se puede evaluar la diferencia de resultados en el cálculo de la solución de la magnitud de la velocidad de los fluidos en la tira de nodos graficados en las Figuras 2.12 y 2.14. La nueva gráfica se muestra en la Figura 2.16.

Es natural que al tener una mayor cantidad de nodos, el tiempo de cómputo necesario

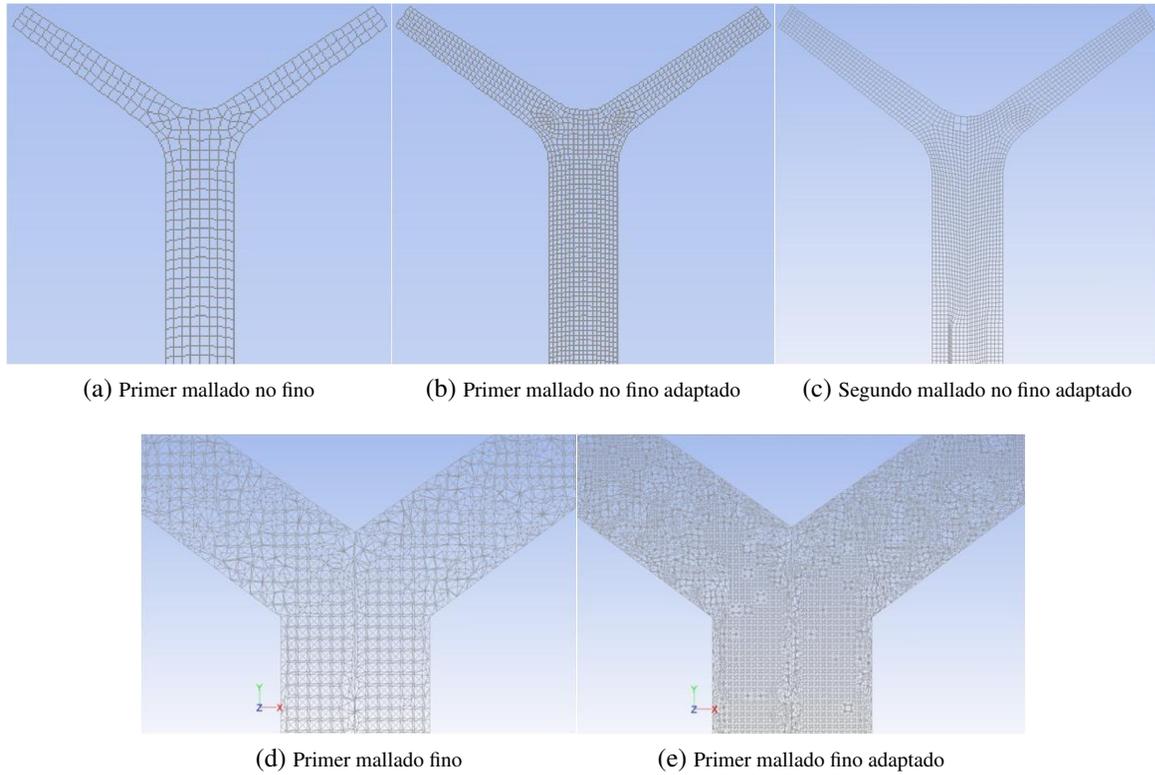


Figura 2.15: Comparación de (2.15a) el primer mallado no fino, (2.15b) el primer mallado no fino adaptado, (2.15c) el segundo mallado no fino adaptado, (2.15d) el primer mallado fino y (2.15e) el primer mallado fino adaptado (diseño segunda generación).

		<b>Mallado</b>					
		<b>no Fino</b>			<b>Fino</b>		
		<b>Original</b>	<b>Primera adaptación</b>	<b>Segunda adaptación</b>	<b>Original</b>	<b>Primera adaptación</b>	
número de	{	celdas	3248	25984	87256	397218	2862065
		caras	11428	86080	143864	815330	5880958
		nodos	5160	33174	41672	77572	517167

Tabla 2.5: Comparación de las características de los mallados mostrados en la Figura 2.15 (diseño segunda generación).

para obtener la solución de las ecuaciones diferenciales sea también mayor. En la Tabla 2.6 se muestra una comparación del tiempo de cómputo aproximado necesario desde que se inicia el cálculo hasta que la solución converge.

Siguiendo con la tareas para la implementación en un programa de AEF, en la siguiente sección se procederá con la descripción de la etapa *cálculo*.

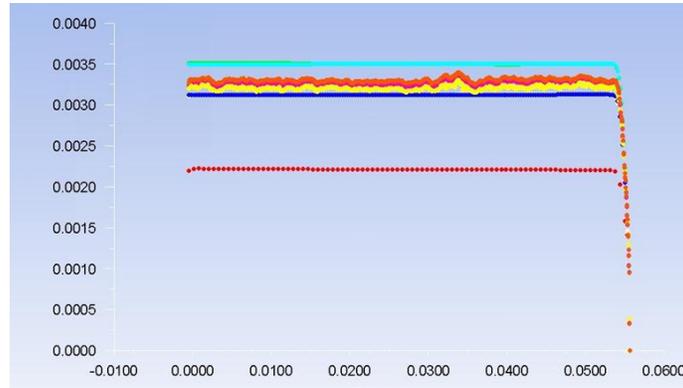


Figura 2.16: Comparación de la magnitud de la velocidad de los fluidos en los nodos centrales de la interfaz líquido-líquido usando los mallados de la Figura 2.15. En el eje horizontal se grafica la distancia (en metros  $m$ ) desde la salida de la MCCL hasta el principio de la interfaz líquido-líquido. En el eje vertical se grafica la velocidad del fluido (en metros sobre segundo  $m/s$ ). Cada punto en la gráfica representa un nodo.

Donde la solución es obtenida usando un:

- EDE de primer orden en un mallado no fino.
- EDE de segundo orden en un mallado no fino.
- EDE de segundo orden después de la primer adaptación en un mallado no fino.
- EDE de tercer orden en un mallado no fino.
- EDE de tercer orden después de la segunda adaptación en un mallado no fino
- EDE de primer orden en un mallado fino
- EDE de segundo orden en un mallado fino
- EDE de segundo orden después de la primer adaptación en un mallado fino

	<b>Mallado</b>			
	<b>no Fino</b>		<b>Fino</b>	
	<b>Original</b>	<b>Segunda adaptación</b>	<b>Original</b>	<b>Primera adaptación</b>
tiempo de cómputo aproximado	14 seg.	2 min.	6 min.	19 min.

Tabla 2.6: Comparación de tiempo de cómputo aproximado necesario desde que se inicia el cálculo hasta que la solución converge (diseño segunda generación).

## 2.4.2. Cálculo

Una vez que se cuenta con varias adaptaciones de mallado, se prosigue a tomar la decisión de cuál mallado se va a utilizar para los cálculos siguientes. La ventaja de un mallado muy fino es que los resultados obtenidos son más precisos por el cálculo de cada elemento, la gran

desventaja es el tiempo de cómputo necesario para el cálculo de la solución.

Una herramienta que podemos usar para tomar esta decisión es analizar la gráfica de la Figura 2.16. En esta grafica podemos visualizar que si usamos un mallado no fino después de una segunda adaptación (puntos verdes en la gráfica) se obtiene una precisión en la solución muy cercana a la mejor precisión de cálculo obtenida, esta última se logró usando un mallado fino después de su primera adaptación (puntos magentas en la gráfica). De acuerdo a la Tabla 2.6 se puede ver que la diferencia entre estos dos mallados respecto al tiempo de cómputo aproximado para el cálculo de la solución es de 17 minutos. Por esta razón, se elegirá a partir de ahora un mallado no fino después de una segunda adaptación para los siguientes cálculos. De esta manera se ahorrará gran tiempo de cómputo sin que los resultados se alejen mucho de los más precisos.

Ahora, como primer paso del análisis del funcionamiento de la MCCL se analizará el efecto que la gravedad tiene sobre el funcionamiento de la MCCL. Se asumirá que la MCCL está acostada y por lo tanto hay una fuerza de gravedad desde la superficie hacia el fondo de la MCCL (ver Figura 2.3). Usando nuevamente los valores de la Tabla 2.2 se hace el cálculo de las velocidades de los fluidos a lo largo de toda la MCCL. Se tomaron varias secciones transversales a diferentes profundidades de la MCCL, es decir, a diferentes distancias desde la superficie de la MCCL. En particular, se analizaron las secciones transversales a una distancia de 0.125 mm., 0.25 mm. y 0.375 mm.. Los perfiles de velocidad en estas profundidades se muestran en las Figuras 2.17, 2.18 y 2.19 respectivamente.

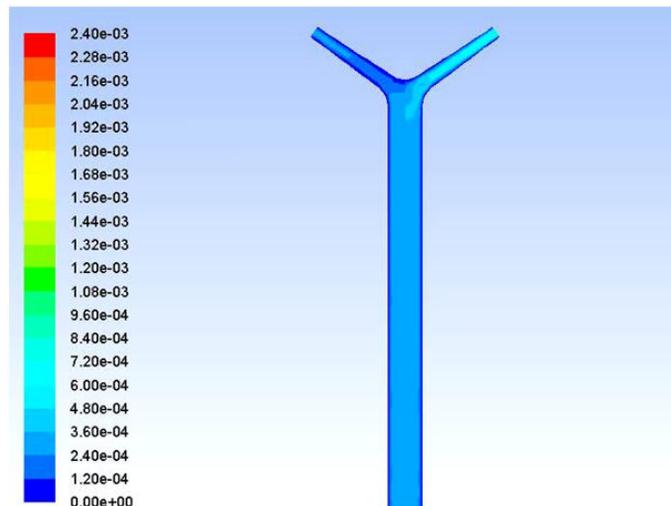


Figura 2.17: Perfiles de velocidad (en metros sobre segundo  $m/s$ ) de los fluidos a una profundidad de 0.125 mm. desde la superficie de la MCCL (diseño segunda generación).

Se puede apreciar que los perfiles de velocidad a una profundidad de 0.125 mm. y 0.375 mm. (Figuras 2.17 y 2.18 respectivamente) son casi idénticos. Esto refleja que la fuerza de gravedad no interviene en el transporte de momento en MCCL's de estas dimensiones.

Algo importante que se debe notar es que el lugar donde es más dinámico el transporte de momento es a media profundidad (a una distancia de 0.25 mm. desde la superficie de la MCCL). Las velocidades más grandes en magnitud se presentan en dicha profundidad.

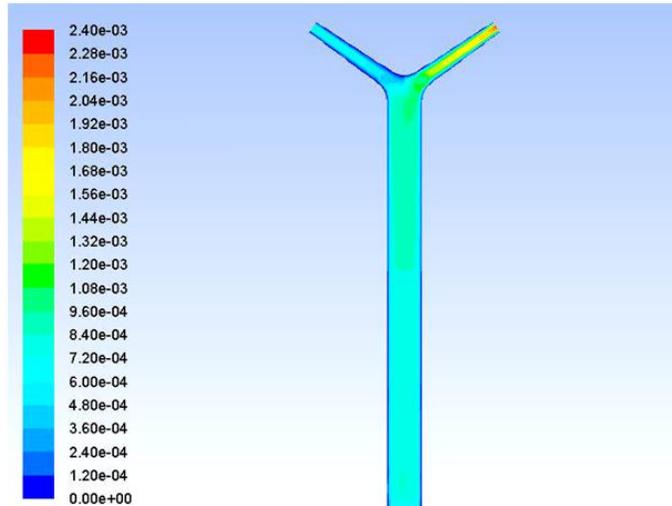


Figura 2.18: Perfiles de velocidad (en metros sobre segundo  $m/s$ ) de los fluidos a una profundidad de 0.125 mm. desde la superficie de la MCCL (diseño segunda generación).

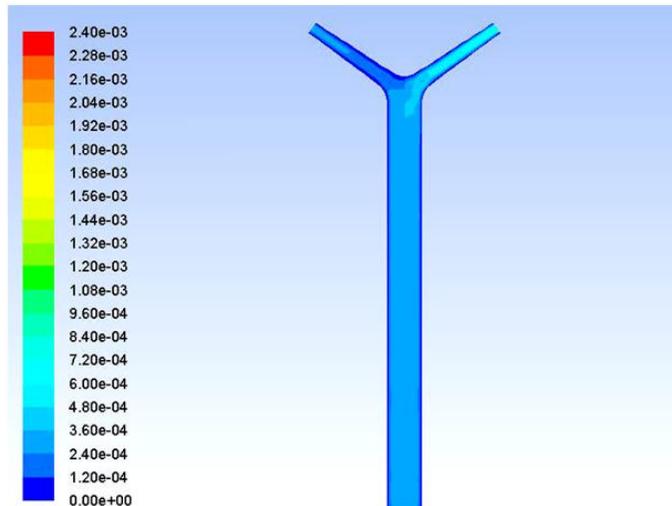


Figura 2.19: Perfiles de velocidad (en metros sobre segundo  $m/s$ ) de los fluidos a una profundidad de 0.375 mm. desde la superficie de la MCCL (diseño segunda generación).

Visualizado esto, ahora se verificará que la MCCL esté operando con fluidos en régimen laminar. Una forma de asegurar esto es detectando el valor del máximo número de Reynolds en toda la MCCL. El mayor número de Reynolds registrado en la MCCL coincide con el lugar donde se registró la velocidad más grande en magnitud. En la Figura 2.20 se muestran los perfiles del número de Reynolds a lo largo de toda la MCCL.

Como se puede apreciar en la escala de la Figura 2.20, el máximo número de Reynolds registrado en la MCCL es de 0.362, éste es un valor mucho menor que 10 y por consiguiente

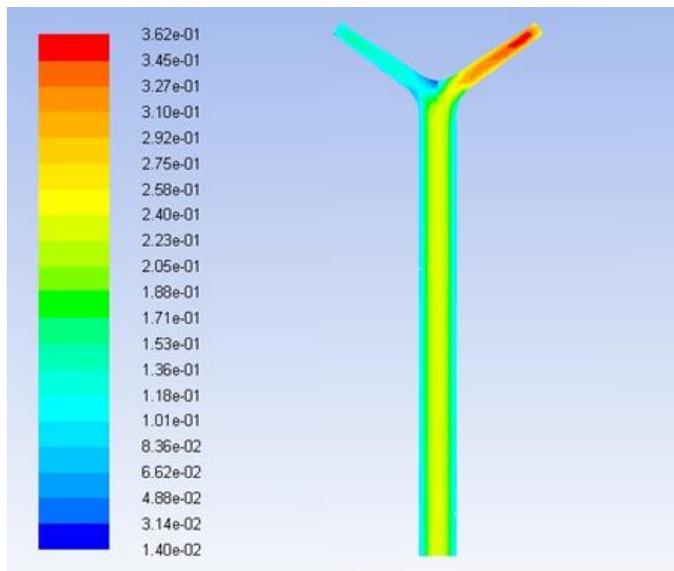


Figura 2.20: Perfiles del número de Reynolds (adimensional) de los fluidos a media profundidad de la MCCL (diseño segunda generación).

se asegura que los fluidos están en régimen laminar. Para corroborar este resultado se puede observar también el campo de velocidades de los fluidos a lo largo de toda la MCCL. En la Figura 2.21 se muestra el campo de velocidades de los fluidos en la parte superior (donde se tocan por primera vez los líquidos) e inferior (en la salida de los fluidos) de la MCCL. Visualmente se puede verificar que los fluidos mantienen un campo de velocidades en régimen laminar a lo largo de toda la MCCL.

En este punto del proyecto se consideró ahora analizar el diseño típico de MCCL del CIDETEQ denominado de *primera generación*. Esto con la razón de que la gran mayoría de investigaciones realizadas en este centro son enfocadas en dicho diseño. De esta manera se podrá complementar la investigación desarrollada en el presente trabajo con las aportaciones realizadas por el CIDETEQ. Principalmente con los resultados experimentales de la implementación física de la MCCL; ya que en el CIDETEQ aún no se tiene fabricado el diseño típico de MCCL de *segunda generación*.

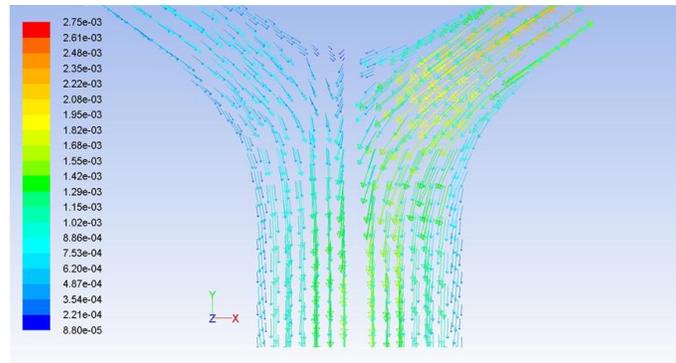
Las dimensiones<sup>3</sup> de la MCCL de *primera generación* se muestran en la Figura 2.22.

Una vez definida esta nueva geometría, se prosigue a realizar una segunda adaptación usando un mallado no fino. Y nuevamente se analizó el transporte de momento en la MCCL. Adicionalmente, esta vez se incluyó el análisis del transporte de masa y transporte de calor. Se utilizaron los mismos materiales de la Tabla 2.1. Los valores utilizados para la simulación se enlistan en la Tabla 2.7. Estos valores también fueron proveídos por el Laboratorio de Electroquímica del CIDETEQ.

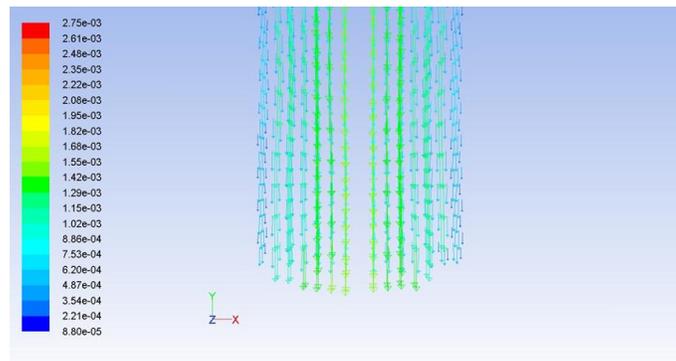
El ácido fórmico libera electrones y deja protones a través de la siguiente reacción de oxidación en el ánodo:



<sup>3</sup>Las dimensiones de la MCCL pueden no corresponder con el aspecto visual de la imagen en la Figura 2.22.



(a) Parte superior



(b) Parte inferior

Figura 2.21: Campo de velocidades (en metros sobre segundo  $m/s$ ) a media profundidad en (2.21a) la parte superior y en (2.21b) la parte inferior de la MCCL (diseño segunda generación).

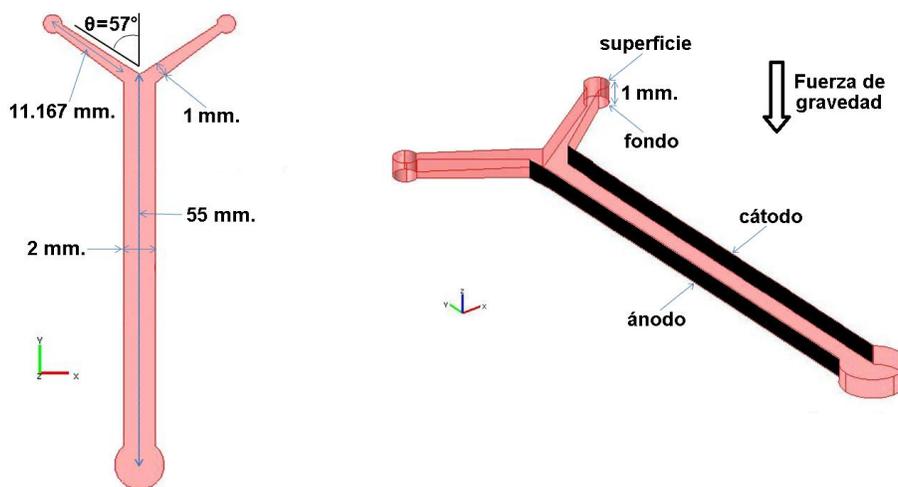
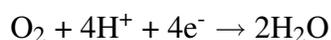


Figura 2.22: Dimensiones del diseño típico de MCCL usado en el CIDETEQ (primera generación).

<b>variable (unidades)</b>	<b>Combustible</b>	<b>Oxidante</b>
velocidad de entrada ( $m/s$ )	8.9285e-04	2.2321e-03
viscosidad newtoniana ( $kg/(m \cdot s)$ )	8.5321e-04	8.5238e-04
densidad ( $kg/m^3$ )	1033.643	1032.864
temperatura de entrada ( $K$ )	298	
concentración de entrada ( $kmol/m^3$ )	0.1	2e-05
concentración de la solución electrolítica ( $kmol/m^3$ )	0.5	
constante de difusión ( $m^2/s$ )	5e-10	2e-09
coeficiente de transferencia de carga ( <i>adimensional</i> )	0.5	
orden de la reacción ( <i>adimensional</i> )	1	
constante de Faraday ( $C/mol$ )	96485.34	
constante universal de los gases ( $J/(mol \cdot K)$ )	8.314	
número de electrones transferidos ( <i>adimensional</i> )	2	4
factor pre-exponencial ( <i>adimensional</i> )	15000	9320
energía de activación ( $kJ/mol$ )	48.57	11.03

Tabla 2.7: Valores utilizados para el cálculo de la dinámica de la MCCL (diseño primera generación).

Los electrones y protones llegan al cátodo, donde en conjunto con el oxígeno se produce la siguiente reacción de reducción:



Del mismo modo que en la MCCL de *segunda generación* se analizó el transporte de momento. En la Figura 2.23 se muestran los perfiles del número de Reynolds de los fluidos en una sección transversal a media profundidad, es decir, a una distancia de 0.5 mm. desde la superficie de la MCCL.

Como se puede apreciar en la escala de la Figura 2.23, el máximo número de Reynolds registrado en la MCCL es de 0.332, éste es un valor mucho menor que 10 y por consiguiente se asegura que los fluidos están en régimen laminar.

Es importante notar que el mayor número de Reynolds presente en la MCCL se encuentra en la parte donde entra el oxidante (principio del brazo derecho de la MCCL). Sin embargo, es de interés mantener un flujo laminar solamente en el canal principal. Incluso a pesar de que se tuviera un régimen turbulento en la parte inicial de los brazos no afectaría en el rendimiento de la MCCL; siempre y cuando se asegure un régimen laminar a partir del punto donde se tocan por primera vez los líquidos.

Una vez visualizado esto, se decide acotar la región donde analizaremos el transporte de momento. En la Figura 2.24 se muestran los perfiles del número de Reynolds en la región de interés.

