



**UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO**  
**DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA**

---

**TÍTULO**

**DESARROLLO DE IMÁGENES SINTÉTICAS Y DETERMINACIÓN DE  
SUS COEFICIENTES EFECTIVOS DE TRANSPORTE**

---

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE**

**INGENIERO EN SISTEMAS DE ENERGÍA**

**PRESENTA**

**ROGER ENRIQUE POOL CANUL**

**DIRECTOR DE TESIS**

**DR. ABIMAEEL RODRÍGUEZ SÁNCHEZ**

**ASESORES**

**DR. GLISERIO ROMELI BARBOSA POOL**  
**DR. JAIME SILVERIO ORTEGÓN AGUILAR**  
**DRA. BEATRIZ ESCOBAR MORALES**  
**DR. JAVIER VÁZQUEZ CASTILLO**





UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO  
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

TRABAJO DE TESIS TITULADO  
"DESARROLLO DE IMÁGENES SINTÉTICAS Y DETERMINACIÓN DE SUS COEFICIENTES EFECTIVOS DE  
TRANSPORTE"

ELABORADO POR  
ROGER ENRIQUE POOL CANUL

BAJO SUPERVISIÓN DEL COMITÉ DE ASESORÍA Y APROBADO COMO REQUISITO PARCIAL  
PARA OBTENER EL GRADO DE:

**INGENIERO EN SISTEMAS DE ENERGÍA**

COMITÉ DE TESIS

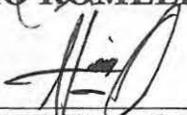
DIRECTOR:

  
DR. ABIMAE L RODRÍGUEZ SÁNCHEZ

ASESOR:

  
DR. GLISERIO ROMELI BARBOSA POOL

ASESOR:

  
DR. JAIME SILVERIO ORTEGÓN AGUILAR

ASESORA:

  
DRA. BEATRIZ ESCOBAR MORALES

ASESOR:

  
DR. JAVIER VAZQUEZ CASTILLO



# **Dedicatoria**

*A mis padres, Sr. Roger y Sra. Reina Aracelly.*

# Agradecimientos.

A mis padres, Sr. Roger Enrique Pool Borges y Sra. Reina Aracelly Canul y Can a quienes les debo toda la gratitud del mundo por educarme y darme las enseñanzas más valiosas que he recibido en la vida. Gracias por creer siempre en mí y apoyarme incondicionalmente en todos los aspectos de mi vida.

A mi director de tesis, Dr. Abimael Rodríguez Sánchez, por su valioso tiempo, paciencia, consejos, y motivación constante en la elaboración de esta tesis. También le agradezco sus enseñanzas en programación; sin su ayuda este trabajo no hubiera sido posible.

A mi asesor de tesis y tutor académico, Dr. Gliserio Romeli Barbosa Pool, por su valioso apoyo a lo largo de mi carrera universitaria, así como vincularme a actividades extracurriculares que han fortalecido e impulsado mi vocación científica. Por supuesto, también le agradezco el gran apoyo otorgado en la elaboración de este trabajo.

A los asesores, Dr. Jaime Silverio Ortégón Aguilar, Dr. Javier Vázquez Castillo y la Dra. Beatriz Escobar Morales por sus valiosas contribuciones para la realización de este trabajo de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la elaboración de esta tesis.

A la Universidad de Quintana Roo, de la cual siempre recibí oportunidades y una formación académica de calidad.

A mis compañeros de la Universidad con quienes tuve la fortuna de coincidir para intercambiar ideas, colaborar, debatir, enseñar y aprender.

Agradezco a todas las personas que de alguna u otra manera me han ayudado y acompañado hasta la conclusión de esta etapa de mi vida.

Muchas gracias a todos.

Roger Pool.

Septiembre de 2019.

# Resumen.

El estudio de la microestructura de los materiales heterogéneos aleatorios es relevante para aplicaciones de energía, toda vez que sus propiedades macroscópicas como conductividad eléctrica o térmica está en función de sus coeficientes efectivos de transporte, los cuales están en función de la distribución y propiedades de las fases que componen el material. Particularmente para las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico, el estudio de la microestructura de la capa catalítica es relevante para mejorar el desempeño de las celdas de combustible.