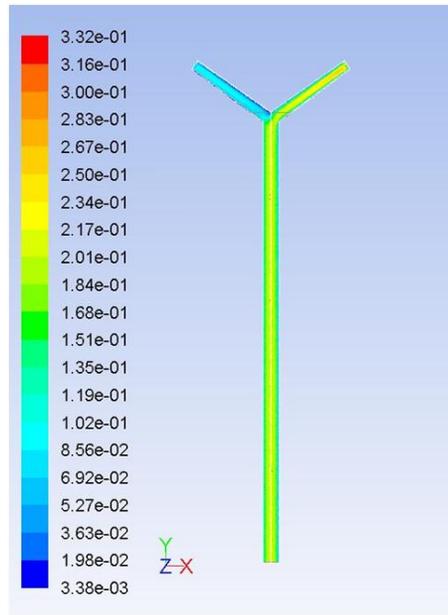


Figura 2.23: Perfiles del número de Reynolds (adimensional) de los fluidos a media profundidad de la MCCL (diseño primera generación).

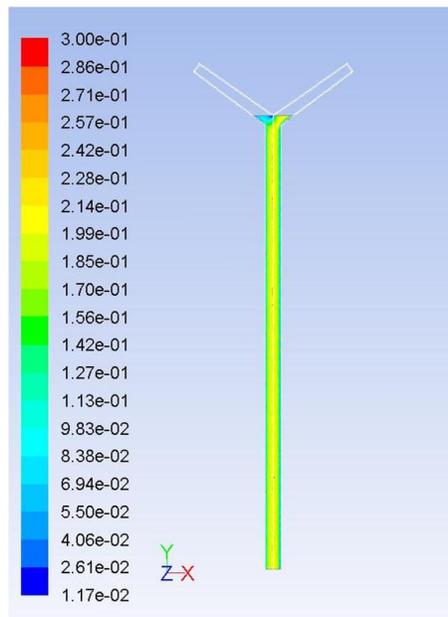


Figura 2.24: Perfiles del número de Reynolds (adimensional) de los fluidos a media profundidad de la MCCL en la región de interés (diseño primera generación).

Como se puede apreciar en la escala de la Figura 2.24, el máximo número de Reynolds registrado en la región de interés de la MCCL es de 0.3, éste es un valor todavía menor que el máximo número de Reynolds registrado antes de acotar la región de interés ( $Re = 0.332$ ).

Esto es de gran utilidad ya que conforme se baje el número de Reynolds se asegura un mejor transporte iónico dentro de las corrientes de los reactantes [4].

En lo que respecta al transporte de masa, la distribución del combustible y el oxidante en la MCCL es descrita por la ley de Fick (Ecuación 2.3). En la Figura 2.25 se muestran los perfiles de la concentración de combustible a lo largo de la MCCL.

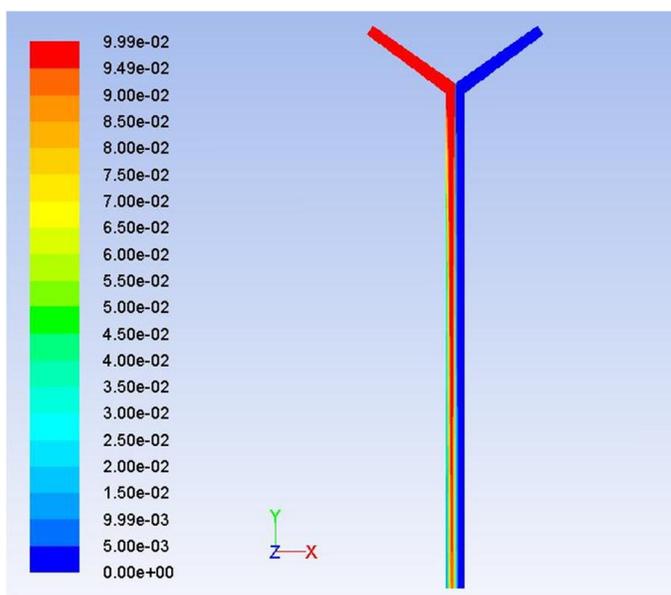


Figura 2.25: Perfiles de la concentración de combustible (en kilomoles sobre metro cúbico  $kmol/m^3$ ) a lo largo de la MCCL (diseño primera generación).

La velocidad de la reacción *oxidación* es mayor que la velocidad de la reacción *reducción*. Esto ocurre para la mayoría de los combustibles usados en MCCL's, y el ácido fórmico no es la excepción. La reacción de reducción es considerada la *reacción limitante* (en inglés *RDS*). Dado esto, para fines prácticos, la distribución de concentración de oxígeno en el cátodo es quien representará la cantidad de energía que se estará produciendo en la MCCL, es decir, la concentración de oxígeno describirá la densidad de corriente local en la ecuación de Butler-Volmer (Ecuación 2.4). En la Figura 2.26 se muestran los perfiles de la concentración de oxígeno a lo largo del cátodo.

Como se puede apreciar en la Figura 2.26, la concentración de oxígeno a lo largo del cátodo se mantiene en el mismo valor que la concentración en la entrada del brazo. Ya que la densidad de corriente es directamente proporcional a la concentración de oxígeno (Ecuación 2.4) entonces es deseable mantener una concentración alta de oxígeno a lo largo del cátodo para asegurar una gran extracción de corriente total de la MCCL.

La densidad de corriente también está en función del potencial reversible. Este potencial se calcula para el ácido fórmico con la Ecuación 2.6:

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G}{n_e \cdot F} = -\frac{285.5 (kJ/mol)}{2 \cdot 96485 (C/mol)} \approx -1.48 (V) \quad (2.10)$$

Para calcular la curva de polarización de nuestra MCCL se requieren parámetros los

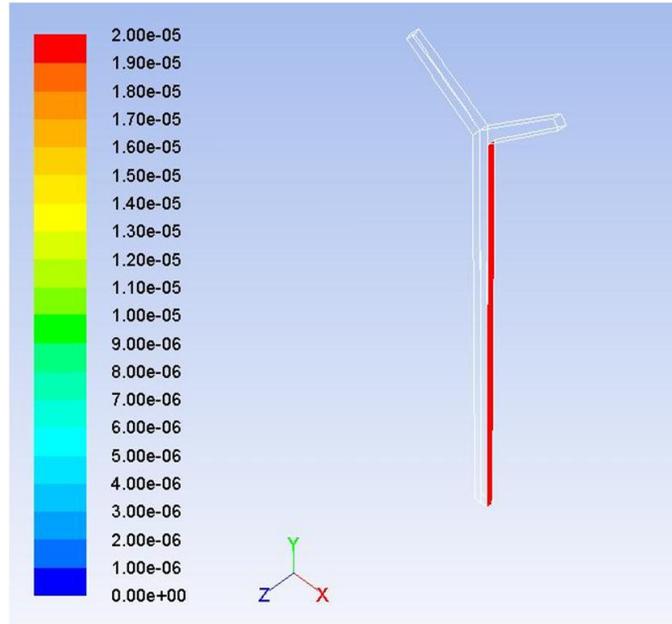


Figura 2.26: Perfiles de la concentración de oxígeno (en kilomoles sobre metro cúbico  $kmol/m^3$ ) a lo largo del cátodo (diseño primera generación).

cuales son muy difíciles de estimar y/o su medición resulta en muchas ocasiones casi imposible. Un ejemplo de estos parámetros son el área específica del electrodo por unidad de volumen  $a$ , el espesor de la capa catalítica  $\delta$  y la densidad de corriente de intercambio  $i_0$ .

La curva de polarización obtenida experimentalmente en el CIDETEQ para la MCCL de *primera generación* se muestra en [31], donde se encuentra que la mayor *densidad de potencia* es obtenida para un potencial en la MCCL de  $E \approx 0.43$  (V). Usando los datos experimentales obtenidos en [31] se puede calcular la densidad de corriente a lo largo del cátodo para un  $E = 0.43$  (V). Los perfiles de la densidad de corriente a lo largo del cátodo se muestran en la Figura 2.27.

Haciendo uso de las herramientas que ofrece el paquete de AEF, se calcula la densidad de corriente promedio ( $i_{av}$ ). Teniendo así que  $i_{av} = 7.639$  ( $mA/cm^2$ ) (es fácil notar que la densidad de corriente se mantiene en el mismo valor a lo largo de toda la superficie del cátodo). Para calcular la cantidad de corriente total extraída de la MCCL se usa la Ecuación 2.5:

$$I = i_{av} \cdot A = 7.639 \text{ (mA/cm}^2\text{)} \cdot 0.55 \text{ (cm}^2\text{)} \approx 4.2 \text{ (mA)} \quad (2.11)$$

Debido a que las reacciones presentes en la MCCL son exotérmicas, existe un transporte de calor. En la Figura 2.28 se muestran los perfiles de la temperatura a lo largo de la MCCL.

La escala de la Figura 2.28 muestra que las variaciones de temperatura en la MCCL son tan pequeñas que se consideran despreciables. Esto prueba que el calor producido por las reacciones en la MCCL es exiguo y para fines prácticos el sistema se considera isotérmico.

En resumen, hasta ahora se tienen las siguientes conclusiones:

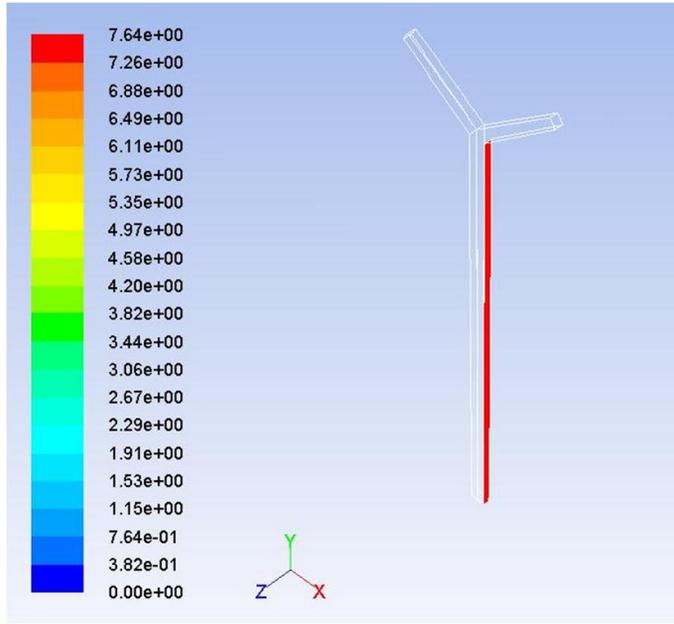


Figura 2.27: Perfiles de la densidad de corriente (en miliamperes sobre centímetro cuadrado  $mA/cm^2$ ) a lo largo del cátodo (diseño primera generación).

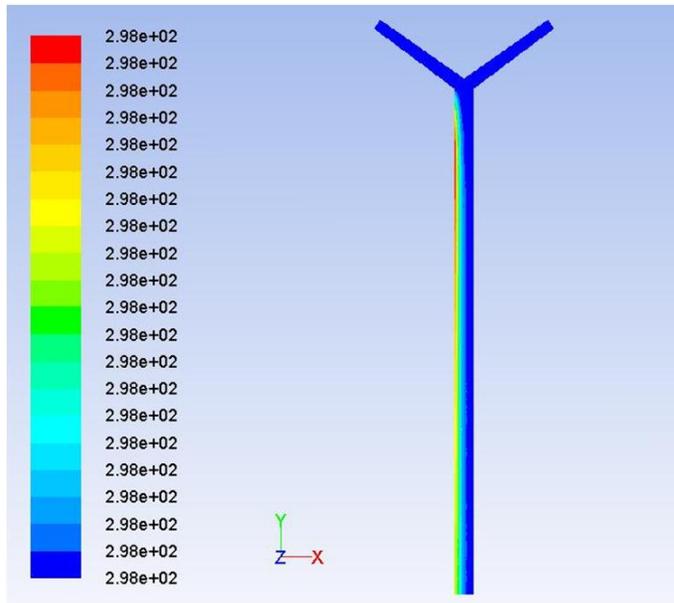


Figura 2.28: Perfiles de la temperatura (en kelvin  $K$ ) de los fluidos en la MCCL (diseño primera generación).

## 2.5. Conclusiones

- ☞ Los cálculos referentes a la solución de las ecuaciones diferenciales pueden realizarse usando un mallado no fino después de una segunda adaptación obteniendo una precisión muy cercana a la mayor precisión posible, ahorrando así cuantioso tiempo de cómputo para la realización de las simulaciones.
- ☞ La fuerza de gravedad interviene despreciablemente en el transporte de momento en MCCL's de dimensiones pequeñas.
- ☞ El lugar donde existe un mayor transporte de momento es justamente a media profundidad de la MCCL. Aquí es donde se presentan las velocidades más grandes en magnitud.
- ☞ Usando los valores de operación de la Tabla 2.7, la MCCL mantiene sus fluidos en régimen laminar, asegurando con esto que no hay mezclado de los reactantes.
- ☞ Es de interés mantener un flujo laminar solamente a partir del punto donde se tocan por primera vez los líquidos, permitiendo así acotar la región donde se analiza el transporte de momento.
- ☞ En el caso de usar ácido fórmico como combustible, la velocidad de la reacción de *oxidación* es mayor que la velocidad de la reacción de *reducción*, y por lo tanto la reacción de reducción es considerada la *reacción limitante*.
- ☞ La concentración de oxígeno a lo largo del cátodo es quien limitará la cantidad de energía que se estará produciendo en la MCCL.
- ☞ Es deseable mantener una concentración alta de oxígeno a lo largo del cátodo para asegurar una gran extracción de corriente total de la MCCL.
- ☞ Para el cálculo teórico de la curva de polarización de una MCCL se requieren parámetros ( $a$ ,  $\delta$ ,  $i_0$  por ejemplo) los cuales son muy difíciles de calcular, y su medición resulta en muchas ocasiones casi imposible; sin embargo, como se verá más adelante la estimación de estos parámetros es posible hacerse en conjunto.
- ☞ El calor producido por las reacciones en la MCCL es exiguo y para fines prácticos el sistema se considera isotérmico.

Con la implementación del diseño típico de MCCL en el software de análisis de elemento finito (Sección 2.4) se cumple el Objetivo ① planteado en este trabajo.

## Capítulo 3

# Mejora del rendimiento del diseño típico de microcelda de combustible líquido

Con los resultados del AEF del diseño típico de MCCL se obtuvo una mejor comprensión de la dinámica presente en ésta. Una vez que se ha comprendido la forma en cómo opera la MCCL, el siguiente paso es investigar el efecto que tienen las diferentes variables del sistema en el desempeño y rendimiento de la MCCL, para luego determinar cuáles efectos son los más significativos.

La primer variable del sistema a analizar es la modificación en el ángulo entre los brazos de inyección de los fluidos. Se estudiará la forma en cómo repercute la variación de dicho ángulo en la dinámica de la MCCL, particularmente en el transporte de momento.

### 3.1. Variación del ángulo entre los brazos de inyección de los fluidos.

El diseño típico de MCCL al cual se le modificará el ángulo entre los brazos será el diseño de primera generación del CIDETEQ. El ángulo (representado por  $\theta$  en la Figura 2.22) se modificó en incrementos de  $5^\circ$  desde  $0^\circ$  hasta  $90^\circ$ . En la Figura 3.1 se ilustra la modificación de algunos de los ángulos.

Usando nuevamente los valores de la Tabla 2.2 se realizó la simulación para cada uno de los ángulos modificados y se localizó el mayor número de Reynolds presente a lo largo de la MCCL. En la Figura 3.2 se muestra la gráfica con los valores del mayor número de Reynolds encontrado para cada ángulo modificado.

Sin embargo, bajo el mismo criterio usado anteriormente acerca de acotar la región a analizar, es decir, considerar para fines de análisis solamente la región de la MCCL a partir de donde se tocan los líquidos por primera vez, se observó que el máximo número de Reynolds presentado en la región de interés de la MCCL fue aún menor para cada uno de los ángulos analizados. En la Figura 3.3 se muestra la gráfica con la comparación de los valores del mayor número de Reynolds encontrado analizando sólo la región de interés con respecto a los valores de la Figura 3.2.

Es importante visualizar que el menor número de Reynolds registrado entre todos los máximos valores para cada ángulo analizado se presenta justo cuando el ángulo entre los

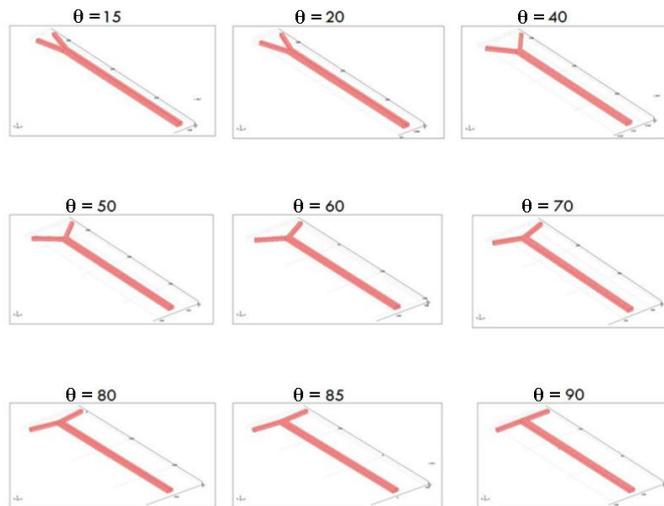


Figura 3.1: Ejemplo de algunos de los ángulos modificados en la MCCL.

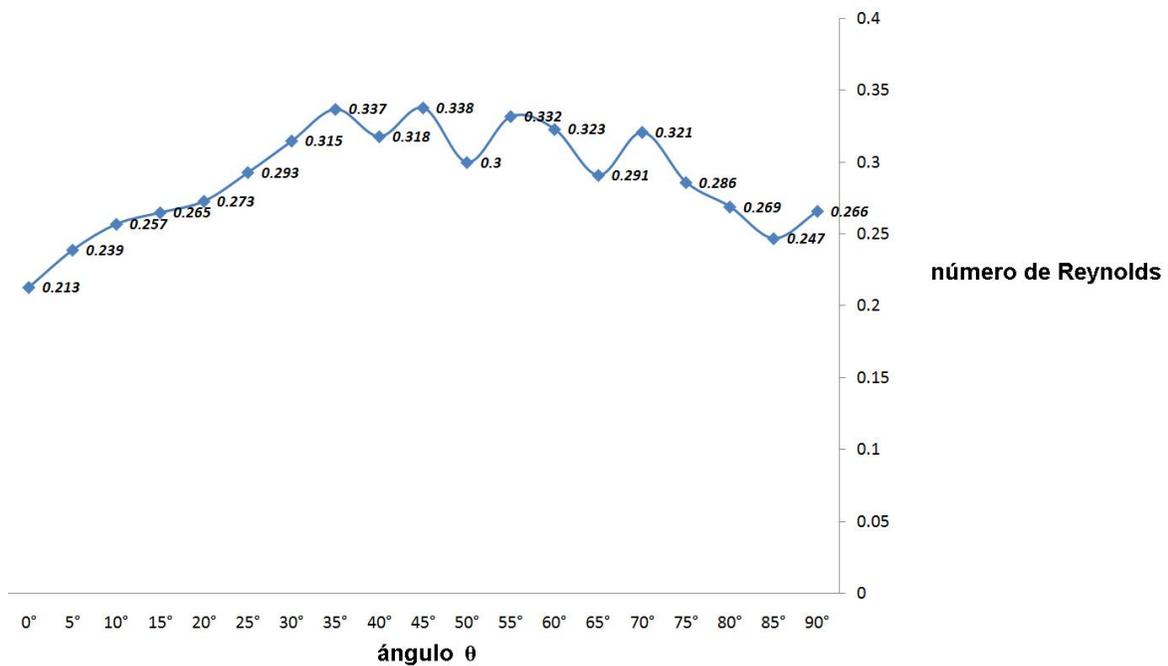


Figura 3.2: Máximo número de Reynolds presente a lo largo de la MCCL para cada ángulo analizado.

brazos de inyección de los fluidos es cero ( $\theta = 0$ ). Este resultado sugiere que para lograr tener un bajo número de Reynolds en los fluidos (al menos el menor valor de  $Re$  posible) se deberán mantener paralelos entre sí a los brazos de inyección de los fluidos.

En lo que respecta al transporte de masa, la Ecuación 2.5 revela que la cantidad de corriente total extraída de la MCCL es directamente proporcional al área del electrodo donde

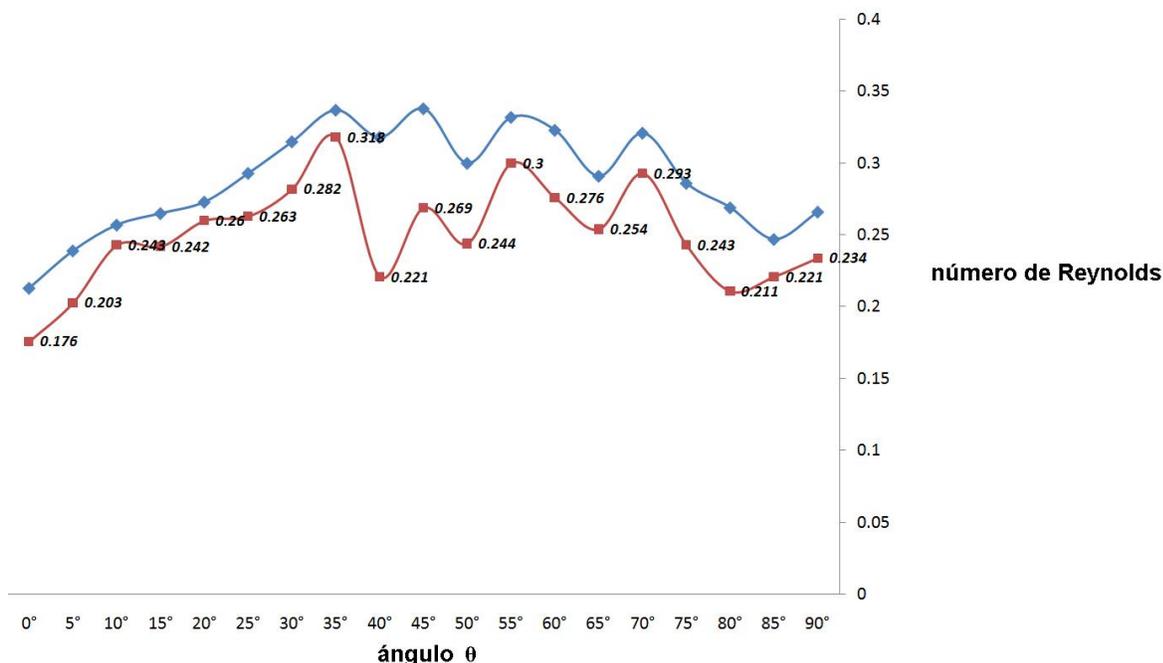


Figura 3.3: Comparación del máximo número de Reynolds para cada ángulo analizado.

Donde la MCCL es analizada:

- ◆ En todo su volumen.
- Sólo en la región de interés.

se da la reacción limitante. En el caso de los diseños típicos de MCCL analizados hasta ahora (primera y segunda generación del CIDETEQ), los dos electrodos de la MCCL, es decir el ánodo y el cátodo, tienen exactamente la misma área. En particular, para el diseño de primera generación CIDETEQ el área del cátodo es calculada como sigue:

$$A = 55 \text{ (mm)} \cdot 1 \text{ (mm)} = 0.55 \text{ (cm}^2\text{)} \quad (3.1)$$

Si se lograra incrementar el área del cátodo, se podría incrementar también la corriente total extraída de la MCCL. Este resultado sugiere hacer una extensión del área de los electrodos. Una primer propuesta es mostrada en la Figura 3.4.

Sin embargo, en este caso los electrodos sólo pueden ser extendidos hasta antes de la interfaz líquido-líquido debido a que los electrodos no pueden tocarse entre sí (ya que eso provocaría un corto circuito eléctrico). Además, al hacer esto se reduciría la distancia entre un electrodo y el reactante opuesto (es decir, el reactante que no reacciona en él), aumentando así la probabilidad de un corto circuito químico; por ejemplo que el oxígeno llegue a tocar la superficie del ánodo.

Bajo la suposición de que la interfaz líquido-líquido se lograra hacer muy delgada (tanto que su anchura sea despreciable), el área de los electrodos, y en particular la del cátodo, no se podría incrementar en gran proporción. Dicha área se calcula como sigue:

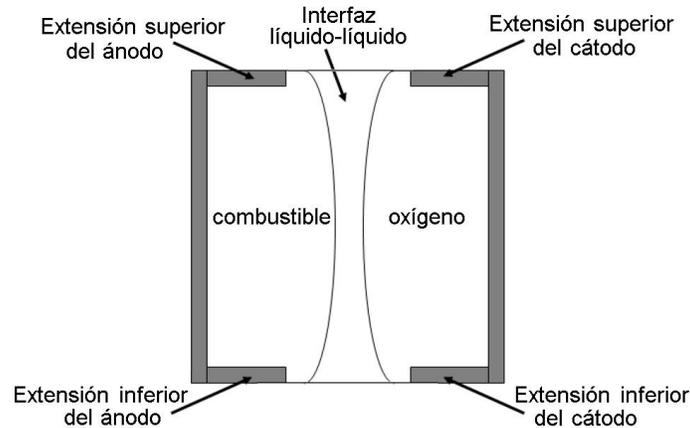


Figura 3.4: Extensión del área de los electrodos en la MCCL (diseño primera generación).

$$\begin{aligned}
 A &< \underbrace{55 \text{ (mm)} \cdot 1 \text{ (mm)}}_{\text{área original}} + \underbrace{55 \text{ (mm)} \cdot 1 \text{ (mm)}}_{\text{área de la extensión superior}} + \underbrace{55 \text{ (mm)} \cdot 1 \text{ (mm)}}_{\text{área de la extensión inferior}} \\
 A &< 1.65 \text{ (cm}^2\text{)} \qquad \qquad \qquad (3.2)
 \end{aligned}$$

El símbolo < en la anterior expresión es debido a que los electrodos no pueden tocarse entre sí. Por lo tanto el área siempre será menor que el área calculada suponiendo que se tocan los electrodos.

En resumen, hasta ahora se tienen las siguientes conclusiones:

### 3.1.1. Conclusiones

- ☞ El número de Reynolds más bajo se obtiene cuando los brazos de inyección de los fluidos son paralelos; sin embargo, se pueden obtener números de Reynolds bajos para casi cualquier ángulo de inyección de los fluidos.
- ☞ Con el fin de aumentar a cantidad de energía total extraída de la celda, uno puede tratar de aumentar el área de los electrodos; sin embargo, éstos sólo pueden ser extendidos hasta antes de la interfaz líquido-líquido debido a que los electrodos no pueden tocarse entre sí, lo cual limita el rendimiento del diseño típico.
- ☞ Al reducir la distancia entre un electrodo y el reactante opuesto se aumenta la probabilidad de un corto circuito químico.
- ☞ Para el diseño típico de MCCL se puede incrementar el área de un electrodo en una razón de 3 veces con respecto al área del electrodo del diseño original en el mejor de los casos.

Con base en las conclusiones de la presente sección, se propone un nuevo diseño de MCCL que resulte en un mejor desempeño y operación.

## 3.2. Primer nuevo diseño de MCCL propuesto; diseño cilindro

En la Figura 3.5 se muestra la primer propuesta de nuevo diseño de MCCL denominado a partir de ahora *diseño cilindro*. El diseño cilindro consta de dos cilindros concéntricos<sup>1</sup>. Dentro de cada cilindro fluyen ambos reactantes (combustible y oxígeno). Particularmente se ha elegido introducir el oxígeno en el cilindro cuyas paredes estan delimitadas por los radios  $r_2$  y  $r_3$ , esto debido a que así el área del cátodo será la superficie exterior de la MCCL<sup>2</sup>. En caso de introducir el oxígeno en el cilindro cuyas paredes estan delimitadas por los radios  $r_1$  y  $r_2$ , el área del cátodo sería la superficie interior de la MCCL, la cual es varias veces más pequeña que la superficie exterior, limitando así la cantidad de corriente total extraída de la MCCL.

Ambos cilindros son separados en un principio por una “pared” entre ellos (representada por la longitud “M” y el grosor “Q” en la Figura 3.5). Esta pared comienza desde el punto donde son inyectados los fluidos, sin embargo hay una distancia donde dicha pared desaparece. El punto donde la pared desaparece es el punto donde los líquidos se tocan por primera vez. A partir de ese punto, la naturaleza laminar de los fluidos es la que los mantiene separados.

Para que la construcción física del diseño cilindro sea posible, el diseño cuenta con ocho placas que sirven de sostén a ambos cilindros concéntricos. El grosor de dichas placas es de 20 ( $\mu\text{m}$ ). Cuatro de estas placas se encuentran en la parte superior de la MCCL (representadas por la longitud “M<sub>2</sub>” en la Figura 3.5a). Las otras cuatro placas se encuentran en la parte inferior de la MCCL (representadas por la longitud “O” en la Figura 3.5b).

De primer instancia se puede apreciar que el diseño cilindro satisface la primer conclusión de la Sección 3.1.1, es decir: para obtener el más bajo número de Reynolds posible, ambos conductos por donde se inyectan los fluidos deben ser paralelos entre sí.

Para evaluar si el diseño cilindro satisface las demás conclusiones de la Sección 3.1.1 se procede a analizar los fenómenos de transporte presentes en la MCCL. Como primer paso se definen las dimensiones del diseño cilindro. Para poder comparar el rendimiento del diseño cilindro con respecto al diseño típico de MCCL se debe considerar mantener el mismo volumen total que ocupen los fluidos en ambos diseños. Por lo tanto, las dimensiones del diseño cilindro son calculadas con base a las dimensiones de la Figura 2.22.

Por otro lado, es importante resaltar que los valores de la Tabla 2.7 usados para las simulaciones de la Sección 2.4.2 son los valores usados en el Laboratorio de Electroquímica del CIDETEQ. Estos valores son el resultado de evaluaciones de la operación de la MCCL implementada físicamente. Dentro de los resultados que se han obtenido experimentalmente resalta el hecho de que cuando se aumenta la velocidad de entrada del oxígeno se obtiene una mayor cantidad de energía total de la MCCL. Es por esta razón que en la Tabla 2.7 se puede observar que la velocidad de entrada del oxígeno es más alta que la velocidad de entrada del combustible.

Al introducir un fluido más rápidamente que el otro se provoca un fenómeno en la MCCL

---

<sup>1</sup>Para una mejor apreciación de las dimensiones, en la Figura 3.5 sólo se muestra una cuarta parte de la sección transversal del *diseño cilindro*.

<sup>2</sup>El área del cátodo (superficie exterior) es calculada más adelante (Ecuación 3.4).

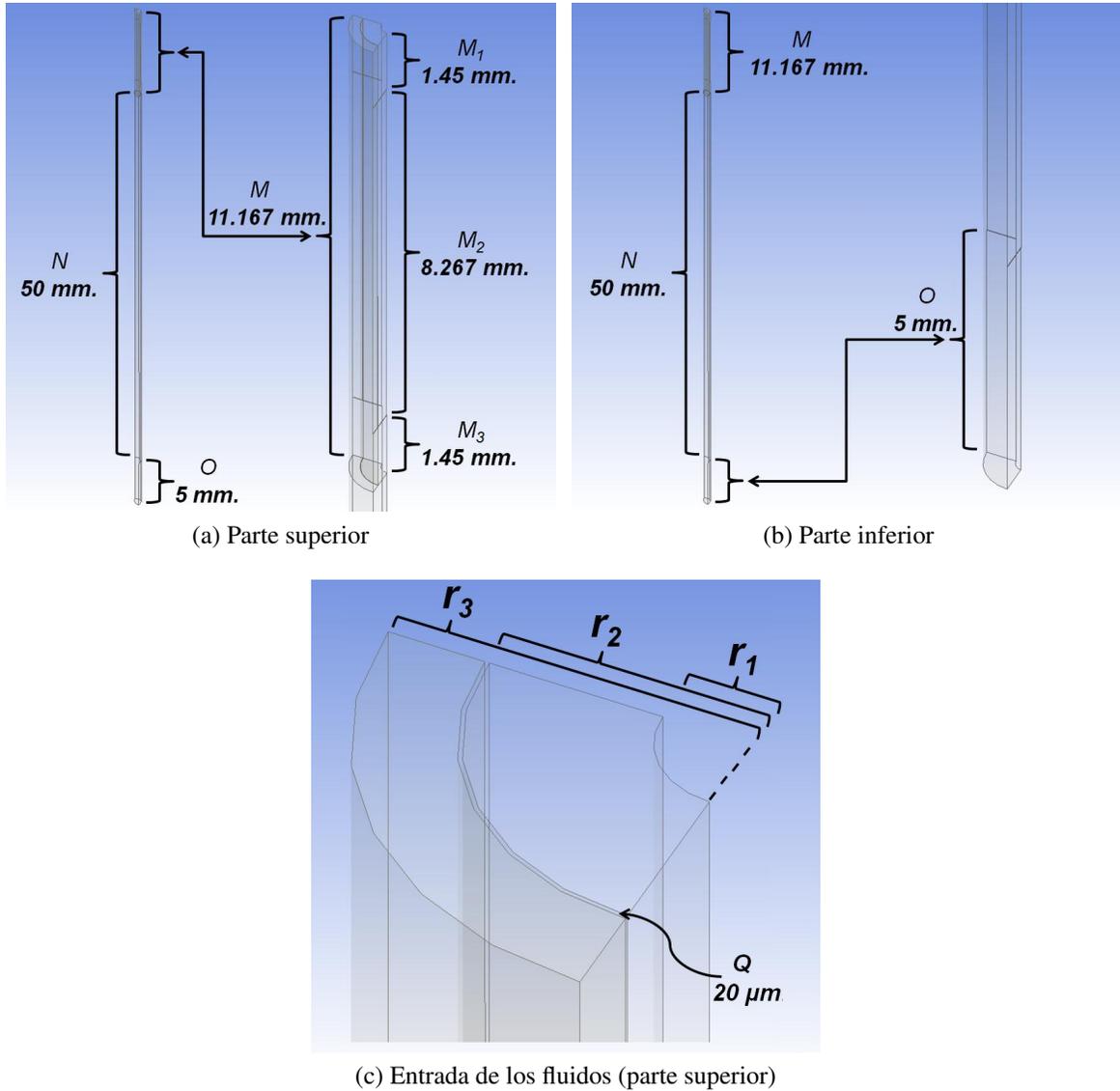


Figura 3.5: Primer propuesta de nuevo diseño; *diseño cilindro*.

que se denomina *desplazamiento de la interfaz líquido-líquido*. Sin embargo, este fenómeno es estudiado más adelante en el presente trabajo (ver Sección 3.6). Por esta razón, para evaluar y comparar el rendimiento de los diseños *primera generación* y *cilindro* se asume a partir de ahora que ambos reactantes son inyectados a la misma velocidad. Sin pérdida de generalidad, se considera usar la velocidad de  $8.9285 \times 10^{-4}$  ( $m/s$ ) (velocidad del combustible en la Tabla 2.7).

Al inyectar los fluidos a la misma velocidad se tiene que el volumen ocupado por cada uno de ellos en la MCCL es también el mismo. El volumen total (definido como  $V$ ) de la MCCL en el diseño típico de primera generación es calculado como sigue:

$$V \approx 2 \cdot \overbrace{\underbrace{66.811 \text{ (mm)}}_{\text{largo de la MCCL}} \cdot \underbrace{1 \text{ (mm)} \cdot 1 \text{ (mm)}}_{\text{área transversal en la entrada de un reactante}}}^{\text{volumen que ocupa un reactante}} \quad (3.3)$$

Por simplicidad se asume que el largo de la MCCL primera generación es el mismo para el diseño cilindro. Además, el radio  $r_1$  en la Figura es un valor que se propone. En este caso se propone un valor de  $r_1 = 0.2 \text{ (mm)}$ . Dado esto se tiene que, para asegurar que los fluidos ocupan el mismo volumen en el diseño de primera generación y en el diseño cilindro, las dimensiones de este último son las mostradas en la Tabla 3.1.

largo de la MCCL = 66.811 (mm)	(valor propuesto)
$r_1 = 0.2 \text{ (mm)}$	(valor propuesto)
$r_2 = 0.5986 \text{ (mm)}$	
$r_3 = 0.8226 \text{ (mm)}$	

Tabla 3.1: Dimensiones del diseño cilindro calculadas para mantener el mismo volumen de los fluidos que en el diseño de primera generación.

Una vez que se tienen las dimensiones del diseño cilindro se procede a realizar el dibujo de la geometría básica en el software de AEF. La geometría tridimensional terminada se muestra en la Figura 3.6.

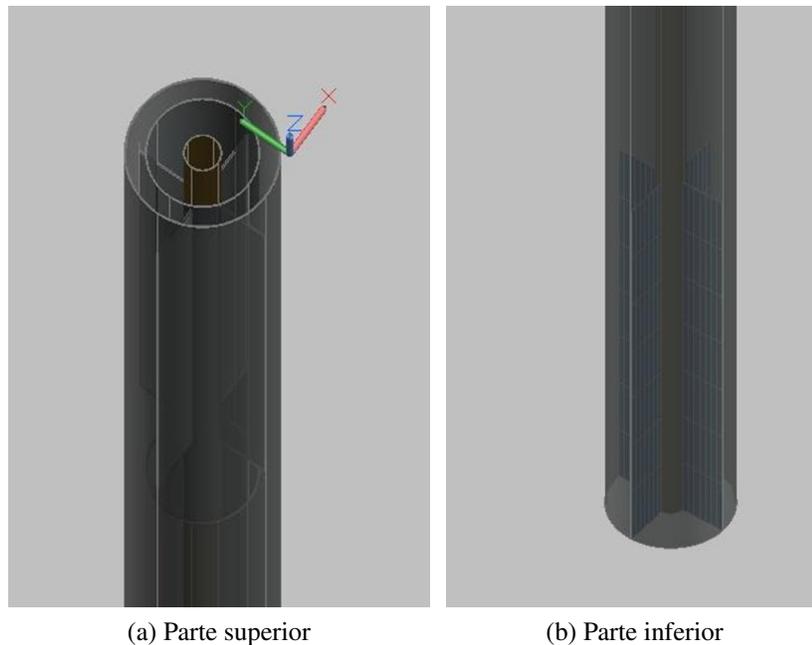


Figura 3.6: Geometría del diseño cilindro.

Ahora se prosigue a realizar las simulaciones de la dinámica de la MCCL. Se usan nuevamente los valores de la Tabla 2.7 con la diferencia de que ahora la velocidad del oxígeno

es  $8.9285e-04$  ( $m/s$ ) (igual que la velocidad del combustible).

El primer paso es asegurarnos que la MCCL esté operando con fluidos en régimen laminar. Para esto se identifica nuevamente cuál es el mayor número de Reynolds presente en la MCCL. Bajo el criterio de analizar sólo la región de interés, en la Figura 3.7 se muestra la comparación de los perfiles del número de Reynolds del diseño de primera generación<sup>3</sup> con respecto al diseño cilindro.

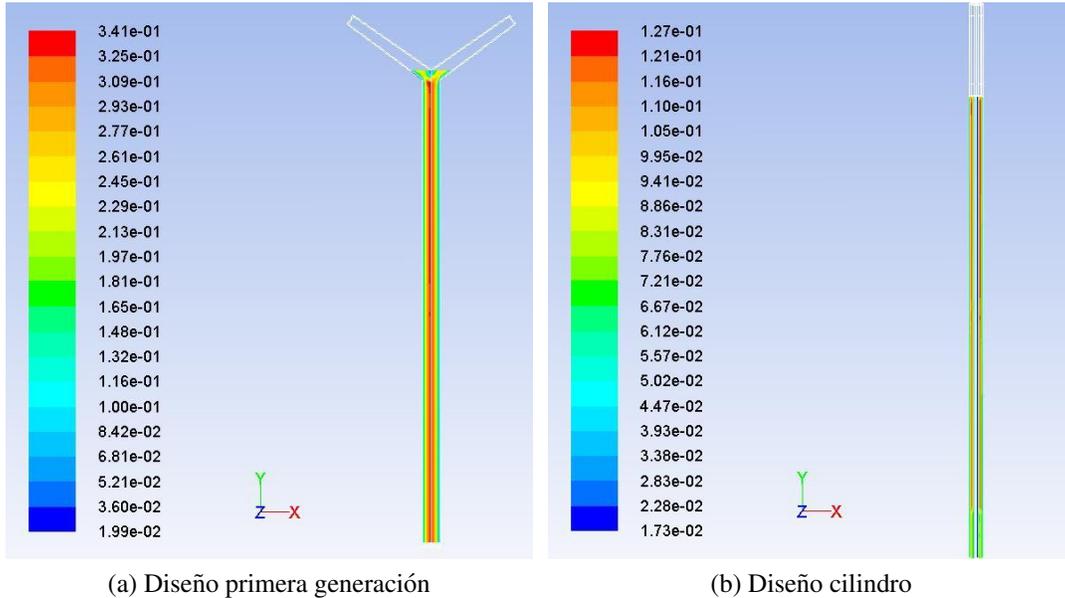


Figura 3.7: Comparación de los perfiles del número de Reynolds (adimensional) del (3.7a) diseño de primera generación con respecto a (3.7b) el diseño cilindro.

Como se puede apreciar en las escalas de las Figuras 3.7a y 3.7b, en el diseño cilindro se tiene un máximo número de Reynolds menor que en el diseño típico de MCCL de primera generación. Incluso es menor que el más bajo número de Reynolds registrado en la gráfica de la Figura 3.3. Esto representa una mejora en el transporte de momento.

Siguiendo con la comparación de ambos diseños, se procede ahora a evaluar la cantidad de corriente total extraída de la MCCL. Para esto es necesario calcular la densidad de corriente promedio en el cátodo. La comparación de los perfiles de la densidad de corriente a lo largo del cátodo se muestran en la Figura 3.8.

La Figura 3.8a muestra que los perfiles de la densidad de corriente en el cátodo se mantienen igual que los calculados en la Sección 2.4.2 (Figura 2.27).

Haciendo uso nuevamente de las herramientas del paquete de AEF, se calcula la densidad de corriente promedio ( $i_{av}$ ) en el cátodo para cada uno de los diseños. Así se tiene que para el diseño típico de MCCL de primera generación  $i_{av} = 7.639$  ( $mA/cm^2$ ). Mientras que para el diseño cilindro se tiene que  $i_{av} = 6.2366$  ( $mA/cm^2$ ).

Este resultado indica que el diseño cilindro presenta una menor densidad de corriente promedio a lo largo del cátodo. Sin embargo, la corriente total extraída de la MCCL no sólo

<sup>3</sup>Se realizó una nueva simulación del diseño típico de MCCL de primera generación considerando ahora la misma velocidad para ambos fluidos. Por esta razón los resultados de las Figuras 2.24 y 3.7a son diferentes.

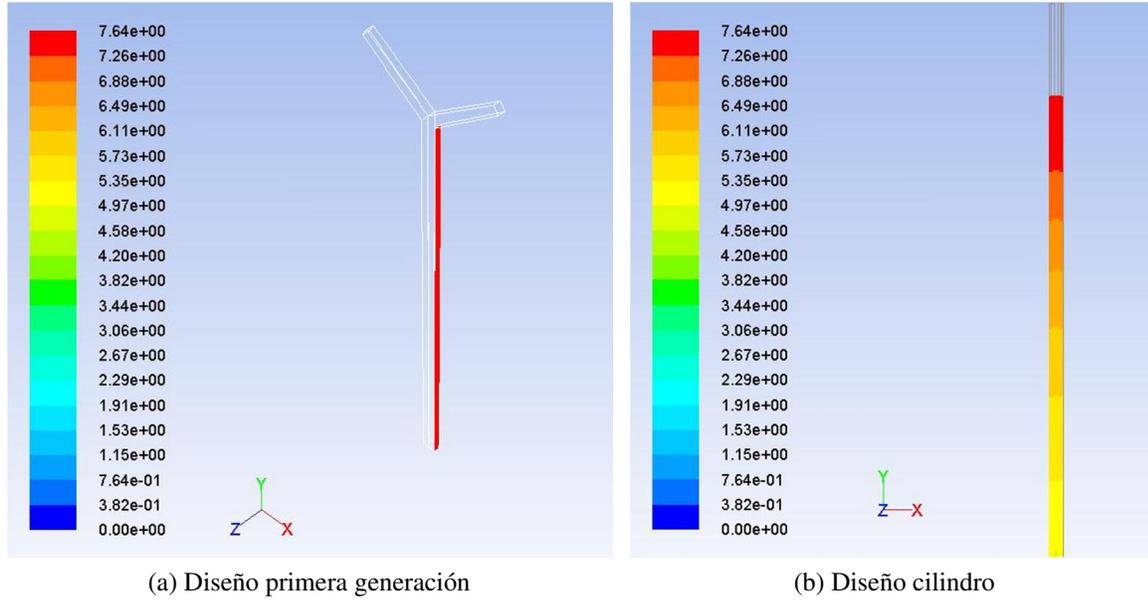


Figura 3.8: Comparación de los perfiles de la densidad de corriente (en miliamperes sobre centímetro cuadrado  $mA/cm^2$ ) del (3.8a) diseño de primera generación con respecto a (3.8b) el diseño cilindro.

depende de  $i_{av}$ , sino también depende del área del cátodo  $A$ . El área del cátodo en el diseño de primera generación ya fue calculada (Ecuación 3.1). Para el diseño cilindro, el área del cátodo es calculada como sigue:

$$A = \pi \cdot 2 \cdot 0.8226 \text{ (mm)} \cdot 55 \text{ (mm)} = 2.8427 \text{ (cm}^2\text{)} \quad (3.4)$$

Ahora, usando la Ecuación 2.5 se calcula la corriente total extraída de la MCCL para ambos diseños. En el caso del diseño típico de MCCL de primera generación, la corriente total es:

$$I = i_{av} \cdot A = 7.639 \text{ (mA/cm}^2\text{)} \cdot 0.55 \text{ (cm}^2\text{)} \approx 4.2 \text{ (mA)} \quad (3.5)$$

Para el diseño cilindro, la corriente total es:

$$I = i_{av} \cdot A = 6.2366 \text{ (mA/cm}^2\text{)} \cdot 2.8427 \text{ (cm}^2\text{)} \approx 17.73 \text{ (mA)} \quad (3.6)$$

De acuerdo a lo anterior, se puede ver que a pesar de que en el diseño cilindro existe una menor densidad de corriente promedio en el cátodo con respecto al diseño típico de MCCL de primera generación, la corriente total extraída de la MCCL es mayor (más de cuatro veces mayor). Esto es gracias a que el diseño cilindro permite tener una mayor área del cátodo usando el mismo volumen que el usado por el diseño primera generación. Incluso el área del cátodo es mayor aún que el área calculada bajo la suposición de extender los electrodos (calculada con la Ecuación 3.2).