En esta tesis de licenciatura, se desarrolla una herramienta para la creación de imágenes sintéticas bifásicas, que simulan la distribución de fases de las microestructuras.

Estas imágenes sintéticas son creadas matemáticamente a partir de polígonos de 3, 4, 5 lados y círculos. Posteriormente son caracterizadas estadísticamente con las funciones de correlación de dos puntos, camino lineal y tamaño de poro. Las funciones de correlación corresponden a lo reportado en la literatura para este tipo de materiales.

Finalmente, se determinan las eficiencias de conducción para ambas fases. Se muestran las tendencias de las eficiencias de conducción para las imágenes generadas. Se determina que los polígonos de 5 lados tienen una mayor eficiencia de conducción entre  $\Phi = 0.1$  y  $\Phi = 0.3$  y  $\Phi = 0.7$  y  $\Phi = 0.9$  para ambas fases. En el intervalo intermedio,  $\Phi = 0.3$  y  $\Phi = 0.7$  el polígono de 3 lados tiene la mejor conducción para ambas fases. En la conclusión de este trabajo surge la necesidad de implementar un filtro para las imágenes sintéticas.

# CONTENIDO

Planteamiento del problema.....	6
Justificación.....	7
Objetivos.....	8
Objetivo general.....	8
Objetivos específicos.....	8
Introducción.....	9
Sostenibilidad.....	11
Ciclos y sistemas de energía.....	12
Vector energético.....	12
Hidrógeno y la sostenibilidad.....	13
Perspectiva general del trabajo de tesis.....	13
Capítulo 1.....	14
Celdas de combustible.....	15
Descriptores Estadísticos.....	19
Función de correlación de dos puntos (FS2).....	19
Función de correlación de camino lineal (FLP).....	20
Función de correlación de tamaño de poro (FTP).....	20
Coeficientes Efectivos de Transporte.....	21
Simulación y Técnicas Numéricas.....	27
Capítulo 2.....	28
Creación de imágenes sintéticas digitalizadas.....	29
Caracterización mediante descriptores estadísticos.....	34
Implementación de función de correlación de dos puntos (FS2).....	34
Implementación de función de correlación de camino lineal (FLP).....	34
Implementación de función de correlación de tamaño de poro (FSP).....	35
Cálculo de las eficiencias de conducción.....	35
Capítulo 3.....	36
Funciones de correlación (FS2, FLP y FTP).....	38
Eficiencias de conducción.....	45
Conclusiones.....	47
Bibliografía.....	49

<b>Apéndice 1. Generador de imágenes sintéticas a partir de círculos.....</b>	<b>52</b>
<b>Apéndice 2. Generador de imágenes sintéticas a partir de polígonos.....</b>	<b>54</b>
<b>Apéndice 3. Función de correlación de dos puntos.....</b>	<b>56</b>
<b>Apéndice 4. Función de correlación de camino lineal.....</b>	<b>58</b>