En el diseño cilindro, el área del cátodo es incrementada (con respecto al área calculada en la Ecuación 3.2) sin necesidad de reducir la distancia entre un electrodo y el reactante

opuesto. Esto significa que se puede extraer una mayor cantidad de corriente de la MCCL sin aumentar las posibilidades de que se presente un corto circuito químico.

Dicho esto, el diseño cilindro satisface todas las conclusiones de la Sección 3.1.1; a esto se atribuye que su rendimiento sea mejor en comparación con el diseño típico de MCCL.

Además de la cantidad de corriente total extraída de la MCCL, existe otro factor que puede indicar que tan mejor es el diseño cilindro con respecto al diseño típico de MCCL. Este factor es el *aprovechamiento del combustible*. El aprovechamiento del combustible es un porcentaje determinado por la razón entre la concentración de combustible medida en la salida de la MCCL con respecto a la concentración de combustible en la entrada de la misma [8] [32].

Utilizando las herramientas del paquete de AEF se mide la concentración de combustible en la salida de los fluidos y se obtiene la razón con respecto a la concentración en la entrada. En la Figura 3.9 se muestra la comparación de los perfiles de concentración de combustible en la salida de la MCCL y se indica el porcentaje de aprovechamiento de combustible calculado para ambos diseños.

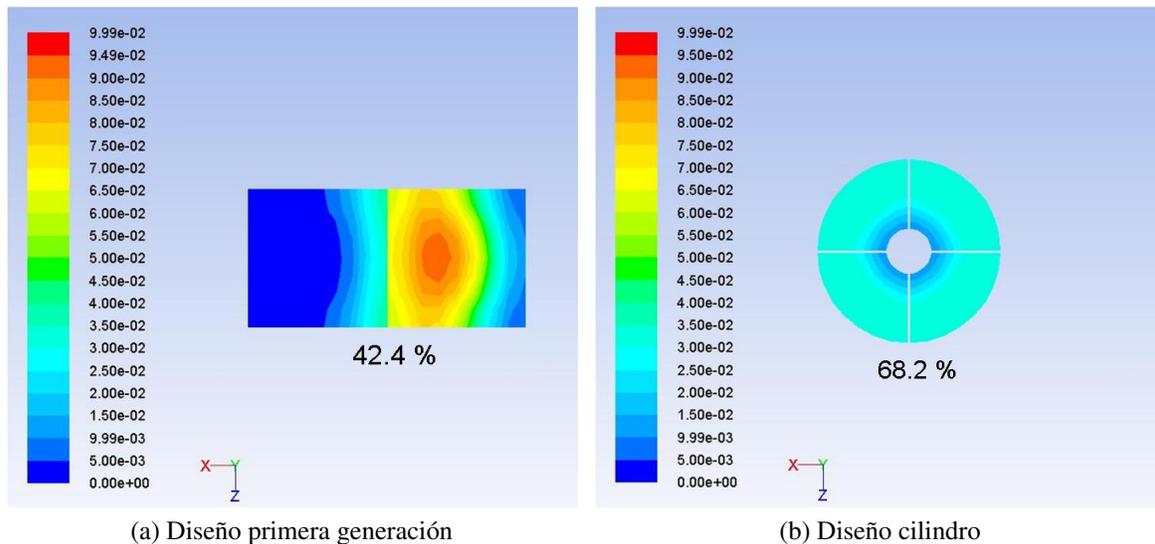


Figura 3.9: Comparación de los perfiles de concentración de combustible (en kilomoles sobre metro cúbico  $kmol/m^3$ ) en la salida de la MCCL e indicación del porcentaje de aprovechamiento de combustible en (3.9a) el diseño de primera generación y en (3.9b) el diseño cilindro.

Como se puede ver en la Figura 3.9, el diseño cilindro ofrece un mejor aprovechamiento de combustible en comparación con el diseño típico de MCCL. Este mayor aprovechamiento de combustible se atribuye a que al incrementar el área del cátodo se propicia también la reacción entre más moléculas de reactantes. En particular, la Figura 3.9 revela que en el diseño cilindro se propicia que reaccionen una mayor cantidad de moléculas de combustible. Es natural que al obtener una mayor cantidad de energía de la MCCL se tenga también un mayor aprovechamiento del combustible.

En resumen, hasta ahora se tienen las siguientes conclusiones:

### 3.2.1. Conclusiones

- ☞ Para poder comparar el rendimiento de diversos diseños, estos diseños deberán mantener el mismo volumen total que ocupen cada uno de los fluidos.
- ☞ En el diseño cilindro se tiene un máximo número de Reynolds menor que el máximo  $Re$  de cualquier otro diseño analizado hasta ahora.
- ☞ A pesar de que en el diseño cilindro existe una menor densidad de corriente promedio en el cátodo con respecto al diseño típico de MCCL de primera generación, la corriente total extraída de la MCCL es mayor (más de cuatro veces mayor).
- ☞ El diseño cilindro permite tener una mayor área del cátodo usando el mismo volumen que el usado por el diseño primera generación. Incluso el área del cátodo es mayor aún que el área calculada con la Ecuación 3.2.
- ☞ En el diseño cilindro se puede extraer una mayor cantidad de corriente de la MCCL sin aumentar las posibilidades de que se presente un corto circuito químico.
- ☞ En comparación con el diseño típico de MCCL, el diseño cilindro presenta un mayor aprovechamiento del combustible ya que se propicia que reaccionen una mayor cantidad de moléculas de combustible.

Con la mejora en el rendimiento del nuevo diseño propuesto (diseño cilindro) (Sección 3.2) se cumple el Objetivo ③ planteado en este trabajo.

### 3.3. Aumento del área de los electrodos

Como se pudo ver en la Sección 3.2, el área del electrodo donde se da la reacción limitante (en este caso, el área del cátodo) es una característica muy importante de la MCCL. La cantidad de energía que se extrae de la MCCL es directamente proporcional a dicha área. Esta razón motiva a pensar que si se pudiera incrementar en gran proporción el área del cátodo se incrementaría también la cantidad de energía total extraída de la MCCL. Sin embargo, es posible que en nuestro intento por incrementar el área del cátodo se vean perjudicados otros aspectos como lo es el aprovechamiento del combustible por ejemplo. Esto implicaría que aunque tuviéramos una gran área de donde extraer los electrones, no habría “electrones para extraer” debido a que habría una gran cantidad de combustible que no se estaría aprovechando. Un ejemplo de lo descrito anteriormente se ve a continuación.

Tomando como referencia la geometría básica del diseño cilindro se puede notar que el área del cátodo depende del radio  $r_3$ . En vista que al incrementar el área se incrementa la cantidad de corriente extraída de la MCCL, se sugiere incrementar los radios de la geometría en una proporción de 10. Por lo tanto, los radios  $r_1$ ,  $r_2$  y  $r_3$  serán diez veces más grandes en magnitud que los valores de la Tabla 3.1, es decir, los valores de este nuevo diseño<sup>4</sup> serán los mostrados en la Tabla 3.2.

---

<sup>4</sup>La utilidad de este diseño es sólo la de evaluación de factores como el aumento en el área del radio  $r_3$ , o la reducción de la distancia entre los electrodos (como se verá más adelante), por tal razón sus dimensiones no son calculadas para mantener el mismo volumen que los diseños anteriores.

largo de la MCCL = 66.811 (mm)
$r_1 = 2$ (mm)
$r_2 = 5.986$ (mm)
$r_3 = 8.226$ (mm)

Tabla 3.2: Dimensiones del diseño cilindro aumentado diez veces en la magnitud de sus radios.

Del mismo modo que se hizo con el diseño cilindro original, se realizaron las simulaciones de los diferentes fenómenos de transporte a este nuevo diseño aumentado diez veces en la magnitud de sus radios, primordialmente se analizó el transporte de masa. Usando nuevamente los materiales de la Tabla 2.1 y los valores de la Tabla 2.7 (con la consideración de introducir ambos fluidos a la misma velocidad,  $8.9285e-04$  (m/s)) se obtuvieron los perfiles de la concentración de combustible a lo largo y en la salida de la MCCL y se calculó el aprovechamiento de combustible en la MCCL (ver Figura 3.10).

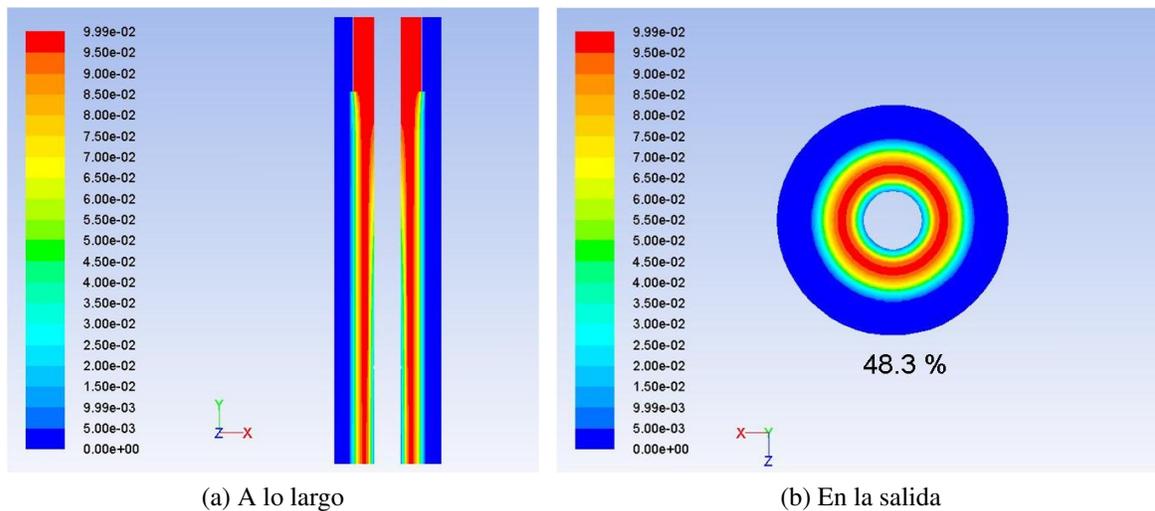


Figura 3.10: Perfiles de concentración de combustible (en kilomoles sobre metro cúbico  $kmol/m^3$ ) (3.10a) a lo largo y (3.10b) en la salida de la MCCL e indicación del porcentaje de aprovechamiento de combustible en el diseño cilindro aumentado diez veces en la magnitud de sus radios.

En la Figura 3.10a se puede apreciar que la concentración de combustible se mantiene muy alta a lo largo de la MCCL, esto significa que sólo una pequeña cantidad de combustible está reaccionando en el ánodo. En la Figura 3.10b se puede ver que el aprovechamiento que se le da al combustible en este nuevo diseño es muy bajo, incluso es más bajo que el aprovechamiento del diseño típico de MCCL de primera generación (Figura 3.9a). Esto revela que aunque se tenga una mayor área del cátodo al incrementar en magnitud los radios del diseño cilindro, el combustible presenta un decremento en su aprovechamiento, teniendo así una menor cantidad de electrones liberados debido a la poca cantidad de moléculas que están reaccionando, implicando una baja cantidad de energía total extraída de la MCCL.

Siguiendo con la búsqueda de mejorar la operación de la MCCL, se analizan los resultados citados en nuestra hipótesis. En este punto es importante mencionar que se busca de primer instancia encontrar una “estrategia” para aumentar el rendimiento de la MCCL cambiando únicamente variables del sistema que tengan que ver con la geometría del diseño, o la disposición de los electrodos. Una vez que se cuente con un diseño que sea mejor que el diseño típico de MCCL tan sólo por sus características en la geometría o la posición de los electrodos, se proseguirá (ver Sección 5.2) a estudiar la posibilidad de usar diferentes materiales que presenten una mayor difusividad, o reactivos a una mayor concentración de entrada por ejemplo.

### 3.4. Reducción de la distancia entre de los electrodos

Al mitigar el problema del transporte de masa se puede propiciar la reacción de las especies. Si se lograra reducir la distancia entre los electrodos se reduciría también la distancia que tienen que recorrer las moléculas de reactivo para llegar al sitio activo, mejorando así el transporte de masa. Para aplicar esta hipótesis a nuestra celda de combustible, se toma nuevamente como referencia la geometría básica del diseño cilindro, y se reducirá la distancia de los electrodos. Para esto se modificará nuevamente la magnitud de los radios. El radio  $r_3$  se aumentará nuevamente en una proporción de diez, esto con el fin de seguir contando con un área de cátodo más grande que la del diseño cilindro original. Sin embargo los radios  $r_1$  y  $r_2$  se aumentarán en una proporción aún mayor que diez, esto con el fin de reducir la distancia entre ellos y el radio  $r_3$ . Para este nuevo diseño se proponen las dimensiones de la Tabla 3.3

$\text{largo de la MCCL} = 66.811 \text{ (mm)}$	(valor propuesto)
$r_1 = 7 \text{ (mm)}$	(valor propuesto)
$r_2 = 7.7818 \text{ (mm)}$	
$r_3 = 8.226 \text{ (mm)}$	

Tabla 3.3: Dimensiones del diseño cilindro modificado en la magnitud de sus radios para reducir la distancia entre los electrodos.

Usando nuevamente los materiales de la Tabla 2.1 y los valores de la Tabla 2.7 (con la consideración de introducir ambos fluidos a la misma velocidad,  $8.9285e-04 \text{ (m/s)}$ ) se obtuvieron los perfiles de la concentración de combustible a lo largo y en la salida de la MCCL y se calculó el aprovechamiento de combustible en la MCCL (ver Figura 3.11).

La Figura 3.11a se puede apreciar que la concentración de combustible disminuye conforme los fluidos se acercan a la salida de la MCCL, esto significa que una gran cantidad de combustible está reaccionando en el ánodo. En la Figura 3.10b se puede ver que el aprovechamiento que se le da al combustible en este nuevo diseño es considerablemente mayor que en el diseño cilindro aumentado diez veces en la magnitud de sus radios. Incluso es apenas un poco mayor el aprovechamiento del combustible con respecto al diseño cilindro original, sin embargo, este no es el resultado importante, sino que se ha logrado aumentar considerablemente el área del cátodo (para ser exactos, diez veces mayor área del cátodo que el diseño cilindro original) sin afectar el aprovechamiento del combustible en la MCCL.

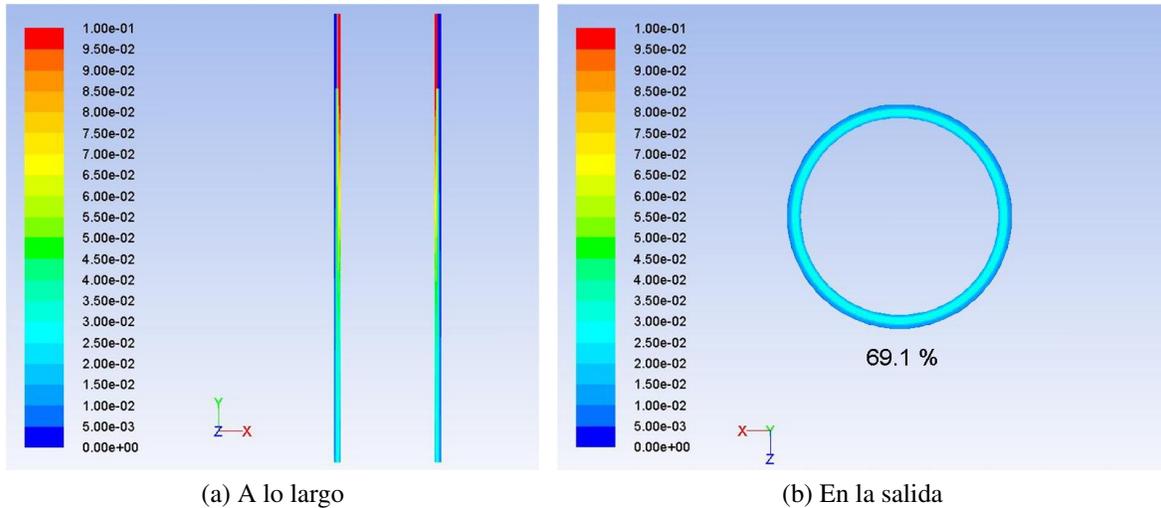


Figura 3.11: Perfiles de concentración de combustible (en kilomoles sobre metro cúbico  $kmol/m^3$ ) (3.11a) a lo largo y (3.11b) en la salida de la MCCL e indicación del porcentaje de aprovechamiento de combustible en el diseño cilindro modificado en la magnitud de sus radios para reducir la distancia entre los electrodos.

En resumen, hasta ahora se tienen las siguientes conclusiones:

### 3.4.1. Conclusiones

- ☞ Al incrementar en una proporción de diez la magnitud de los radios del diseño cilindro, el combustible presenta un decremento en su aprovechamiento, teniendo así una menor cantidad de electrones liberados debido a la poca cantidad de moléculas que están reaccionando, implicando una baja cantidad de energía total extraída de la MCCL.
- ☞ Para obtener una mayor cantidad de energía de la MCCL se puede recurrir a aumentar el área de los electrodos (particularmente la del cátodo) sin aumentar la distancia entre ellos, ya que esto implica aumentar la distancia que tienen que recorrer las moléculas de reactivo para llegar al sitio activo, inhibiendo la reacción de las especies.

Con base en las conclusiones de la presente sección, se propone un segundo diseño de MCCL que resulte en un mejor desempeño y operación.

## 3.5. Segundo nuevo diseño de MCCL propuesto; diseño estrella

Tomando como referencia la geometría básica del diseño cilindro, se busca la manera de incrementar el área de los electrodos (particularmente la del cátodo) sin aumentar la distancia entre ellos. La segunda propuesta de nuevo diseño de MCCL denominado a partir de ahora *diseño estrella* es una derivación del diseño cilindro. El diseño estrella opera exactamente de

la misma forma que el diseño cilindro. Las dimensiones del diseño estrella también son las mismas que el diseño cilindro en cuanto a la longitud de la MCCL. La única, pero notoria modificación es en cuanto a los radios  $r_1$ ,  $r_2$  y  $r_3$  ya que el perímetro circular de los cilindros es sustituido por un perímetro en forma de estrella. Este perímetro permite aumentar considerablemente el área de contacto entre los electrodos y sus reactantes con respecto al diseño cilindro. En la Figura 3.12 se muestra una comparación de la modificación hecha a los radios del diseño cilindro para obtener el diseño estrella.

El diseño estrella consta de dos prismas concéntricos. Estos prismas tienen un perímetro en forma de estrella de doce picos<sup>5</sup>. Al igual que en el diseño cilindro, el oxígeno es introducido en el prisma exterior y el combustible es introducido en el prisma interior. Además también existe una barrera entre los reactantes (combustible y oxígeno) para evitar el mezclado de los mismos. Esta “pared” comienza desde el punto donde son inyectados los fluidos, sin embargo, después de cierta distancia desde la entrada de los líquidos esta pared desaparece. A partir de ese punto, la naturaleza laminar de los fluidos es la que los mantiene separados.

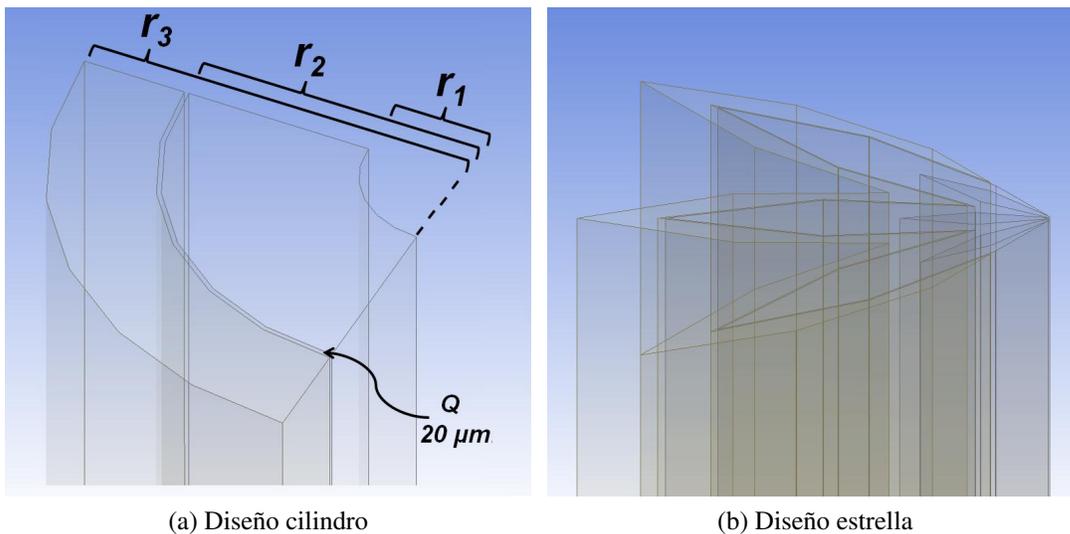


Figura 3.12: Vista desde la parte superior de la MCCL de los perímetros en el (3.12a) diseño cilindro y en el (3.12b) diseño estrella.

Ya que el diseño estrella está basado sólo en una modificación del perímetro circular de los cilindros en el *diseño cilindro*, sus dimensiones le permiten mantener el mismo volumen ocupado por los fluidos que en el diseño típico de MCCL de primera generación. Esto se puede apreciar mejor en la Figura 3.13 donde se muestra la sobre posición del área transversal de entrada de los fluidos en el diseño cilindro y el diseño estrella.

Ambos diseños mantienen no sólo el mismo volumen ocupado por los fluidos, sino además mantienen la misma área de sección transversal. En la Figura 3.14 se hace una com-

<sup>5</sup>Para una mejor apreciación de las dimensiones, en la Figura 3.12b sólo se muestra una cuarta parte de la sección transversal del *diseño estrella*.

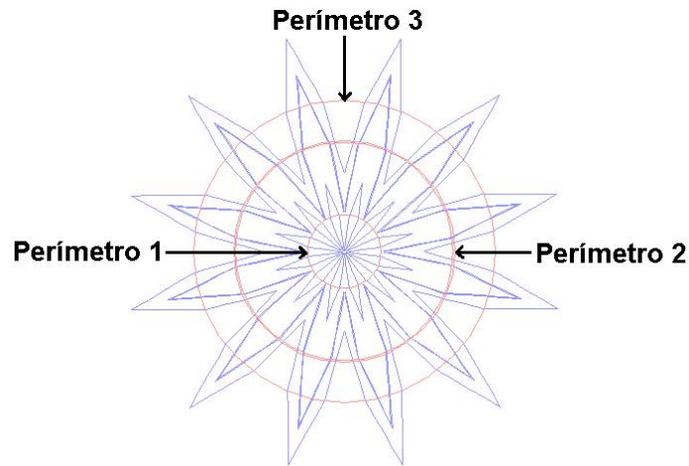


Figura 3.13: Sobre posición del área de sección transversal de entrada de los fluidos en el diseño cilindro y el diseño estrella.

paración del área de sección transversal en la entrada de la MCCL por donde son introducidos tanto el combustible como el oxígeno.

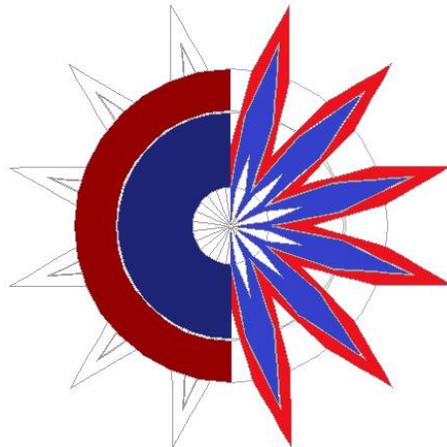


Figura 3.14: Comparación del área de sección transversal de entrada de los fluidos del diseño estrella con respecto al diseño cilindro.

Donde cada color representa el área en la entrada ocupada por:

- El oxígeno en el diseño cilindro.
- El oxígeno en el diseño estrella.
- El combustible en el diseño cilindro.
- El combustible en el diseño estrella.

En la Figura 3.14 se puede apreciar que el área iluminada de color ■ es igual que el área iluminada de color ■. De igual manera, el área iluminada de color ■ es igual que el área

iluminada de color ■. Y dado que las dimensiones del diseño cilindro fueron calculadas para mantener la misma área en la sección transversal de la entrada de los fluidos entonces todas las áreas de la Figura 3.14 son iguales.

Como ya se mencionó, las dimensiones del diseño estrella en cuanto a la longitud de la MCCL son las mismas que el diseño cilindro. Las dimensiones del perímetro de la estrella que forma a los dos prismas concéntricos son mostradas en la Figura 3.15

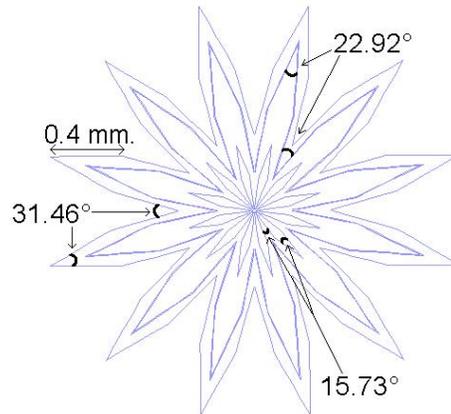


Figura 3.15: Dimensiones del perímetro de los prismas que conforman el diseño estrella.

Del mismo modo que se hizo con el diseño cilindro y el diseño típico de MCCL de primera generación, se realizaron las simulaciones de los diferentes fenómenos de transporte a este nuevo diseño (diseño estrella). Para esto se usaron nuevamente los materiales de la Tabla 2.1 y los valores de la Tabla 2.7 (con la consideración de introducir ambos fluidos a la misma velocidad,  $8.9285e-04$  (m/s)).

El primer paso es asegurarnos que la MCCL esté operando con fluidos en régimen laminar. Para esto se identifica nuevamente cuál es el mayor número de Reynolds presente en la MCCL. Bajo el criterio de analizar sólo la región de interés, en la Figura 3.16 se muestra la comparación de los perfiles del número de Reynolds del diseño cilindro con respecto al diseño estrella.

Como se puede apreciar en las escalas de las Figuras 3.16a y 3.16b, en el diseño estrella se tiene un máximo número de Reynolds mayor que en el diseño cilindro. Sin embargo, aún está muy por debajo de un  $Re = 10$ , con esto aseguramos que los fluidos de la MCCL están en régimen laminar.

Siguiendo con la comparación de ambos diseños, se procede ahora a evaluar la cantidad de corriente total extraída de la MCCL. Para esto es necesario calcular la densidad de corriente promedio en el cátodo. La comparación de los perfiles de la densidad de corriente a lo largo del cátodo se muestran en la Figura 3.17.

Haciendo uso nuevamente de las herramientas del paquete de AEF, se calcula la densidad de corriente promedio ( $i_{av}$ ) en el cátodo para cada uno de los diseños. Así se tiene que para el diseño cilindro  $i_{av} = 6.2366$  (mA/cm<sup>2</sup>). Mientras que para el diseño estrella se tiene que  $i_{av} = 4.67$  (mA/cm<sup>2</sup>).

Este resultado indica que el diseño estrella presenta una menor densidad de corriente promedio a lo largo del cátodo. Sin embargo, la corriente total extraída de la MCCL no

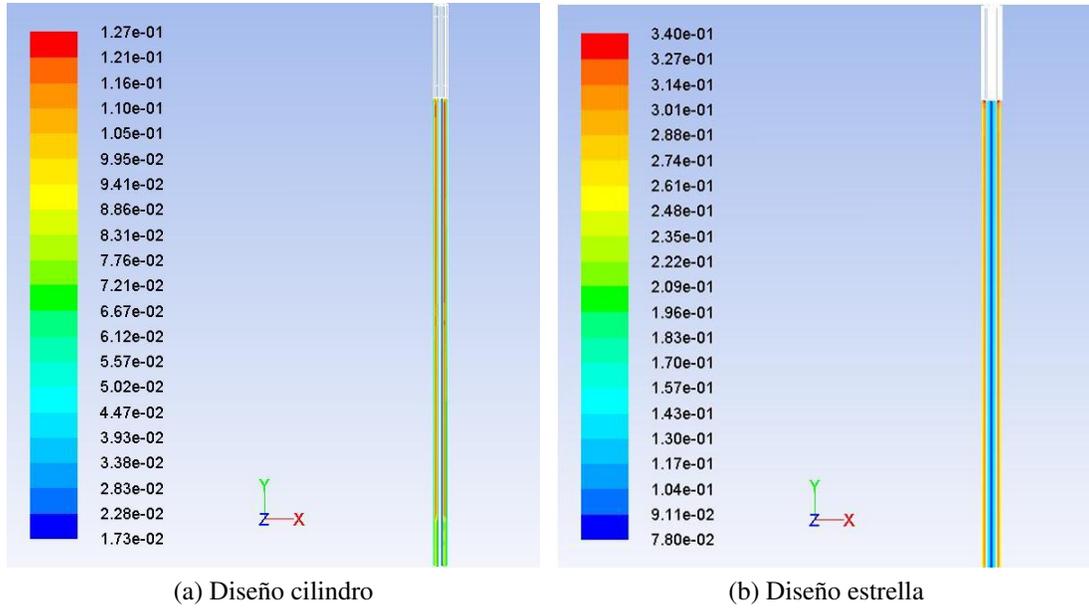


Figura 3.16: Comparación de los perfiles del número de Reynolds (adimensional) del (3.16a) diseño cilindro con respecto a (3.16b) el diseño estrella.

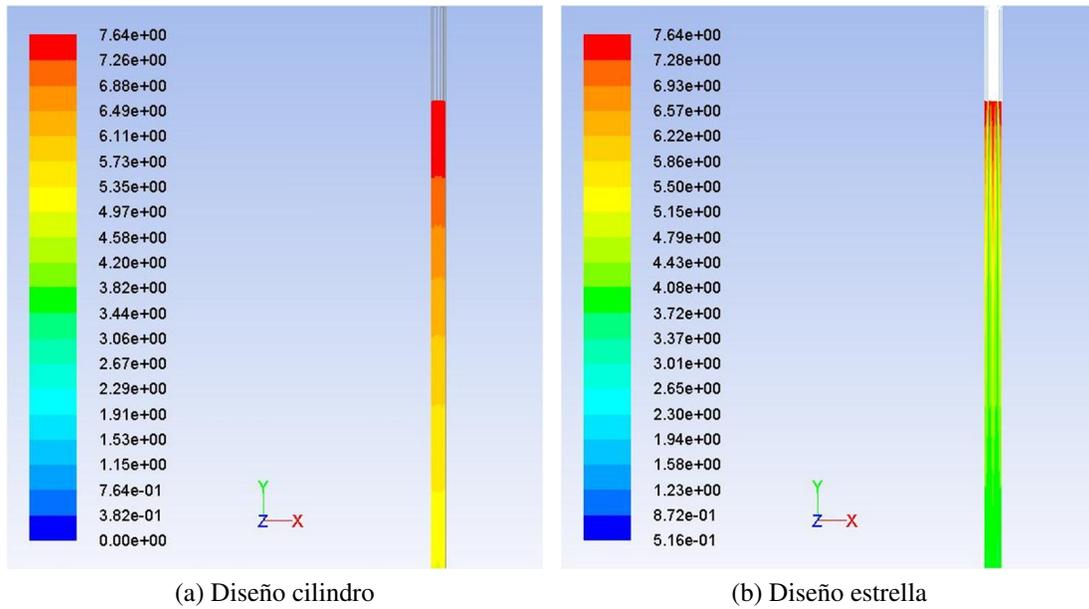


Figura 3.17: Comparación de los perfiles de la densidad de corriente (en miliamperes sobre centímetro cuadrado  $mA/cm^2$ ) del (3.17a) diseño cilindro con respecto a (3.17a) el diseño estrella.

sólo depende de  $i_{av}$ , sino también depende del área del cátodo  $A$ . El área del cátodo en el diseño cilindro ya fue calculada (Ecuación 3.4). Para el diseño estrella, el área del cátodo es calculada como sigue:

$$A \approx 0.4 \text{ (mm)} \cdot 48 \cdot 55 \text{ (mm)} = 10.56 \text{ (cm}^2\text{)} \quad (3.7)$$

La corriente total extraída de la MCCL ya fue calculada (Ecuación 3.6). Para el diseño estrella, la corriente total extraída de la MCCL es calculada como sigue:

$$I = i_{av} \cdot A \approx 4.67 \text{ (mA/cm}^2\text{)} \cdot 10.56 \text{ (cm}^2\text{)} \approx 49.3152 \text{ (mA)} \quad (3.8)$$

De acuerdo a lo anterior, se puede ver que a pesar de que en el diseño estrella existe una menor densidad de corriente promedio en el cátodo con respecto al diseño cilindro, la corriente total extraída de la MCCL es mayor (casi tres veces mayor); y con respecto al diseño típico de MCCL es casi doce veces mayor. Esto es gracias a que el diseño estrella permite tener una mayor área del cátodo usando el mismo volumen que el usado por el diseño cilindro.

Utilizando las herramientas del paquete de AEF se mide la concentración de combustible en la salida de los fluidos y se obtiene la razón con respecto a la concentración en la entrada. En la Figura 3.18 se muestra la comparación de los perfiles de concentración de combustible en la salida de la MCCL y se indica el porcentaje de aprovechamiento de combustible calculado para ambos diseños.

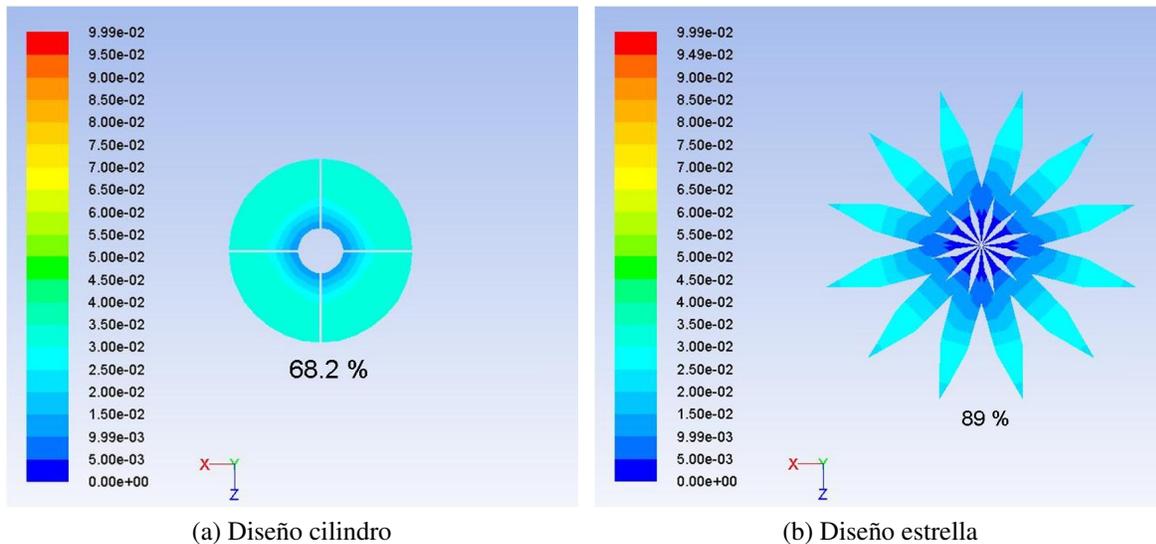


Figura 3.18: Comparación de los perfiles de concentración de combustible (en kilomoles sobre metro cúbico  $\text{kmol/m}^3$ ) en la salida de la MCCL e indicación del porcentaje de aprovechamiento de combustible en (3.18a) el diseño cilindro y en (3.18b) el diseño estrella.

Como se puede ver en la Figura 3.18, el diseño estrella ofrece un mejor aprovechamiento de combustible en comparación con el diseño cilindro. Este mayor aprovechamiento de combustible se atribuye a que al incrementar el área del cátodo se propicia también la reacción entre más moléculas de reactantes. En particular, la Figura 3.18 revela que en el diseño estrella se propicia que reaccionen una mayor cantidad de moléculas de combustible. Es natural que al obtener una mayor cantidad de energía de la MCCL se tenga también un mayor aprovechamiento del combustible.

En el diseño estrella, el área del cátodo es incrementada (con respecto al diseño típico de MCCL y el diseño cilindro) sin necesidad de aumentar la distancia entre los electrodos. Esto significa que se puede extraer una mayor cantidad de corriente de la MCCL sin reducir el aprovechamiento del combustible. Dicho esto, el diseño estrella satisface las conclusiones de la Sección 3.4.1; a esto se atribuye que su rendimiento sea mejor en comparación con los diseños anteriores.

En el diseño estrella se presenta un incremento de cantidad de energía total extraída de la MCCL con respecto a los otros diseños debido a que el área del cátodo es aumentada en gran proporción. En el diseño estrella se propicia que los fluidos reaccionen, implicando esto una disminución de la concentración de los reactantes. En la Figura 3.19 se muestran los perfiles de la concentración de oxígeno en la entrada de la MCCL y a lo largo del cátodo. Es fácil notar que la concentración de oxígeno disminuye rápidamente después de éste toca por primera vez el ánodo y comienza a reaccionar.

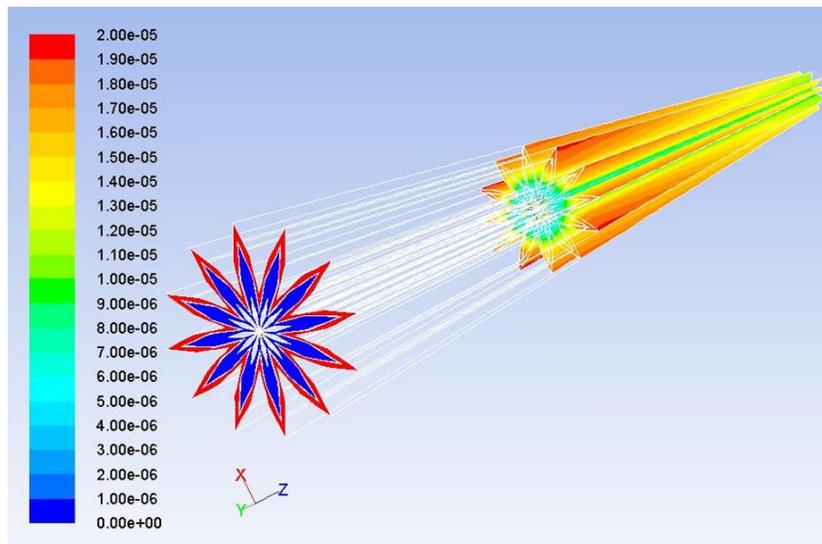


Figura 3.19: Perfiles de la concentración de oxígeno (en kilomoles sobre metro cúbico  $kmol/m^3$ ) en la entrada y a lo largo del cátodo de la MCCL (diseño estrella).

En particular, no es deseable que la concentración de oxígeno en el cátodo disminuya ya que esto implicaría también una disminución de la densidad de corriente y por consiguiente una menor cantidad de energía total extraída de la MCCL (Ecuación 2.4).

Una técnica utilizada para evitar que la concentración de oxígeno en el cátodo disminuya es la llamada *desplazamiento de la interfaz líquido-líquido*.

### 3.6. Desplazamiento de la interfaz líquido-líquido

La técnica denominada desplazamiento de la interfaz líquido-líquido consiste en introducir el oxígeno a una mayor velocidad con respecto al combustible. Esto permite que la concentración de oxígeno se mantenga alta (al menos a una concentración cercana a la concentración de entrada) a lo largo del cátodo. Al mantener una concentración de oxígeno alta

a lo largo del cátodo se incrementará también la densidad de corriente y por consiguiente se extraerá una mayor cantidad de energía de la MCCL.

Para analizar el efecto que tiene el desplazamiento de la interfaz líquido-líquido en la densidad de corriente se incrementó gradualmente la velocidad de entrada de oxígeno y se calculó la densidad de corriente promedio en el cátodo para los diseños: típico (primera generación), cilindro y estrella. Definiendo la velocidad de oxígeno en la entrada usada anteriormente  $8.9285e-04$  (m/s) como *velocidad nominal* se realizaron las simulaciones para una velocidad de oxígeno de entrada de varias veces la velocidad nominal. En la gráfica de la Figura 3.20, en el eje horizontal se grafica las veces que se incremento la velocidad de oxígeno en la entrada de la MCCL. En el eje vertical se grafica la densidad de corriente promedio en el cátodo para los tres diseños: típico (primera generación), cilindro y estrella.

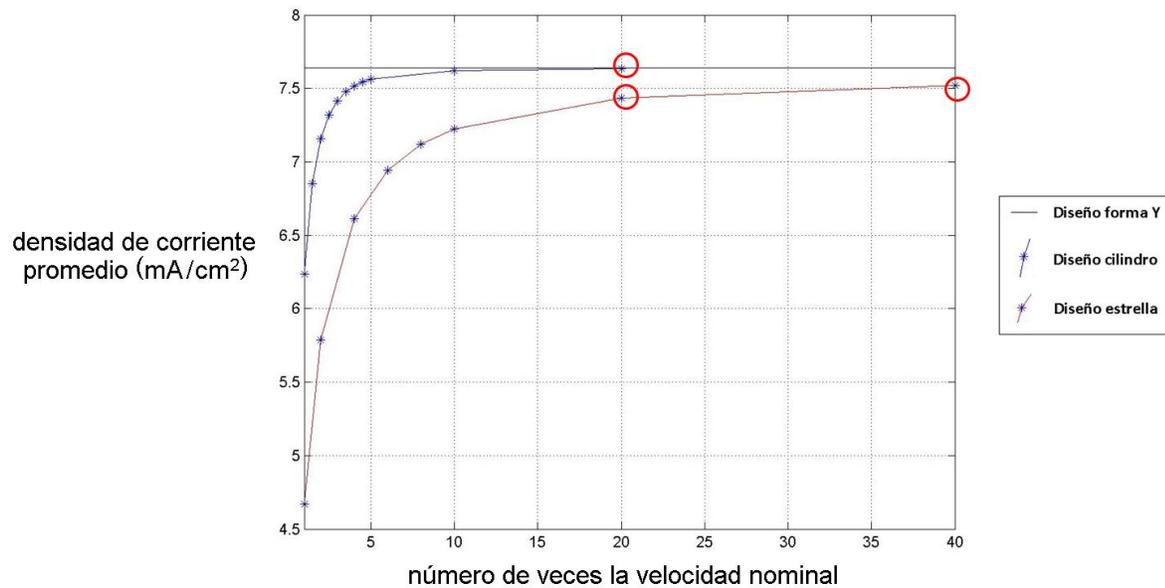


Figura 3.20: Gráfica del efecto del desplazamiento de la interfaz líquido-líquido en la densidad de corriente promedio de la MCCL.

En la gráfica de la Figura 3.20 se puede notar que la densidad de corriente promedio se incrementa conforme la velocidad de oxígeno es aumentada. En el diseño típico (primera generación) no ocurre este fenómeno ya que desde la velocidad nominal ya se cuenta con una alta concentración de oxígeno a lo largo del cátodo, sin embargo hay que recordar que el diseño típico es el que ofrece la menor área de cátodo con respecto a los demás diseños.

El hecho de aumentar la velocidad de oxígeno en la entrada aumenta también la cantidad de corriente total extraída de la MCCL. Sin embargo, de acuerdo a la Ecuación 2.1 se tiene que el número de Reynolds es directamente proporcional a la velocidad de los fluidos. Si se incrementa la velocidad del oxígeno se incrementará también el número de Reynolds. Si el número de Reynolds sobrepasara el valor de 10 en algún lugar de la MCCL, no se podría asegurar un régimen laminar.

En la gráfica de la Figura 3.20 se destacan tres puntos importantes (círculos rojos). Estos puntos corresponden a la densidad de corriente promedio usando una velocidad de oxígeno

en la entrada de veinte veces la velocidad nominal (para el diseño cilindro y estrella) y cuarenta veces la velocidad nominal (únicamente para el diseño estrella). En dichos puntos se puede ver que la densidad de corriente promedio es muy cercana a la más alta densidad de corriente promedio posible de obtener.

Para asegurar que se mantiene el régimen laminar en estos puntos, se identificó el máximo número de Reynolds presente en la MCCL bajo el criterio de sólo analizar la región de interés, es decir, la región a partir de que los fluidos se tocan por primera vez. En la Tabla 3.4 se muestra el máximo número de Reynolds identificado para cada uno de los tres puntos mencionados.

	Diseño		
	Cilindro	Estrella	
	20 veces la velocidad nominal	20 veces la velocidad nominal	40 veces la velocidad nominal
máximo número de Reynolds	3.55	5.33	11.3

Tabla 3.4: Máximo número de Reynolds presente en la región de interés de la MCCL para los puntos destacados en la grafica de la Figura 3.20.