## Tabla de ilustraciones.

Figura 1. Consumo de energía por combustible de 1971 a 2014 [11].....	10
Figura 2. Emisiones mundiales de CO <sub>2</sub> por combustible de 1971 a 2015 [11]. .....	11
Figura 3. Esquema de una PEMFC [16]. .....	15
Figura 4. Representación esquemática de los fenómenos de transporte en la microestructura de las capas porosas [17].....	18
Figura 5. Esquema de la unión de tres fases en la capa catalítica de una celda de combustible tipo PEM (PEMFC) [17]. .....	18
Figura 6. Relación entre MHA y propiedad efectiva $K_e$ [22]. .....	21
Figura 7. Metodología general empleada.....	28
Figura 8. Figuras generadoras.....	29
Figura 9. Figura generadora en formato de imagen. ....	30
Figura 10. Ilustración del recorte a la primera matriz. ....	31
Figura 11. Comparación entre <i>AuxiliaryMatrix</i> (izquierda) y <i>TrueMatrix</i> (derecha). ....	31
Figura 12. Imagen sintética creada a partir de polígono de 4 lados. ....	32
Figura 13. Diagrama de flujo del proceso para generar imagen.....	33
Figura 14. Círculo con diferentes radios de la función tamaño de poro.....	35
Figura 15. Imágenes sintéticas aleatorias generadas a partir de polígonos regulares de 3 lados con variación superficial de 0.1 a 0.9.....	37
Figura 16. Imagen SEM binarizada [43]. .....	38
Figura 17. Polígonos de tres lados con fracción superficial ( $\Phi$ ) = 0.5 .....	38
Figura 18. FS2 fracción superficial ( $\Phi$ ) 0.5 .....	39
Figura 19. FLP fracción superficial ( $\Phi$ ) 0.5 .....	39
Figura 20. FPS fracción superficial ( $\Phi$ ) 0.5 .....	40
Figura 21. Promedio de diez imágenes de 3 lados para $\Phi = 0.5$ (FS2) .....	40
Figura 22. Promedio de diez imágenes de 3 lados para $\Phi = 0.5$ (FLP).....	41
Figura 23. Promedio de diez imágenes de 3 lados para $\Phi = 0.5$ (FTP).....	41
Figura 24. Funciones de correlación normalizadas para cada fase para $\Phi = 0.3$ . ....	42
Figura 25. Función de correlación normalizada para cada fase para $\Phi = 0.5$ . ....	43
Figura 26. Función de correlación normalizada para cada fase para $\Phi = 0.7$ . ....	43
Figura 27. Resumen de FC.....	44
Figura 28. Eficiencias de conducción entre $\Phi = 0.1$ y $\Phi = 0.9$ . ....	45
Figura 29. Eficiencias de conducción entre $\Phi = 0.3$ y $\Phi = 0.7$ . ....	46
Figura 30. Varianza de las eficiencias de conducción.....	46

# Planteamiento del problema.

Debido a la naturaleza fluctuante e intermitente de las energías renovables, la utilización de la energía proveniente de estas fuentes resulta difícil, por lo que uno de los principales retos es el almacenamiento de la energía producida. Por lo anterior, en las últimas décadas se ha desarrollado tecnología como los volantes de inercia y capacitores para el almacenamiento directo o indirecto a corto plazo [1]. Por otro lado, el hidrógeno ( $H_2$ ) se proyecta como un medio para almacenar y transportar la energía producida, es decir, como un vector energético [2]. La energía almacenada en el  $H_2$  puede ser utilizada mediante dispositivos conocidos como celdas de combustible (*fuel cells*, FC).

Las FC son dispositivos electroquímicos que convierten de manera continua y directa la energía química de un combustible en energía eléctrica [3]. Las celdas se clasifican en función al tipo de electrolito que utilizan, siendo consideradas las de membrana de intercambio protónico (*proton exchange membran fuel cell*, PEMFC) entre las más prometedoras [4]. Debido a que el hidrógeno no es una fuente primaria de energía, es decir, no se encuentra de forma libre en la naturaleza, es necesario producirlo. Las formas de producción de hidrógeno y su almacenamiento son procesos que requieren grandes cantidades de energía, por lo que incrementar el desempeño de las PEMFC se traduce en aprovechar mejor el hidrógeno producido.

La capa catalítica (*catalyst layer*, CL) de las PEMFC es el componente responsable de llevar a cabo la transformación de energía química a eléctrica [5] y forma parte de los llamados materiales heterogéneos aleatorios (MHA).

# Justificación.

Los MHA son utilizados en diversas aplicaciones ingenieriles como en baterías, concretos y electrodos de celdas de combustible. En este tipo de material, podemos distinguir distintos tipos de ordenamiento de dos o más fases a nivel microestructural, en los cuales se pueden producir fenómenos de transporte de masa y energía que tienen como resultado un efecto útil como una carga eléctrica. Estos efectos deseados en el material están en función de sus coeficientes efectivos de transporte (CET). Actualmente, no existe un modelo analítico exacto que englobe y relacione las variables físicas involucradas en la microestructura para predecir o determinar el comportamiento macroscópico de la celda, por lo que se han desarrollado estudios numéricos y experimentales para estudiar los CET en los electrodos y la CL. Estos estudios tienen como objetivo incrementar el desempeño de las PEMFC desde su diseño y manufactura.