En la Tabla 3.4 se puede ver que para una velocidad de oxígeno en la entrada de cuarenta veces la velocidad nominal se pierde el régimen laminar. Sin embargo, para una velocidad de oxígeno en la entrada de veinte veces la velocidad nominal se mantiene el régimen laminar y además se incrementa considerablemente la densidad de corriente promedio y por consiguiente la cantidad total de energía extraída de la MCCL. Para corroborar que el régimen laminar se mantiene, en la Figura 3.21 se muestra el campo de velocidades en el punto donde se tocan por primera vez los fluidos para el diseño cilindro usando una velocidad de oxígeno en la entrada de veinte veces la velocidad nominal. El campo de velocidades es coloreado acorde al número de Reynolds de los fluidos.

Se puede ver en la Figura 3.21 que a partir del punto donde se tocan por primera vez los fluidos existe una tendencia por parte del oxígeno a *invadir* el espacio del combustible, sin embargo los fluidos no se mezclan debido a que el régimen laminar se mantiene.

Este resultado permite considerar introducir el oxígeno a una mayor velocidad en la entrada y poder así incrementar la cantidad de energía total extraída de la MCCL, logrando mejorar aún más el rendimiento de ésta.

Con la investigación del efecto que tienen las diferentes variables del sistema en el desempeño de la MCCL (Capítulo 3) se cumple el Objetivo ② planteado en este trabajo. Así mismo, con las propuestas de los dos nuevos y mejores diseños (diseño cilindro y diseño estrella) de MCCL se cumple el Objetivo ③ también planteado.

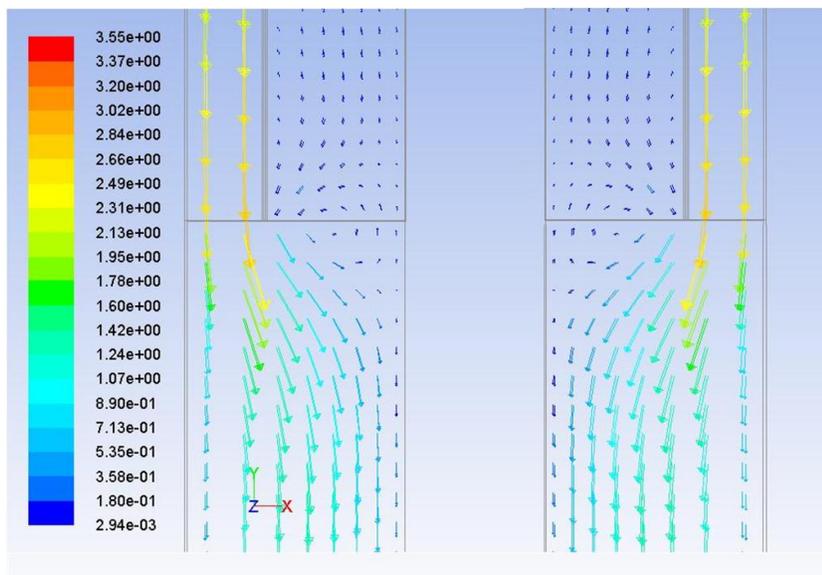


Figura 3.21: Campo de velocidades coloreado acorde al número de Reynolds (adimensional) de los fluidos usando una velocidad de oxígeno en la entrada de veinte veces la velocidad nominal (diseño cilindro).

## Capítulo 4

# Modelo matemático de bajo orden de una microcelda de combustible líquido con fines de control

El análisis de sistemas a partir de los datos de entrada y salida es de suma importancia en el área de control. En algunas ocasiones, el desconocimiento del modelo matemático impide el análisis a los sistemas, y por ende, la imposibilidad de determinar criterios de estabilizabilidad por ejemplo, o proponer leyes de control que optimicen el rendimiento y operación del sistema.

Ante la necesidad de analizar un sistema del cual no se cuenta con un modelo matemático surgen las herramientas de identificación de sistemas, las cuales, a partir de los datos de entrada y salida de un sistema generan un modelo de la planta que aproxima su funcionamiento y sus características.

Como una primera aproximación, se propone un modelo lineal para describir la dinámica de la MCCL. Particularmente se modelará el diseño que ha desempeñado un mejor rendimiento, es decir, el diseño estrella (propuesto en la Sección 3.5). Es posible que un modelo no lineal describa más adecuadamente la dinámica de la MCCL en comparación con el modelo lineal que se propondrá en esta sección, en caso de ser así se podrá proponer un modelo no lineal, sin embargo esto se discutirá más adelante (ver Sección 5.2).

Para realizar la identificación del sistema se utilizó el software MATLAB y sus respectivas herramientas de identificación. El primer paso es determinar cuáles serán las entradas y salidas del sistema.

En la siguiente sección se describe detalladamente el procedimiento de modelado de la MCCL considerando como salida la densidad de corriente promedio en el cátodo.

### 4.1. Modelado de la densidad de corriente promedio en el cátodo de la microcelda de combustible líquido

Una de las variables físicas del sistema que es fácil de medir y actuar es la velocidad de entrada de los fluidos. Por lo contrario, la concentración de los reactantes en la entrada es muy difícil de medir con exactitud y por consiguiente también es difícil de manipular. Por

otra parte, una variable física muy importante que describe el rendimiento de la MCCL es la densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL. Una vez visualizado esto se proponen dos entradas del sistema: la velocidad del combustible y la velocidad del oxígeno. Como salida del sistema se propone la densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL. Como segundo paso, haciendo uso del software de AEF se obtendrán datos en la salida del sistema al someterlo a diferentes entradas.

Experimentalmente, la velocidad de los fluidos en las MCCL es controlada por bombas externas (ver Figura 4.1). Dichas bombas ofrecen variaciones en la velocidad de inyección de los fluidos únicamente de tipo *escalón*, es decir, las bombas son configuradas para aumentar o disminuir la velocidad de entrada de los fluidos pero no de forma gradual, sino en forma de cambios discretos. Incluso cuando se requiere aumentar o disminuir la velocidad paulatinamente, se recurre a cambios graduales en la velocidad de magnitudes muy pequeñas, con el fin de obtener en el mejor de los casos una entrada parecida al tipo *rampa*. Dicho lo anterior, se propone que las entradas del sistema a identificar sean de tipo escalón.

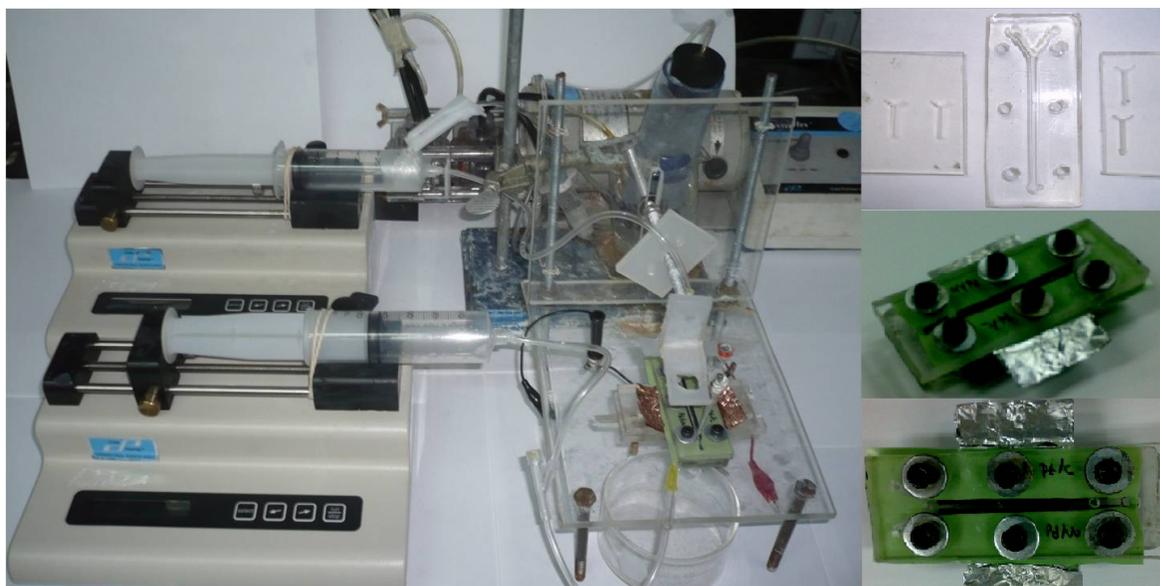


Figura 4.1: Implementación experimental del diseño típico de MCCL en funcionamiento (Fotografía proporcionada por el Laboratorio de Electroquímica del CIDETEQ).

Para definir la magnitud de la variación en las entradas se hace uso de la Tabla 3.4 (situada en la Página 63). En ésta, se puede apreciar que para velocidades cercanas a cuarenta veces la velocidad nominal se pierde el régimen laminar de los fluidos. Sin embargo, cuando la velocidad es veinte veces la velocidad nominal, el máximo número de Reynolds presente en la MCCL se mantiene en un valor de 5.33 (para el diseño estrella). Como ya se discutió en la Sección 3.6, es deseable poder incrementar la velocidad del oxígeno con el fin de incrementar también la densidad de corriente promedio en el cátodo. La gráfica de la Figura 3.20 muestra que para una velocidad de oxígeno en la entrada de la MCCL igual a veinte veces la velocidad nominal, la densidad de corriente promedio en el cátodo es muy cercana a la mayor densidad de corriente promedio posible de obtener. Además, a dicha velocidad se cuenta con un margen relativamente grande para asegurar el régimen laminar.

Bajo este criterio, se propone utilizar cambios en las velocidades de entrada de los fluidos hasta valores no mayores que veinte veces la velocidad nominal, es decir, la magnitud del escalón (por ejemplo) sea de un cambio desde la velocidad nominal ( $8.9285e-04 \text{ (m/s)}$ ) hasta veinte veces la velocidad nominal ( $1.7857e-02 \text{ (m/s)}$ ).

Por otro lado, experimentalmente (y corroborado con el software de AEF) se tiene que la dinámica de variables físicas en la MCCL como la densidad de corriente promedio o el aprovechamiento de combustible es del orden de varias decenas de segundos o incluso minutos. Es decir, si existe un cambio en la velocidad de entrada de los fluidos por ejemplo, no se refleja algún efecto en la densidad de corriente promedio hasta después de casi medio minuto de tiempo. En la Figura 4.2 se muestra una comparación de una curva de polarización obtenida a partir de datos experimentales con respecto a la curva obtenida con el software de AEF bajo las mismas condiciones de experimentación. En la Figura 4.2 se puede apreciar la magnitud del orden de la dinámica de la densidad de corriente.

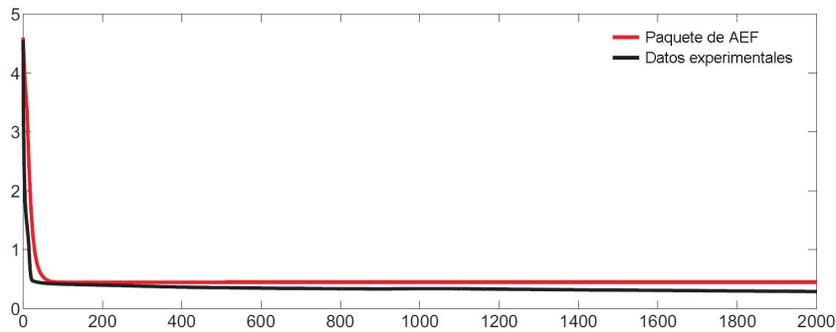


Figura 4.2: Comparación de curva de polarización obtenida experimentalmente con respecto a la curva obtenida con el software de AEF. En el eje vertical se grafica la densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL (en miliamperes sobre centímetro cuadrado  $\text{mA/cm}^2$ ) y en el eje horizontal se grafica el tiempo (en segundos  $s$ ).

La Figura 4.2 revela además que la simulación en el software de AEF ofrece resultados considerablemente cercanos a los datos reales obtenidos experimentalmente. Por esta razón se considera confiable el uso del paquete de AEF para la obtención de datos necesarios en el proceso de identificación del sistema.

Debido a que se necesita mostrar el cambio en variables físicas como la densidad de corriente promedio en el cátodo, se considera que el tiempo de muestreo sea al menos dos veces menor (acorde al *principio de muestro*) que el tiempo mínimo necesario para que sea reflejado un cambio en la salida del sistema con el fin de no perder información u obtener datos erróneos. Con base en lo anterior se considera pertinente usar un tiempo de muestreo propuesto de 5 segundos.

El tercer paso del procedimiento de identificación del sistema es proponer la estructura del modelo. Para la propuesta de dicha estructura se consideró disponer un modelo lineal de estructura simple como lo es el modelo *ARX sin retardos*. La estructura del modelo ARX sin retardos para nuestro sistema es la siguiente:

$$A(q) \cdot y(t) = B_1(q) \cdot u_1(t) + B_2(q) \cdot u_2(t) \tag{4.1}$$

donde:

$$A(q) = 1 + a_1 \cdot q^{-1} + a_2 \cdot q^{-2} + \dots + a_{n_a} \cdot q^{-n_a}$$

$$B_1(q) = 1 + b_{1_1} \cdot q^{-1} + b_{2_1} \cdot q^{-2} + \dots + b_{n_{b_1}} \cdot q^{-n_{b_1}+1}$$

$$B_2(q) = 1 + b_{1_2} \cdot q^{-1} + b_{2_2} \cdot q^{-2} + \dots + b_{n_{b_2}} \cdot q^{-n_{b_2}+1}$$

$q$  = operador retardo

$y(t)$  = salida en función del tiempo

$u_1(t)$  = primer entrada en función del tiempo

$u_2(t)$  = segunda entrada en función del tiempo

$n_a$  = número de polos

$n_{b_1}$  = número de ceros más 1, de la función de transferencia que relaciona  $u_1(t)$

$n_{b_2}$  = número de ceros más 1, de la función de transferencia que relaciona  $u_2(t)$

Una vez definida la estructura del modelo se introducen los datos obtenidos del simulador de AEF (mostrados en la Figura 4.7). Una parte importante del proceso de identificación es deducir la cantidad mínima de *polos* y *ceros* de nuestro modelo para que éste describa adecuadamente la dinámica de la MCCL. Para proponer la cantidad de *polos* y *ceros* se utilizará el criterio de error de predicción final de Akaike (EPFA, en inglés *Akaike's Final Prediction Error*).

El criterio de EPFA se basa en el concepto de *entropía de la información* para dar una medida relativa de la pérdida de información cuando un modelo dado es utilizado para describir la realidad. Así, teniendo varios modelos se pueden comparar bajo este criterio. De acuerdo a la teoría de Akaike, el modelo con mayor exactitud será el que tenga un menor EPFA<sup>1</sup>.

El EPFA es definido por la siguiente ecuación:

$$EPFA = V \left( \frac{1 + \frac{d}{N}}{1 - \frac{d}{N}} \right) \quad (4.2)$$

donde:

$V$  = función de pérdida

$d$  = número de parámetros estimados

$N$  = conjunto de datos de estimación

La *función de pérdida* es una función que describe la diferencia entre los valores estimados y los valores reales para cada instante de muestreo. La función de pérdida es equivalente a obtener el módulo de la matriz de covariancia de los parámetros estimados [33]. La función de pérdida  $V$  es definida por la siguiente ecuación:

$$V = \det \left( \frac{1}{N} \sum_1^N \varepsilon(t, \theta_N) (\varepsilon(t, \theta_N))^T \right) \quad (4.3)$$

<sup>1</sup>A partir de este punto, el EPFA será considerado no sólo un acrónimo sino un valor matemático definido por la Ecuación 4.3 (adviértase la notación matemática).

Donde  $\theta_N$  representa los parámetros estimados y a  $\varepsilon(t, \theta_N)$  se le denomina *secuencia de observaciones* [1].

Haciendo uso de las herramientas de identificación del software MATLAB se calculó y se graficó el *EPFA* y *V* para modelos de varios ordenes. Debido a que la finalidad del proceso de identificación es proponer un modelo de bajo orden, se pretende hacer el cálculo del *EPFA* y *V* para ordenes no muy grandes, aunque es probable que un orden mayor dé como resultado un menor *EPFA*. Se propuso analizar el *EPFA* solamente para modelos desde 1<sup>er</sup> orden hasta 7<sup>mo</sup> orden, esto con el fin de evaluar la cantidad mínima de polos y ceros para la cual el *EPFA* es mínimo.

Se sabe que para que un sistema sea físicamente realizable el número de polos del sistema debe ser mayor o cuando menos igual al número de ceros. Bajo este enfoque, se evaluó el *EPFA* variando el orden únicamente del polinomio del denominador en la función de transferencia, es decir, variando el número de polos. Particularmente se comenzó por calcular el *EPFA* y *V* al variar el orden del polinomio del denominador en la función de transferencia que relaciona la salida  $y(t)$  con la entrada  $u_1(t)$ . En la Figura 4.3 se muestra la gráfica del *EPFA* y *V* con respecto al orden del polinomio del denominador para el modelo de la salida (densidad de corriente promedio en el cátodo) con respecto a la primer entrada (velocidad de oxígeno en la entrada de la MCCL).

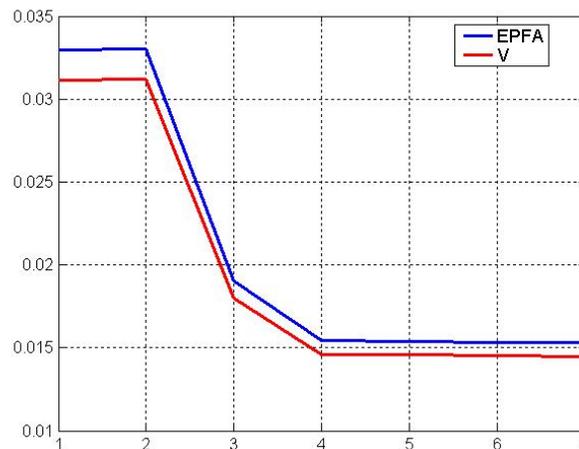


Figura 4.3: Gráfica de *EPFA* y *V* (en el eje vertical, ambas magnitudes adimensionales) con respecto al número de polos en la función de transferencia que relaciona la salida  $y(t)$  con la entrada  $u_1(t)$ .

La gráfica de la Figura 4.3 muestra que el menor *EPFA* para los ordenes evaluados se obtiene justamente cuando el orden es 7. Sin embargo, este es un orden relativamente alto. Con el objetivo de proponer un modelo más simple, se consideró un orden de 4 para el modelo. Esto debido a que la diferencia entre el *EPFA* cuando el orden es 7 y cuando el orden es 4 no es muy significativa. Incluso cuando el orden es 3 se tiene un *EPFA* bajo; no obstante, se considerará usar un orden 4 para nuestro modelo con el fin de que éste describa con mayor exactitud y precisión la dinámica real de la MCCL.

Definido lo anterior, ahora se evaluó el *EPFA* variando el orden del polinomio del de-

nominador en la función de transferencia que relaciona la salida  $y(t)$  con la entrada  $u_2(t)$ . En la Figura 4.4 se muestra la gráfica del  $EPFA$  y  $V$  con respecto al orden del polinomio del denominador para el modelo de la salida (densidad de corriente promedio en el cátodo) con respecto a la segunda entrada (velocidad de combustible en la entrada de la MCCL).

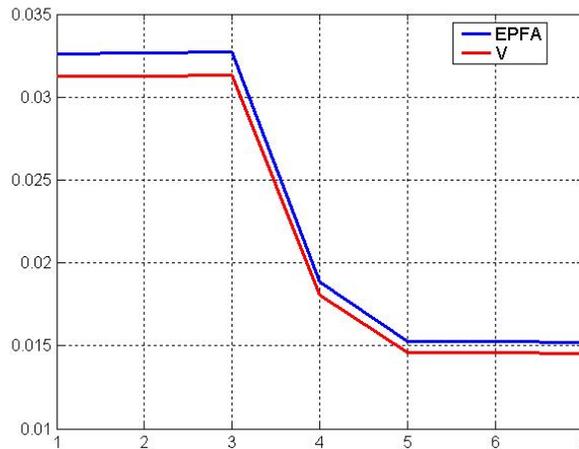


Figura 4.4: Gráfica de  $EPFA$  y  $V$  (en el eje vertical, ambas magnitudes adimensionales) con respecto al número de polos (eje horizontal) de la función de transferencia que relaciona la salida  $y(t)$  con la entrada  $u_2(t)$ .

La gráfica de la Figura 4.4 muestra que el menor  $EPFA$  para los ordenes evaluados se obtiene nuevamente cuando el orden es 7. En este caso se puede considerar que el orden elegido para nuestro modelo sea 5 debido a que la diferencia entre el  $EPFA$  cuando el orden es 7 y cuando el orden es 5 no es muy significativa.

Una vez que ya se estableció la cantidad de polos de las funciones de transferencia que relacionan la salida con ambas entradas respectivamente, se prosigue a obtener el modelo. Para esto, en el paquete de AEF se realizó la simulación de la dinámica de la MCCL. Primeramente, se midió la densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL al ser sometida a una perturbación de tipo escalón en la velocidad de entrada del oxígeno. En la Figura 4.5 se muestra la comparación de la respuesta en la salida del sistema (densidad de corriente promedio) obtenida con el paquete de AEF con respecto al modelo encontrado con las herramientas de identificación.

Ahora, se midió la densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL al ser sometida a una perturbación de tipo escalón en la velocidad de entrada del combustible. En la Figura 4.6 se muestra la comparación de la respuesta en la salida del sistema (densidad de corriente promedio) obtenida con el paquete de AEF con respecto al modelo encontrado con las herramientas de identificación.

En ambas gráficas (Figuras 4.5 y 4.6) se visualiza que el modelo obtenido con las herramientas de identificación describe de forma considerablemente precisa y exacta la dinámica de la MCCL. El modelo que se obtuvo para describir la dinámica de la densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL es el siguiente:

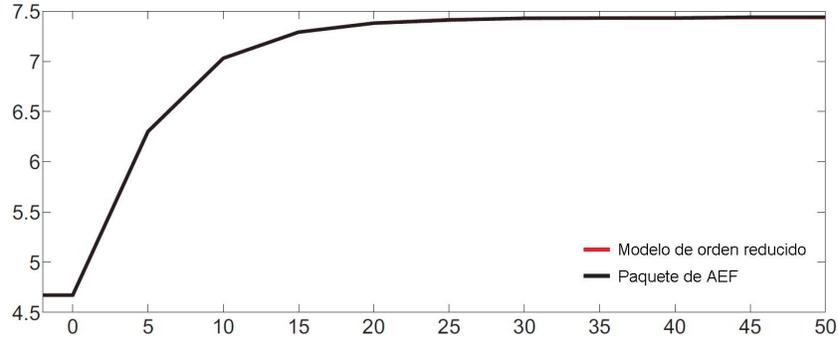


Figura 4.5: Gráfica de la salida al ser sometido el sistema a una perturbación de tipo escalón en la velocidad de entrada del oxígeno. En el eje vertical se grafica la densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL (en miliamperes sobre centímetro cuadrado  $mA/cm^2$ ) y en el eje horizontal se grafica el tiempo (en segundos  $s$ ).