En esta tesis de licenciatura se desarrolla un algoritmo original (implementado en Matlab) para obtener a partir de parámetros matemáticos, imágenes aleatorias y morfológicamente distintas entre sí. Estas imágenes buscan simular la morfología de las microestructuras de materiales heterogéneos aleatorios. Se determinarán las eficiencias de conducción (EC) utilizando un programa en C realizado por el comité de titulación. El análisis de las EC en estas imágenes ayudará para entender el comportamiento de los CET en medios heterogéneos estocásticos. De manera que la experimentación se realiza mediante simulación computacional, se ahorra tiempo y recursos económicos en lugar de generar muestras y determinar las EC experimentalmente.

Los resultados obtenidos ayudarán a la línea de investigación que busca optimizar las PEMFC desde su diseño y manufactura, además de otras líneas de investigación que tengan como objetivo mejorar el desempeño de materiales heterogéneos estocásticos implementados en sistemas energéticos.

# Objetivos.

## **Objetivo general.**

Desarrollar microestructuras sintéticas para determinar coeficientes efectivos de transporte en función a la información estadística de las imágenes, considerando que la reconstrucción caracterice el desorden de fases de una capa catalítica de una celda de combustible tipo PEM.

## **Objetivos específicos.**

1. Generar microestructuras sintéticas con base a descriptores matemáticos específicos con variación de fracción superficial determinística.
2. Establecer funciones de correlación para imágenes sintéticas heterogéneas estocásticas.
3. Implementar funciones de correlación en algoritmos computacionales para distintas configuraciones de ordenamiento del material.
4. Obtener coeficientes efectivos de transporte para las estructuras sintéticas utilizando el Método de Volumen Finito.

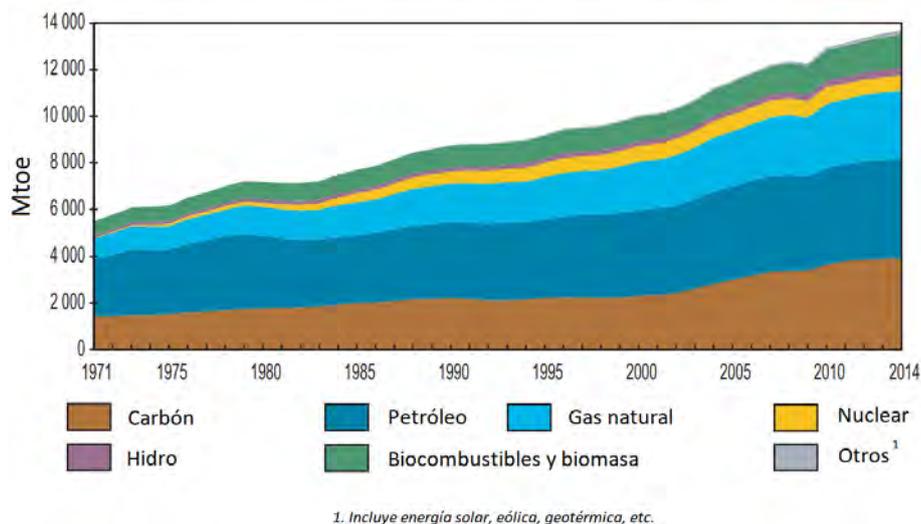
# Introducción

En esta sección se muestra un panorama general de la situación energética global. Se mencionan los factores principales que han ocasionado la dependencia a los combustibles fósiles y se discute la necesidad de utilizar un vector energético como el hidrógeno y su utilización mediante celdas de combustible tipo PEM. Se discuten los términos sostenibilidad, ciclos de energía y vector energético. Finalmente, se proporciona la perspectiva general del trabajo de tesis.

---

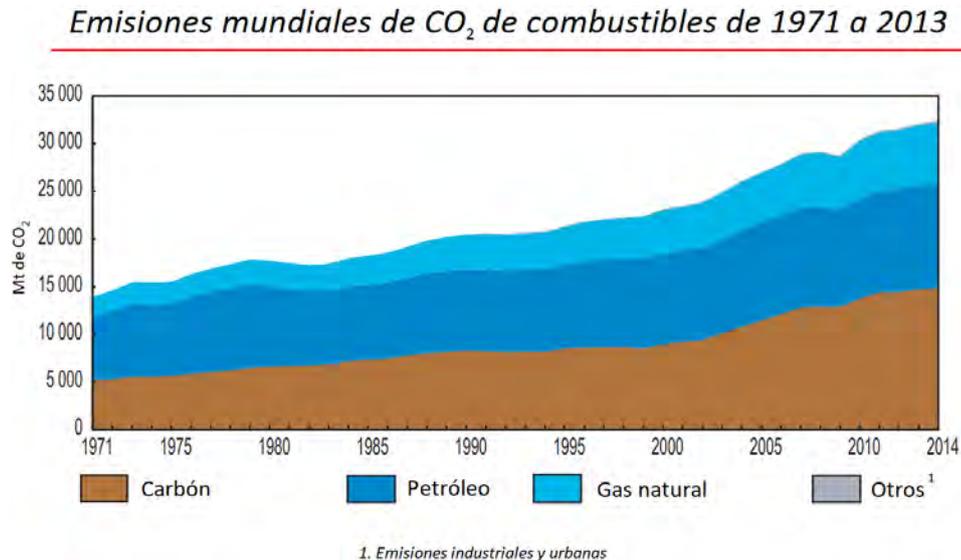
La energía es necesaria para mantener y aumentar los niveles de calidad de vida, desarrollo económico y competitividad en general de todos los países [6]. Dos de los grandes problemas de la actualidad es el hecho de que hay un incremento mundial de demanda energética y que las fuentes convencionales son finitas y además contaminantes. Este efecto en la demanda se da principalmente debido a que la población mundial aumenta y de que nuevos productos y servicios son incorporados a la sociedad. En este contexto, las principales fuentes de energía han sido los combustibles fósiles (CF) [7], debido a su disponibilidad y a que se tiene una infraestructura consolidada para su extracción, procesamiento y uso. Los CF son el carbón mineral, petróleo y gas natural. Debido a que para utilizar sus propiedades energéticas de manera directa es necesario someterlos a un proceso de combustión, su uso produce contaminación con material particulado y gases de efecto invernadero; durante décadas se han utilizado de manera masiva e indiscriminada lo que ha provocado altos niveles de contaminación ocasionando daños en la salud de las personas y en el medio ambiente [8], además del incremento de la temperatura global media del planeta [9]. Por otro lado, al tratarse de un recurso no renovable, la producción de este tipo de energético empezará a decaer en algún momento, lo que provocaría una crisis energética global [10]. Sin embargo, no es casualidad el auge de estos combustibles ya que poseen ciertos atributos que han permitido el desarrollo actual. En el sector eléctrico garantizan un suministro estable, seguro y constante de energía desde centrales de conversión tales como ciclo combinado, cogeneración y termoeléctricas en general. En el sector transporte garantizan su acceso mediante estaciones de carga y uso inmediato cuando es requerido mediante los motores de combustión interna.

Suministro total de energía primaria por combustible de 1971 a 2014



**Figura 1.** Consumo de energía por combustible de 1971 a 2014 [11].

La figura 1 muestra el suministro mundial de energía primaria (*total primary energy supply*, TPES) por combustible desde 1971 a 2014. La unidad utilizada es la tonelada equivalente de petróleo, tep (toe en inglés, Mtoe se refiere a millones de toneladas de petróleo equivalente). Se puede observar que los tres grandes bloques energéticos han sido y siguen siendo los CF, con una clara tendencia al alza; uno de los principales subproductos de su combustión es CO<sub>2</sub>. En la figura 2 muestra que las emisiones de este gas de efecto invernadero han aumentado su concentración en la atmosfera. Se observa una aceleración en las emisiones a partir del año 2000. La unidad utilizada es millones de toneladas (Mt).