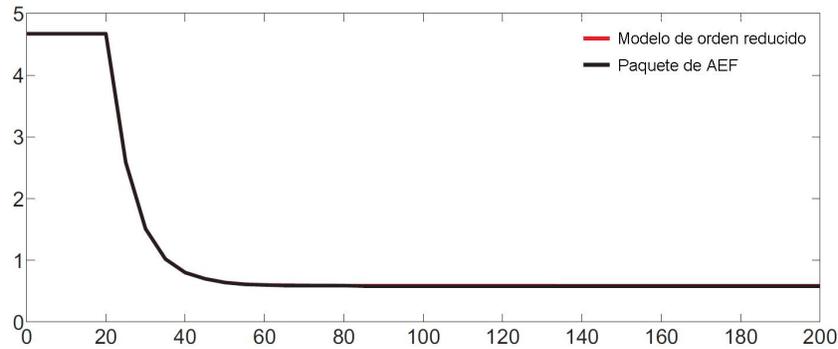


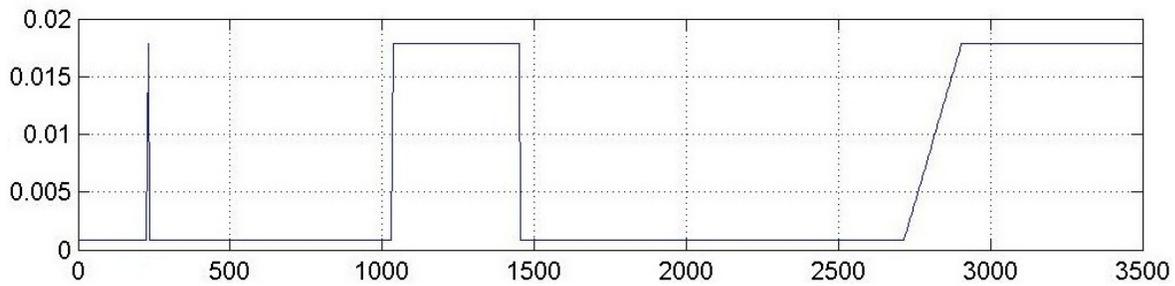
Figura 4.6: Gráfica de la salida al ser sometido el sistema a una perturbación de tipo escalón en la velocidad de entrada del combustible. En el eje vertical se grafica la densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL (en miliamperes sobre centímetro cuadrado  $mA/cm^2$ ) y en el eje horizontal se grafica el tiempo (en segundos  $s$ ).

$$\begin{aligned}
 y = & u_1 \cdot \frac{96.09 - 43.91q^{-1} - 44.42q^{-2} - 7.752q^{-3}}{1 - 0.9049q^{-1} - 0.2165q^{-2} + 0.1059q^{-3} + 0.01548q^{-4}} + 2.2035 \\
 & + u_2 \cdot \frac{-122.6 + 57.14q^{-1} + 29.01q^{-2} + 8.867q^{-3} + 27.58q^{-4}}{1 - 0.9853q^{-1} - 0.0394q^{-2} + 0.03357q^{-3} - 0.1957q^{-4} + 0.108q^{-5}} + 2.4902
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

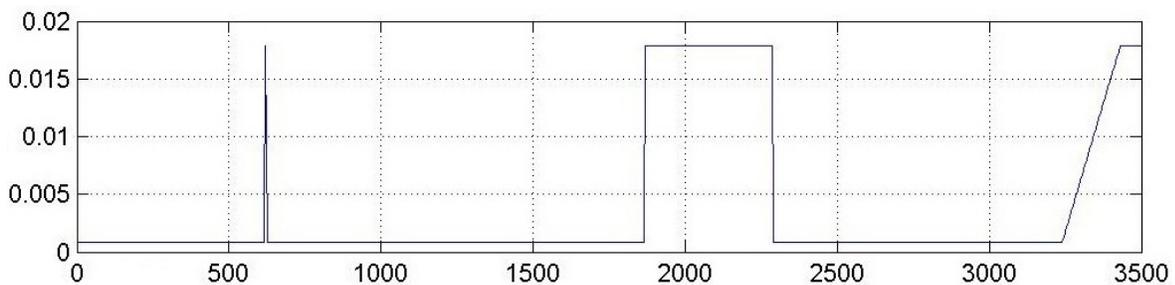
donde:

- $y$  = densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL
- $u_1$  = velocidad del oxígeno en la entrada de la MCCL
- $u_2$  = velocidad del combustible en la entrada de la MCCL
- $q$  = operador retardo

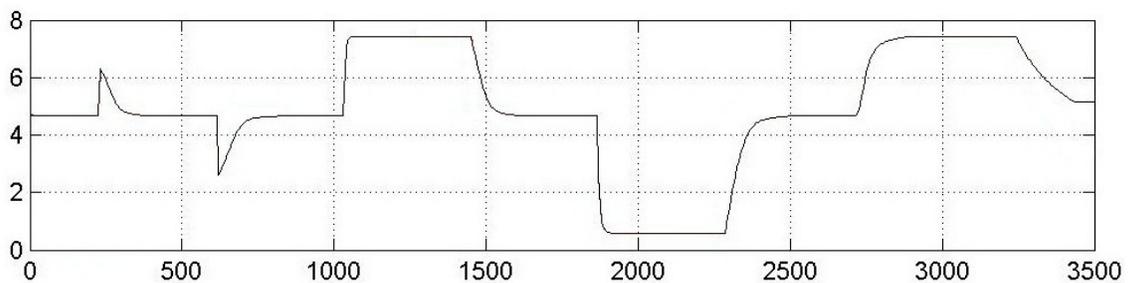
Ahora que se cuenta con el modelo de orden reducido, se puede evaluar la adecuación de éste al ser sometido a otro tipo de entradas además de la entrada escalón. Particularmente, se eligió observar la fidelidad del modelo frente a entradas del tipo impulso y rampa. Así, se propuso una secuencia de entrada como la mostrada en la Figura 4.7a para la velocidad de oxígeno en la entrada; y una secuencia de entrada como la mostrada en la Figura 4.7b. De esta forma, se obtuvo con el software de AEF una respuesta en la salida como la mostrada en la Figura 4.7c.



(a) Velocidad de oxígeno en la entrada de la MCCL en función del tiempo



(b) Velocidad de combustible en la entrada de la MCCL en función del tiempo



(c) Densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL en función del tiempo

Figura 4.7: Gráfica en función del tiempo (en segundos  $s$ ) (4.7a) la velocidad del oxígeno en la entrada de la MCCL (en metros sobre segundo  $m/s$ ); (4.7b) la velocidad del combustible en la entrada de la MCCL (en metros sobre segundo  $m/s$ ) y (4.7c) la densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL (en miliamperes sobre centímetro cuadrado  $mA/cm^2$ ).

Al introducir las secuencias de entrada mostradas en las Figuras 4.7a y 4.7b en el modelo de orden reducido (Ecuación 4.4) se obtuvo la salida mostrada en la Figura 4.8. En tal figura se muestra la comparación entre los datos de salida obtenidos con el paquete de AEF con respecto a los datos obtenidos con el modelo de orden reducido.

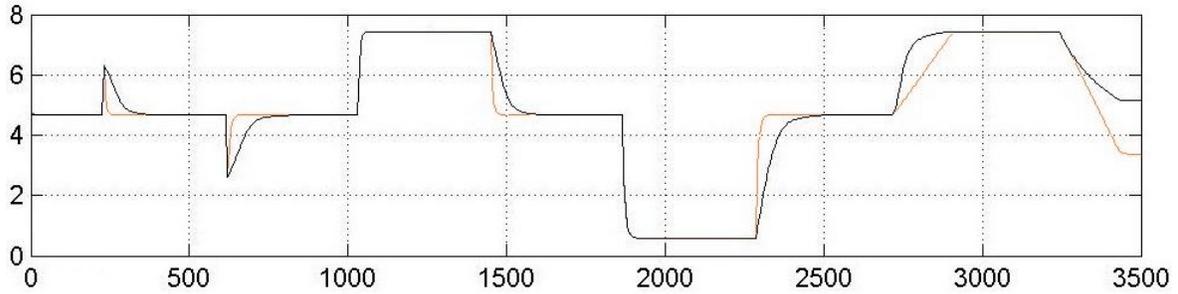


Figura 4.8: Comparación de la densidad de corriente promedio (en miliamperes sobre centímetro cuadrado  $\text{mA/cm}^2$ ) en función del tiempo (en segundos  $s$ ) al aplicar la secuencia de entrada de las gráficas de las Figuras 4.7a y 4.7b.

Donde los datos son obtenidos usando:

- El simulador de AEF.
- El modelo propuesto en la Ecuación 4.4.

La Figura 4.8 revela que cuando el sistema es sometido a entradas del tipo *impulso* o *rampa*, el modelo no describe de forma muy precisa la dinámica real de la MCCL, sin embargo, la fidelidad del modelo puede considerarse relativamente aceptable cuando no sea necesaria una gran exactitud de los datos en la salida.

En el siguiente capítulo se discutirá (entre otras cosas) la posibilidad de mejorar el modelo propuesto en la Ecuación 4.4.

Por otro lado, una de las variables que también es muy importante para definir el buen o mal rendimiento de la MCCL es el aprovechamiento de combustible. Por tal razón se propone hacer el modelado de la dinámica del aprovechamiento de combustible en la MCCL. En la siguiente sección se describe el procedimiento de modelado del sistema considerando como salida el aprovechamiento de combustible de la MCCL.

## 4.2. Modelado del aprovechamiento de combustible en la microcelda de combustible líquido

En la sección anterior se mostró detalladamente el proceso de identificación del sistema considerando como salida la densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL. En esta sección se seguirán exactamente los mismos pasos para el proceso de identificación ya que la única diferencia a considerar es que ahora la salida del sistema será el aprovechamiento de combustible. Las entradas  $u_1(t)$  y  $u_2(t)$  se definen igual que en la sección anterior (i.e.  $u_1(t)$  = velocidad del oxígeno en la entrada de la MCCL,  $u_2(t)$  = velocidad del combustible en la entrada de la MCCL).

Como se argumentó en la sección anterior, las simulaciones realizadas en el software de AEF (ver Figura 4.2) mostraron contar con una cercanía considerable a los datos reales de la curva de polarización obtenida experimentalmente.

Haciendo uso nuevamente del paquete de AEF se obtuvieron los datos de la dinámica de

la salida del sistema. Bajo la justificación planteada anteriormente acerca de que las bombas utilizadas para la alimentación de los fluidos ofrecen entradas únicamente del tipo escalón, nuevamente se hizo el proceso de identificación sometiendo al sistema a perturbaciones de tipo escalón. La magnitud del escalón es nuevamente la usada para el modelado de la densidad de corriente (i.e. variaciones desde la velocidad nominal ( $8.9285e-04$  (m/s)) hasta veinte veces la velocidad nominal ( $1.7857e-02$  (m/s)).)

Por otro lado se tiene que la dinámica del aprovechamiento de combustible (al igual que la densidad de corriente) es también del orden de decenas de segundos y hasta minutos. Por esta razón se considera usar nuevamente un tiempo de muestreo de 5 segundos. Así mismo, la estructura del modelo es nuevamente la mostrada en la Expresión 4.1, es decir, la estructura “ARX sin retardos”.

Para definir el orden del modelo se recurrió nuevamente a realizar el cálculo del EPFA para modelos de diferente orden. En particular, nuevamente se realizó el cálculo para modelos desde 1<sup>er</sup> orden hasta 7<sup>mo</sup> orden. Al realizar el cálculo del EPFA se encontró que un orden de 1 es apropiado para el polinomio del denominador de la función de transferencia que relaciona la salida  $y(t)$  con la entrada  $u_1(t)$ . Así mismo, un orden de 1 también es apropiado para el polinomio del denominador de la función de transferencia que relaciona la salida  $y(t)$  con la entrada  $u_2(t)$ .

Una vez que ya se estableció la cantidad de polos de las funciones de transferencia que relacionan la salida con ambas entradas respectivamente, se prosigue a obtener el modelo. Para esto, en el paquete de AEF se realizó la simulación de la dinámica de la MCCL. Primeramente, se midió el aprovechamiento de combustible en la MCCL al ser sometida a una perturbación de tipo escalón en la velocidad de entrada del oxígeno. En la Figura 4.9 se muestra la comparación de la respuesta en la salida del sistema (aprovechamiento de combustible) obtenida con el paquete de AEF con respecto al modelo encontrado con las herramientas de identificación.

Ahora, se midió el aprovechamiento de combustible en la MCCL al ser sometida a una perturbación de tipo escalón en la velocidad de entrada del combustible. En la Figura 4.10 se muestra la comparación de la respuesta en la salida del sistema (aprovechamiento de combustible) obtenida con el paquete de AEF con respecto al modelo encontrado con las herramientas de identificación.

El modelo que se obtuvo para describir la dinámica de la densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL es el siguiente:

$$y = u_1 \cdot \frac{128.2}{1 - 0.7128q^{-1}} + 56.555 + u_2 \cdot \frac{-1001}{1 - 0.7128q^{-1}} + 7.345 \quad (4.5)$$

donde:

$y$  = aprovechamiento de combustible en la MCCL

$u_1$  = velocidad del oxígeno en la entrada de la MCCL

$u_2$  = velocidad del combustible en la entrada de la MCCL

$q$  = operador retardo

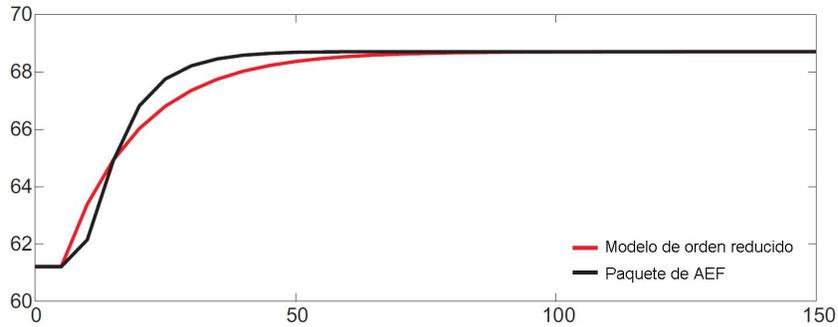


Figura 4.9: Gráfica de la salida al ser sometido el sistema a una perturbación de tipo escalón en la velocidad de entrada del oxígeno. En el eje vertical se grafica el aprovechamiento de combustible en la MCCL (en porcentaje %) y en el eje horizontal se grafica el tiempo (en segundos  $s$ ).

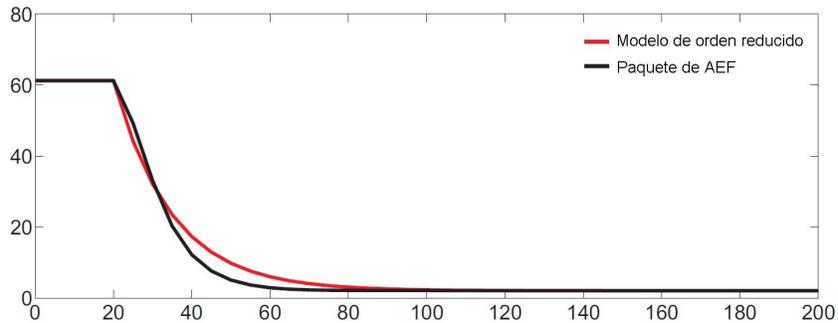


Figura 4.10: Gráfica de la salida al ser sometido el sistema a una perturbación de tipo escalón en la velocidad de entrada del combustible. En el eje vertical se grafica el aprovechamiento de combustible en la MCCL (en porcentaje %) y en el eje horizontal se grafica el tiempo (en segundos  $s$ ).

En ambas gráficas (Figuras 4.9 y 4.10) se visualiza que el modelo obtenido con las herramientas de identificación describe de forma considerablemente precisa y exacta la dinámica de la MCCL.

Con el proceso de modelamiento del sistema «MCCL» se cumple el Objetivo ④ planteado en este trabajo.

### 4.2.1. Conclusiones

Los modelos matemáticos que describen la dinámica de la MCCL fueron obtenidos a través de herramientas de identificación que ofrece el paquete MATLAB. Ambos modelos son conformados por una estructura *ARX sin retardos*. Los dos modelos propuestos pueden conformar un sólo sistema, denominado *sistema MIMO* (del inglés *Multiple Input, Multiple Output*).

Los modelos dinámicos de orden reducido expresados en la Ecuación 4.4 y 4.5 mostraron una gran adecuación para entradas del tipo escalón, lo cual es de gran utilidad ya que las

bombas externas con las que son inyectados los fluidos en las MCCL presentan variaciones en la velocidad justamente del tipo escalón. La magnitud de las variaciones en la velocidad fueron propuestas con base en los resultados de las secciones anteriores donde se evaluaba la seguridad de mantener el régimen laminar en los fluidos.

El modelo de la Ecuación 4.4 fue obtenido al identificar al sistema cuando éste era sometido a entradas del tipo escalón, esto justifica su gran fidelidad frente a este tipo de entradas. Sin embargo, el modelo describe relativamente de forma también adecuada la dinámica de la densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL cuando el sistema es sometido a entradas del tipo impulso y rampa.

Ambos modelos (Expresión 4.4 y 4.5) pueden escribirse como un sólo modelo presentado en la siguiente expresión:

$$y_1 = u_1 \cdot \frac{96.09 - 43.91q^{-1} - 44.42q^{-2} - 7.752q^{-3}}{1 - 0.9049q^{-1} - 0.2165q^{-2} + 0.1059q^{-3} + 0.01548q^{-4}} + 2.2035$$

$$+ u_2 \cdot \frac{-122.6 + 57.14q^{-1} + 29.01q^{-2} + 8.867q^{-3} + 27.58q^{-4}}{1 - 0.9853q^{-1} - 0.0394q^{-2} + 0.03357q^{-3} - 0.1957q^{-4} + 0.108q^{-5}} + 2.4902$$

(4.6)

$$y_2 = u_1 \cdot \frac{128.2}{1 - 0.7128q^{-1}} + 56.555 + u_2 \cdot \frac{-1001}{1 - 0.7128q^{-1}} + 7.345$$

donde:

- $y_1$  = densidad de corriente promedio en el cátodo de la MCCL
- $y_2$  = aprovechamiento de combustible en la MCCL
- $u_1$  = velocidad del oxígeno en la entrada de la MCCL
- $u_2$  = velocidad del combustible en la entrada de la MCCL
- $q$  = operador retardo

El modelo presentado en la Expresión 4.6 sirve como una primera aproximación. No obstante, es posible mejorar el modelo de orden reducido aquí presentado ya sea: **i)** cambiando la estructura del modelo, **ii)** cambiando el orden del modelo o **iii)** analizando las no linealidades de la dinámica de la MCCL y proponiendo un modelo no-lineal que las describa.

### 4.3. Algunas cuestiones acerca de la implementación de la microcelda de combustible líquido.

#### 4.3.1. Acondicionamiento de energía.

Hasta ahora, en la presente tesis ha sido propuesto un modelo de MCCL (Expresión 4.6), tal modelo constituye una herramienta potencial en pro de implementar esta tecnología en

muchas aplicaciones de electrónica de potencia. En vista de esto, es importante mencionar algunas características interesantes de la MCCL acerca de su viable uso en convertidores de potencia.

En primer lugar se presenta en la Figura 4.11 una curva de polarización obtenida experimentalmente de una MCCL que utiliza ácido fórmico como combustible. En esta figura se puede apreciar que el máximo voltaje es 0.9 V el cual ocurre bajo condiciones de “circuito abierto” y éste decrece conforme se incrementa la corriente demandada.

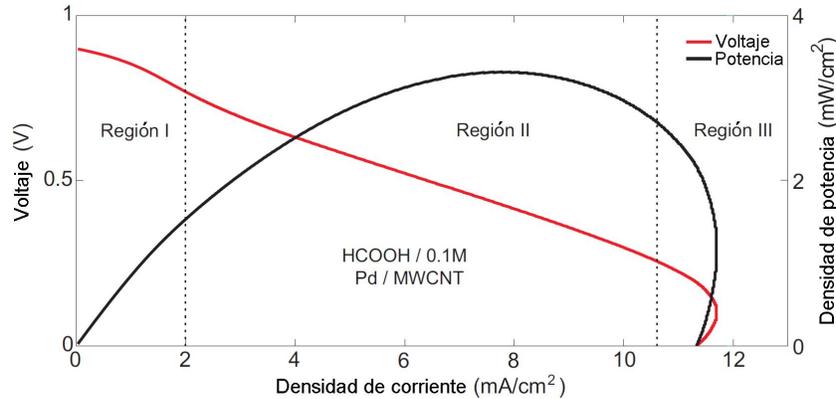


Figura 4.11: Curva de polarización obtenida experimentalmente de una MCCL de ácido fórmico como combustible. Datos proporcionados por el CIDETEQ [31].

Debido a las características de bajo voltaje y baja potencia ( $mW$ ) de la MCCL es necesario utilizar convertidores muy eficientes. Algunas topologías usadas para la conversión de voltajes muy pequeños, especialmente para el almacenamiento de energía y aplicaciones móviles, son los llamados convertidores síncronos [34] [35] [36], en los cuales la principal idea es sustituir el diodo rectificador de una topología tipo *boost* por un interruptor síncrono para reducir las pérdidas de energía. Ver [37] [38] para una topología similar.

Por otro lado, si se desea conectar una única celda directamente con el convertidor, es deseable usar una Bomba de Carga IC [39] para asegurar un adecuado voltaje transitorio durante la demanda de corriente. En la Figura 4.12 se muestra un diagrama esquemático del acondicionamiento de energía de la MCCL. Es importante resaltar que estructuras similares han sido propuestas para BCC [40].

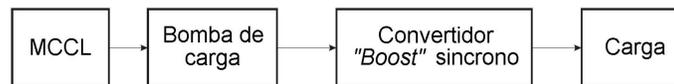


Figura 4.12: Diagrama esquemático del acondicionamiento de energía de una MCCL.

### 4.3.2. Características de impedancia de la microcelda de combustible líquido.

Incluso cuando la investigación acerca de la impedancia de la MCCL y su dependencia con las condiciones de operación no es parte de los objetivos planteados en la presente tesis, es importante comentar algunas características que pueden ser relevantes para comprender cuáles factores podrían afectar el rendimiento de la MCCL. Se comenzará por presentar un modelo simple de la impedancia de la MCCL mostrado en la Figura 4.13.