**Figura 2.** Emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> por combustible de 1971 a 2015 [11].

## Sostenibilidad.

La importancia del concepto de sostenibilidad en nuestros días es tal, que lo podemos encontrar recurrentemente en el discurso político y científico a nivel local, nacional e internacional. Es difícil atribuirle un significado exacto, ya que por lo general el término suele ser interpretado de acuerdo con el contexto en el que sea utilizado. Desde una perspectiva filosófica, se identifican 3 aspectos principales en el significado central del concepto moderno de sostenibilidad [12]: continuación, orientación y relación. Sostenibilidad se refiere literalmente a la habilidad o capacidad para mantener, o continuar en un estado determinado, es decir, a la existencia de algo (sistema, entidad o proceso) a través del tiempo. Así mismo, la sostenibilidad es ampliamente utilizado como una referencia o norma: orienta hacia donde se dirigen las acciones del ser humano a largo plazo. En 1987 surgió la definición más utilizada y aceptada de desarrollo sostenible en el reporte de Brundtland *Our Common Future*. Textualmente, dice que el desarrollo sostenible es el “desarrollo que satisface las necesidades de la generación presente, sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras de satisfacer sus propias necesidades”. Por lo tanto, la idea de sustentabilidad no solo se refiere a la continuidad de algo, sino que también a las relaciones humanas: entre contemporáneos, y entre la

generación presente y las futuras. En el concepto moderno de sustentabilidad, se considera una tercera relación: la de los seres humanos y la naturaleza. En resumen, sostenibilidad es la capacidad de establecer la continuidad como un medio para orientar las acciones humanas y la vida hacia la relación tripartita de la existencia humana con los contemporáneos, las generaciones futuras y la naturaleza.

## **Ciclos y sistemas de energía.**

Un ciclo de energía se refiere a la evolución de la energía desde su disponibilidad en forma natural a la forma final en que será utilizada, incluyendo tanto la forma que permite el efecto útil deseado como la eliminación de su parte no explotada. Los sistemas de energía son aquellos dispositivos en los que, a través de procesos de transformación y conversión, la energía se procesa hasta alcanzar un uso final y, por lo tanto, el efecto útil deseado. En sus formas comúnmente utilizada en la actualidad, la energía implica una interacción con el medio ambiente y la producción de desechos y contaminantes. Un sistema de energía que no consume recursos y que no produce desechos nocivos está basado en lo que la literatura llama ciclos cerrados de energía [13].

## **Vector energético.**

Como se ha mencionado anteriormente, los métodos convencionales para generar energía provienen en su mayoría de combustibles fósiles, los cuales además de ser limitados, tienen un impacto negativo en el medio ambiente. Por otra parte, la demanda de energía a lo largo del mundo se incrementa conforme incrementa el número de habitantes y los países desarrollados incorporan nuevos productos y servicios para elevar la calidad de vida de sus habitantes. En este contexto, el desafío es desarrollar métodos para obtener energía que no agoten los recursos no renovables del planeta y que además no tengan un impacto negativo en el mismo. Energías renovables como la solar y eólica, se han consolidado las últimas décadas como alternativas viables para la producción de energía. Ambas formas primarias de energía, renovables y no renovables, requieren necesariamente un vector energético, es decir, un medio que permita el uso de la energía primaria transformándola en formas almacenables y utilizables según sea el caso [13]. La gasolina, baterías de litio y el hidrógeno son ejemplos de vector energético. Dos ventajas destacan de utilizar hidrógeno: su alta densidad energética, y el hecho de que puede ser producido directamente mediante la disociación electrolítica del agua utilizando energía renovable. La energía almacenada puede ser recuperada mediante las reacciones químicas del H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, que ocurren en una PEMFC produciendo electricidad, calor y agua [1]. El uso de un vector de energía como el hidrógeno es definitivamente necesario para alcanzar el objetivo de cero consumos en términos de recursos naturales y cero desperdicios en términos de impacto ambiental, es decir, su utilización puede llevar a suministrar las necesidades energéticas del ser humano mediante un ciclo cerrado de energía.

## **Hidrógeno y la sostenibilidad.**

De los tres aspectos centrales de sostenibilidad, continuación, orientación y relación, vemos que la tecnología del hidrógeno se ajusta a este concepto ya que, al ser un sistema de energía basado en un ciclo cerrado, tenemos que su uso puede ser continuo, además de que sirve como orientación en la investigación y desarrollo que tiene como objetivo, la materialización de una infraestructura energética basada en la misma. Además, esta infraestructura no compromete nuestra relación con nuestros contemporáneos, generaciones futuras y la naturaleza.

## **Perspectiva general del trabajo de tesis.**

En esta tesis de licenciatura se implementarán técnicas numéricas para el modelado computacional de diferentes morfologías sintéticas, que buscan simular la distribución de fases de la estructura compleja de la capa catalítica de las celdas de combustible tipo PEM, para posteriormente calcular sus eficiencias de conducción. En el capítulo 1, *Fundamentos*, se realiza una revisión general sobre la tecnología, sus retos tecnológicos actuales, los materiales heterogéneos estocásticos, sus coeficientes efectivos de transporte en la CL de las PEMFC y una selección de estudios previos. También se establecen las bases para comprender el modelo teórico que se empleará caracterizar las imágenes estadísticamente y determinar sus coeficientes efectivos de transporte. En el capítulo 2, *Metodología*, se presentan los algoritmos diseñados para la generación de imágenes, el número de muestras realizadas, así como los experimentos a realizar. Finalmente, en el capítulo 3, *Resultados*, se presentan los resultados obtenidos, así como la conclusión general del trabajo de tesis.

# Capítulo 1

# Fundamentos

En este capítulo se presentan los conceptos fundamentales necesarios que sustentan el presente trabajo de investigación. Se introducen las celdas de combustibles y sus diferentes tipos. Se aborda a las celdas de combustible tipo PEM, su principio de funcionamiento y componentes principales. Se hace énfasis en la Capa Catalítica y se discute la importancia de su microestructura, sus descriptores estadísticos y sus coeficientes efectivos de transporte en el desempeño global de la celda. Posteriormente se presenta una selección de estudios relacionados para concluir con la presentación de las técnicas numéricas utilizadas en esta tesis.

---

## Celdas de combustible.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica. Se suelen clasificar según el tipo de electrolito que utilicen. Entre las más comunes se tienen las de membrana de intercambio protónico (PEMFC) [14], celdas de combustible alcalinas (*alkaline fuel cells*, AFC) [14], de ácido fosfórico (*phosphoric acid fuel cells*, PAFC) [14], de óxido sólido (*solid oxide fuel cells*, SOFC) [14], y de carbonatos fundidos (*molten carbonate fuel cells*, MCFC) [14]. Las PEMFC son consideradas como una de las más prometedoras [4]. Las principales ventajas que presentan son su baja temperatura de operación (por debajo de 90° C), alta eficiencia energética, diseño compacto (ideal para aplicaciones móviles) y que no contaminan en su funcionamiento. No obstante, actualmente se tienen desafíos para que las PEMFC sean comercializadas masivamente como disminuir su costo, incrementar su durabilidad, así como mejorar su desempeño. Las otras celdas presentan desventajas como lenta inicialización, eficiencias eléctricas bajas, baja densidad de potencia, alta sensibilidad a contaminantes y corrosión en partes metálicas [14]. La figura 3 muestra una representación esquemática de una celda de combustible tipo PEM y su principio de funcionamiento.