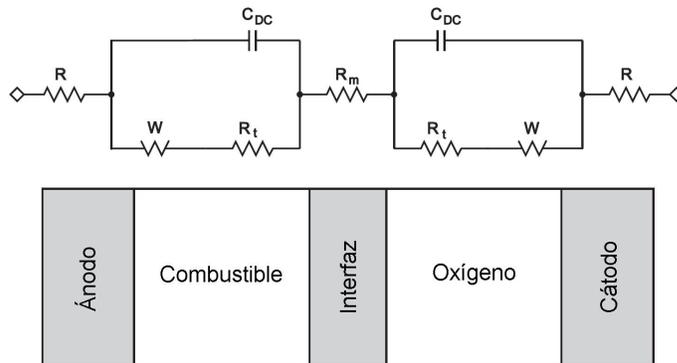


Figura 4.13: Modelo simple de impedancia de la MCCL.

En la Figura 4.13 se puede notar que el cátodo y el ánodo, es decir, el grafito de Au-Al-Pt y Au-Al-Pd-(XC-72) respectivamente, son considerados como elementos puramente resistivos. Nótese también que debido a que están presentes procesos tanto de difusión como de reacción, el circuito admite una descripción de dinámica capacitiva. Este modelo de impedancia también ha sido usado para CCMIP [41]. En [41] la resistencia de la membrana de polímero es considerada como  $R_m$ . En el caso de las MCCL, dado que no existe la MIP, la resistencia  $R_m$  puede despreciarse. Por otro lado, la resistencia eléctrica de los materiales en la MCCL es muy pequeña (Au =  $2.44e-08 \Omega m$ , Al =  $2.75e-08 \Omega m$ , Pt =  $10.6e-08 \Omega m$ , C =  $3.5e-05 \Omega m$ ). Más aún, el ácido fórmico y el ácido sulfúrico son conocidos por tener buena capacidad de conducción eléctrica (ácido fórmico =  $1.8181 \Omega m$ , ácido sulfúrico =  $0.0478 \Omega m$ ). Los anteriores argumentos parecieran sustentar la idea de que las MCCL ofrecen una menor impedancia que las CCMIP. Sin embargo, esto debe ser corroborado con trabajo experimental.

### 4.3.3. Efecto del rizo de baja y alta frecuencia en el tiempo de vida de las microceldas de combustible líquido.

Dado que el tiempo de vida de las MCCL es de principal interés para aplicaciones móviles, es importante mencionar cuáles son los factores que pueden limitarla. En [42] se realiza un estudio de la durabilidad de las CCMIP en función del rizo de corriente del convertidor de potencia ( $1 kHz$ ). En dicho trabajo se observa que después de 200 horas de uso, la degradación de la celda es notable ya que el voltaje promedio de pila decae a una velocidad de  $56 \mu V/hr$ . Por otro lado, en [43] se reporta que un rizo de corriente de baja frecuencia ( $120$

*H<sub>z</sub>*) reduce entre un 0.5 % y 1.5 % la potencia total en la salida de la CCMIP. Tal fenómeno de la celda es atribuido a una degradación del efecto de difusividad de la membrana debido a la temperatura. Ya que en las MCCL no existe la MIP y las reacciones son consideradas isotérmicas, se esperaría que no se presentaran los inconvenientes aquí mencionados. Sin embargo, en contraste con las CCMIP, el tiempo de vida de las MCCL es limitado por la corrosión de los materiales en el ánodo y cátodo debido a los ácidos en el combustible y el oxidante. Aunque es importante mencionar que se espera que dicho efecto no afecte mucho, permitiendo un tiempo de vida de las celdas entre 1e03 *hrs* y 5e03 *hrs* en el laboratorio.

# Capítulo 5

## Conclusiones y trabajo futuro

### 5.1. Conclusiones

En el presente trabajo de tesis se analizó una MCCL usando MEF, para ello se implementaron en un programa de AEF las características de la MCCL donde se usaron características del mallado que arrojaran resultados confiables de la simulación.

Las dimensiones y datos del diseño típico de MCCL que se utilizó para realizar las simulaciones fueron proporcionados por el CIDETEQ. Con esto se concluyó que un mallado no fino después de una segunda adaptación permitiría obtener resultados más exactos sin que se utilizara demasiado tiempo de cómputo.

Debido a que las dimensiones de una MCCL son muy pequeñas se pudo constatar a través de simulaciones que la fuerza de gravedad ejerce un efecto despreciable en el transporte de momento de los fluidos.

El primer objetivo al analizar cada diseño fue el cálculo del máximo número de Reynolds presente en la MCCL. Particularmente se dedujo que es viable acotar el volumen de la MCCL donde se analiza el transporte de momento, esto debido a que en muchas ocasiones el máximo número de Reynolds se presenta en la parte inicial de la entrada de la MCCL (donde se inyectan los reactantes), justamente donde no es relevante mantener un régimen laminar en los fluidos.

Debido a que la MCCL es un sistema isotérmico el análisis de transporte de calor no es relevante.

Por otro lado, se realizaron simulaciones para estudiar la dinámica del diseño típico de MCCL, particularmente se evaluó el rendimiento y operación de la MCCL al efectuar cambios en diversas variables del sistema como lo son:

- ☞ Variación del ángulo entre los brazos de inyección de los fluidos (ver Sección 3.1).
- ☞ Aumento del área de los electrodos (ver Sección 3.3).
- ☞ Reducción de la distancia entre los electrodos (ver Sección 3.4).

Al evaluar dichas variables del sistema se concluyó entre otras cosas que:

- Es deseable mantener una concentración alta de oxígeno a lo largo del cátodo ya que esta concentración será la que describa la cantidad de energía total extraída de la MCCL.

- Para obtener el menor número de Reynolds posible en los fluidos es importante mantener paralelos entre sí a los brazos de inyección de los fluidos.
- Para obtener una mayor cantidad de energía de la MCCL se puede incrementar el área activa de los electrodos (principalmente la del cátodo). Sin embargo es importante que al aumentar el área no se extienda también la distancia entre ambos electrodos ya que eso aumentaría la distancia que tienen que recorrer las partículas reactantes, inhibiendo así la reacción de las mismas.

Con base en las anteriores conclusiones se propusieron dos nuevos y mejores diseños los cuales presentan un mayor rendimiento; el *diseño cilindro* y el *diseño estrella*. Haciendo uso de estos nuevos diseños se analizó una variable física más denominada “desplazamiento de la interfaz líquido líquido” (ver Sección 3.6). Concluyendo que se puede incrementar la velocidad del oxígeno considerablemente (aproximadamente 20 veces el valor nominal) para poder extraer una mayor cantidad de energía de la MCCL.

Finalmente, haciendo uso de herramientas de identificación de sistemas se obtiene un modelo matemático (Expresión 4.6) el cual describe adecuadamente la dinámica de la MCCL. El modelo propuesto para el sistema *MIMO* es de estructura «ARX sin retardos» considerando como salidas: la densidad de corriente promedio en el cátodo y el aprovechamiento de combustible; y como entradas: la velocidad del oxígeno en la entrada de la MCCL y la velocidad del combustible en la entrada de la MCCL.

## 5.2. Trabajo Futuro

Las MCCL son dispositivos de relativa recién invención. Aún hay mucho campo de estudio en el desarrollo de modificaciones a las MCCL con el fin de elevar su rendimiento. En este trabajo de tesis se analizó la modificación de algunas variables físicas importantes, sin embargo la presente línea de investigación se puede extender, por ejemplo, hacia el uso de diversos materiales que tengan una mayor difusividad con el fin de favorecer el transporte de masa.

Para casi todos los fluidos utilizados como combustibles en las MCCL se tiene que la reacción de reducción es la reacción limitante. Dicho esto, es posible hipotéticamente incrementar el rendimiento de la MCCL al introducir el oxígeno a una mayor concentración en la entrada. Esto provocaría además que se tuviera un mayor aprovechamiento de combustible ya que se reduciría así la relación de la concentración de combustible en la salida con respecto a la entrada de la MCCL.

Por otra parte, existen varios fenómenos físicos que pueden ser utilizados en pro de mejorar la eficiencia de las MCCL. Un ejemplo latente es la [capilaridad](#). Si las dimensiones de las MCCL pudieran minimizarse a modo de que los fluidos<sup>1</sup> circularan por simple capilaridad se lograría inyectar los fluidos a las MCCL sin hacer uso de dispositivos externos tales como bombas, las cuales hasta la fecha son necesarias para la operación de la MCCL (ver Figura 4.1). De ser así, podría lograrse la autosuficiencia total o parcial de la MCCL.

---

<sup>1</sup>Los fluidos tendrían que satisfacer también ciertas características específicas respecto a su tensión superficial y fuerzas intermoleculares.

Finalmente, el hecho de contar ahora con un modelo dinámico que describe la dinámica de la MCCL permite que se puedan abrir nuevas líneas de investigación. Se puede estudiar ahora desde un enfoque matemático a la MCCL para así proponer leyes de control que optimicen la operación de la MCCL. No obstante, el modelo propuesto en este trabajo de tesis es una primera aproximación. En un futuro, será posible analizar a fondo las no-linealidades del sistema con el fin de proponer un modelo no lineal que describa más fielmente la dinámica de la MCCL.

# Apéndice A

## Artículo de publicación

A continuación se muestra el artículo que está por publicarse en la revista *IEEE Transactions on Power Electronics*.

# Dynamic Modeling of a Liquid Micro Fuel Cell

Rafael García-Cuevas<sup>‡</sup> L.Gerardo Arriaga<sup>\*</sup> and Irwin A. Diaz-Diaz<sup>§</sup>

Ilse Cervantes<sup>†</sup> *Senior Member IEEE*,

**Abstract**—In this paper, the functioning and operation of membraneless laminar flow-based fuel-cells (LFFC) is described. Our research is aimed at achieving a fundamental understanding of the chemical and physical processes involved in the operation of the fuel cell and at proposing a low-order dynamic model that can be useful for control or electronic design purposes. Two different models are developed for a formic acid fuel cell. A first one relating inlet fuel and oxidant velocity with the current density and a second one relating the fuel utilization. Polarization and power curves are given as well as its characterization based in a Butler-Volmer equation. Both models and the polarization curve enable the possibility of computing the power delivered by the cell for a given load. The models are verified using experimental data as well as a finite element model. Some issues regarding power conditioning, impedance and life time of the cell are also discussed.

**Index Terms**—Liquid Fuel Cell, Fuel Cell Modeling, Membraneless Fuel Cell, Micropower devices.

## I. INTRODUCTION

IN the trend of miniaturizing technology for mobile and low power applications, many advances have been achieved. According to [1], micro power generation can be classified in (i) Chemical-based conversion that generally involves combustion, (ii) Electrochemical-based conversion such as batteries and fuel cells and (iii) Solid state direct energy conversion like thermoelectric and photovoltaic microstructures. Among them, maybe electrochemical based conversion is the one that had received most attention recently, mainly due to competitive aspects such as, low noise, low temperature operation and simple fabrication process.

Demands for long operation times and easy recharge processes had captured researches attention to fuel cells. In contrast to batteries, fuel cells have shorter recharge times and its operation time does not depend crucially on their size but in the amount of fuel. Fuel cells (FC) use fluids with high energy content to create a voltage potential using electrochemical reactions in a similar way that batteries. In particular, the polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells (usually operated with hydrogen) have been recognized to be good candidates for micropower generation. Some converter topologies for this type of FC can be found in [2], [3], [4], [5]. In order to obtain lightweight micro fuel cells with the high specific energy densities of hydrogen,

the gas must be stored in high pressured containers and safety issues related to pressure and flammability must be considered. Moreover, hydrogen is still produced at high costs and depending on the synthesis procedure, its production can pollute significantly the environment. Operation costs and other technical drawbacks, as continuous membrane humidification, are other reasons that have made researches look for other types of fuel cells.

Certain high energy density hydrocarbons such as methanol, ethanol, formic acid, glucose can also be used as fuels. Moreover, such fuels have the advantages of being safe and easy to store in liquid form under ambient conditions. Among them, maybe methanol, formic acid and glucose have received a lot of attention mainly due to their energetic content and their high availability. In particular, bio-fuels as glucose have a great potential use in harvesting energy and in biomedical applications such as sensors, artificial organs, pacemakers, etc.

A main advantage of liquid fuel cells is that the polymer membrane is not longer required. Crossover (chemical short-circuit) is prevented in this case, by pumping the fuel and the oxidant in laminar flow regime through a microchannel. These two fluids are placed at the anode and cathode electrodes, everyone at opposite sides of the cell. Usually microchannels are defined with characteristics dimension less than 1mm and greater than 1  $\mu\text{m}$  [6]. Membraneless fluid cells are, in this way, compatible with other microfluidic systems such as Lab on Chip devices [1].

Liquid fuel cells require a solid media to ensure laminar regime, electrodes positioning as well as the deposition of a suitable catalyzer. There exists in the literature, a variety of research concerning the type and position of electrodes, catalyzer material, fuels properties and operation regime (see for example [7], [9], [10], [11], [12], [18], [15], [16], [17], [19], [20]). A remarkable review of liquid fuel cells (no bio-fuels included) that also discuss main design concerns can be found in [1].

In this paper, we focus on the comprehension of the physical and chemical phenomena involved in the electric power generation of the cell, to propose two low-order models that can be useful for electronic design and control. The objective is to provide a tool for evaluating the use of this technology as a power source in some mobile applications. In this work, the formic acid fuel cell is studied, mainly because it may provide the largest power per unit of volume, which in turn increase the feasibility of its application. The main contribution of this paper can be summarized in the two aspects: Firstly, the proposition of two models that resemble the most important dynamics of the cell and; secondly, the evaluation of these models using experimental data and finite element simulations. Power and

<sup>‡</sup>. Hybrid Systems Laboratory, Applied Mathematics Division. IPICYT

<sup>\*</sup>. Center of Research and Technological Development in Electrochemistry. CIDETEQ. email: larriaga@cideteq.mx

<sup>§</sup>. Hybrid Systems Laboratory, Applied Mathematics Division. IPICYT. email: irwin.diaz@ipicyt.edu.mx

<sup>†</sup>. **Corresponding author.** Hybrid Systems Laboratory, Applied Mathematics Division, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055 Col. Lomas 4ta 78216 San Luis Potosí, S. L. P., México. email: ilse@ipicyt.edu.mx; www.ipicyt.edu.mx

# Bibliografía

- [1] Hirotugu Akaike - *A new look at the Statistical Model Identification*  
IEEE Transactions on Automatic Control, Vol. AC-19, No. 6, diciembre de 1974
- [2] Vijay Ramani - *O. Principles*  
Electrochemical Society Interface, p. 41, 2006
- [3] Erik Kjeang - *Microfluidic Fuel Cells*  
Thesis for the degree of Doctor of Philosophy, University of Victoria
- [4] Erik Kjeang, Ned Djilali and David Sinton - *Microfluidic fuel cells: A review*  
Journal of Power Sources 186, pp. 353-369, 2009
- [5] Julián Alfonso Parrao R. - *Diseño y optimización de una micro-celda de combustible*  
Tesis de Licenciatura, Universidad de Quintana Roo, Capítulo 1
- [6] Klaus Jürgen Bathe - *Finite Element Procedures*  
Prentice Hall, 2nd edition, pp. 35-38, 1995
- [7] Hong Beom Parka, Dewan Hasan Ahmeda, Kyung Heon Leea and Hyung Jin Sung -  
*An H-shaped design for membraneless micro fuel cells* - Electrochimica Acta 54, pp.  
4416-4425, 2009
- [8] Aimy Bazylak, David Sinton and Ned Djilali - *Improved fuel utilization in microfluidic  
fuel cells: A computational study* - Journal of Power Sources 143, pp. 57-66, 2005
- [9] J.H. Hirschenhofer, D.B. Stauffer, R.R. Engleman and M.G. Klett - *Fuel Cell Handbook*  
- 4a. edición, Office of Fossil Energy del Federal Energy Technology Center, pp. 98-  
102, noviembre de 1998
- [10] Gregor Hoogers and Hoogers Hoogers - *Fuel Cell Technology Handbook*  
Edita: CRC Press, ISBN 0-8493-0877-1, capítulo 4, enero de 2003
- [11] Sandra M. Roza Q. and Juan E. Tibaquirá G. - *Celdas de combustible tipo membrana  
de intercambio protónico* - Scientia Et Technica año XIII, número 037, Universidad  
Tecnológica de Pereira, diciembre de 2007
- [12] Ewa Sopol and Tadeusz Chmielniak - *Analysis of the humidification effect on electricity  
and heat generation in a tubular proton exchange membrane fuel cell* - Silesian Uni-  
versity of Technology, ul. Konarskiego 18, pp. 44-100 Gliwice, Poland

- [13] Ali Ebrahimi Khabbazi - *Comprehensive numerical study of microfluidic fuel cells*  
Thesis for the degree of Master of Applied Science, University of Tehran, Iran, 2007
- [14] Aimy Ming Jii Bazylak - *Modelling Microscale Fuel Cells*  
Thesis for the degree of Master of Applied Science, University of Saskatchewan, 2003
- [15] J. Larminie, A. Dicks and M. S. McDonald - *Fuel cell systems explained*, chapters 2-3, 2003
- [16] E. R. Choban, L. J. Markoski, A. Wieckowski and P. J. A. Kenis - *Microfluidic fuel cell based on laminar flow* - J. Power Sources, vol. 128, pp. 54-60, 2004
- [17] Cătălin BOGUȘ - *Fuel Cell - A Conception in Wear or a Hopeful Future for Renewable Sources of Energy?* - Fascicula de Energetică, Vol. 15
- [18] M. L. Perry and T. F. Fuller - *A historical perspective of fuel cell technology in the 20<sup>th</sup> century* - J. Electrochem. Soc., vol. 149, pp. S59, 2002
- [19] G. Tayhas R. Palmore and George M. Whitesides - *Microbial and enzymatic biofuel cells* - Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels; vol. 566. 1994, A. C. S., pp. 271-290.
- [20] E. R. Choban, L. J. Markoski, J. Stoltzfus, J. S. Moore and P. J. A. Kenis  
Power Sources, pp. 317-320, Cherry Hill, NJ, 2002
- [21] Carlos A. Felippa - *A historical outline of matrix structural analysis: a play in three acts* - Computers & Structures 79 (14): pp. 1313-1324, 2001
- [22] J. Kevorkian - *Partial Differential Equations. Analytical Solution Techniques*, Springer, pp. 5-11, 2000
- [23] Turner M. J., Clough R. W., Martin H. C. and Topp L. J. - *Stiffness and Deflection Analysis of Complex Structures* - Journal of Aeronautical Sciences, Vol. 23, No. 9, pp. 805-824, Sept. 1956
- [24] Ranga S. Jayashree, Seong Kee Yoon, Fikile R. Brushett, Pedro O. Lopez-Montesinos, Dilip Natarajan, Larry J. Markoski and Paul J.A. Kenis - *On the performance of membraneless laminar flow-based fuel cells* - Journal of Power Sources 195, pp. 3569-3578, 2010
- [25] R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot - *Fenómenos de Transporte* - Barcelona, Capítulo 2, 1992
- [26] George Keith Batchelor - *An Introduction to Fluid Dynamics*  
Cambridge University Press, ISBN 0521663962, pp. 342-351, 1967
- [27] Min-Hsing Chang, Falin Chen and Nai-Siang Fang - *Analysis of membraneless fuel cell using laminar flow in a Y-shaped microchannel* - J. Power Sources, vol. 159, pp. 810-816, 2006

- [28] B. Van Leer - *Toward the Ultimate Conservative Difference Scheme IV. A Second Order Sequel to Godunov's Method* - Journal of Computational Physics, 32:101-136, 1979
- [29] T. J. Barth and D. Jespersen - *The design and application of upwind schemes on unstructured meshes* - Technical Report AIAA-89-0366, AIAA 27th Aerospace Sciences Meeting, Reno, Nevada, 1989
- [30] Hector Gerardo Rodríguez Gándara - *Diseño de una microcelda de combustible en función de ecuaciones de diseño para reactores químicos PBR (Packed Bed Reactor) para ácido fórmico ( $CH_2O_2$ )* - Tesis de Licenciatura, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), Capítulo 2
- [31] D. Morales-Acosta, H. Rodríguez G., Luis A. Godinez and L.G. Arriaga - *Performance increase of microfluidic formic acid fuel cell using Pd/MWCNTs as catalyst* - Journal of Power Sources 195, pp. 1862-1865, 2010
- [32] T.J. Johnson, D. Ross and L.E. Locascio - *Analytical Chemistry 74 (1)* - Division and Process Measurements Division, National Institute of Standards and Technology, 2002
- [33] Lennart Ljung - *System Identification: Theory for the User* University of Linköping, Sweden, Secciones 7.4 y 16.4, 1987
- [34] B. Sahu and G.A. Rincon-Mora - *A low voltage, dynamic, noninverting, synchronous buck-boost converter for portable applications* - IEEE Trans. Power Electronics, Vol. 19, No.2, pp. 698-705, 2004.
- [35] J.W. Kimball, T.L. Flowers and P.L. Chapman - *Low-inputvoltage, low-power boost converter design issues* - IEEE Power Electronics Letters, Vol. 2, No.3, pp. 96-99, 2004.
- [36] E.J. Carlson, K. Strunz and B.P. Otis - *A 20 mV Input Boost Converter With Efficient Digital Control for Thermoelectric Energy Harvesting* - IEEE J. of Solid-State Circuits, Vol. 45, No.4, pp. 741-750, 2010.
- [37] Y.K. Ramadass and A.P. Chandrakasan - *A Battery-Less Thermoelectric Energy Harvesting Interface Circuit With 35 mV Startup Voltage* - IEEE J. of Solid-State Circuits, Vol. 46, No.1, pp. 333-341, 2011.
- [38] Z. Liang, R. Guo, J. Li, A.Q. Huang - *A High-Efficiency PV Module-Integrated DC/DC Converter for PV Energy Harvest in FREEDM Systems* - IEEE Trans. Power Electronics, Vol. 26, No.3, pp. 897-909, Marzo de 2011.
- [39] Seiko Instruments Inc. - *UltraLow Voltage Operation Charge Pump IC for Step Up DC-DC Converter Startup* - S882Z Datasheet, Diciembre de 2007.
- [40] A. Meehan, G.Hongwei and Z. Lewandowski - *Energy Harvesting With Microbial Fuel Cell and Power Management System* - IEEE Trans. Power Electronics, Vol. 26, No.1, pp. 176-181, 2011.

- [41] W. Friede, S. Rael and B. Davat. - *Mathematical model and characterization of the transient behavior of a PEM Fuel Cell* - IEEE Transactions on Power Electronics, Vol. 19, No.5, pp. 1234-1241, 2004.
- [42] B. Wahdame, L. Girardot, D. Hissel, F. Harel, X. Francois, D. Candusso, M.C. Pera and L. Dumercy - *Impact of power converter current ripple on the durability of a fuel cell stack* - IEEE ISIE 2008, pp. 1495 - 1500.
- [43] W. Choi, P.N. Enjeti and J.W. Howze - *Development of an equivalent circuit model of a fuel cell to evaluate the effects of inverter ripple current* - IEEE APEC, Vol. 1, pp. 355 - 361, 2004