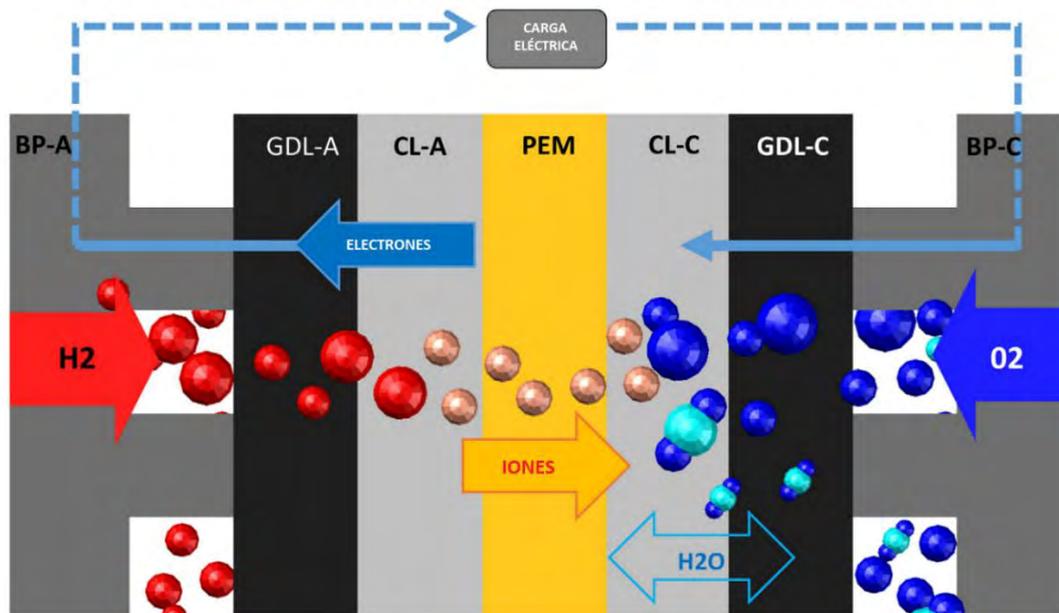


Figura 3. Esquema de una PEMFC [15].

Para funcionar se inyecta hidrógeno en el ánodo, donde reacciona electroquímicamente: se oxida de tal modo que se generan iones de hidrógeno con la consecuente liberación de electrones. Esto se puede expresar con la ecuación química 1



donde,

$H_2$ : Símbolo químico del hidrógeno.

$H^+$ : Ion de hidrógeno generado a partir de la reacción química.

$e^-$ : Electrón liberado por la reacción el cual tiene un valor constante de  $-1.602 \times 10^{-19}C$ .

Los iones de hidrógeno son conducidos por la membrana electrolítica y los electrones son forzados a pasar por un circuito externo hasta el cátodo. En el cátodo, los electrones y los iones de hidrógeno reaccionan con el oxígeno suministrado en este lado de la celda para formar agua, según la ecuación 2

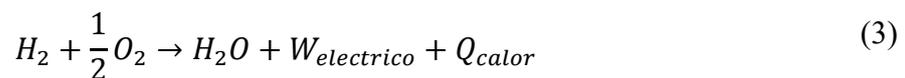


donde,

$O_2$ : Símbolo químico para el oxígeno.

$H_2O$ : Molécula de agua.

Todo el proceso llevado a cabo genera agua, calor (por la conducción protónica en la membrana) y trabajo eléctrico, como lo indica la ecuación 3



Donde,

$W_{electrico}$ : Trabajo eléctrico generado por el proceso.

$Q_{calor}$ : Calor liberado por el proceso.

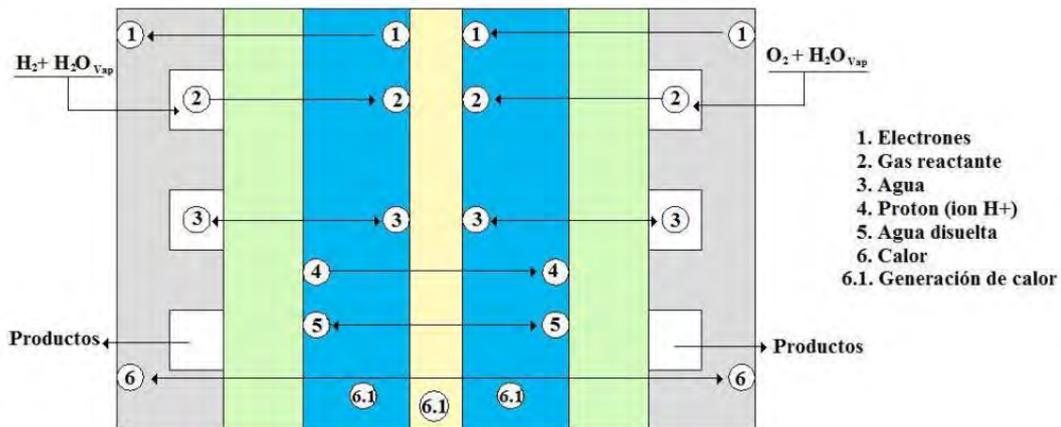
De manera general, el funcionamiento de las PEMFC es relativamente sencillo; sin embargo, en sus elementos ocurre transporte de masa y energía dentro de estructuras complejas que tiene repercusión en el desempeño global de las PEMFC. Por ejemplo, el agua y calor generados deben ser continuamente removidos de tal modo que se tenga una operación isotérmica continua. Esto es conocido en la literatura como manejo de agua

[16] (*water management*) y es uno de los grandes retos tecnológicos de las PEMFC y una clave para mejorar su desempeño.

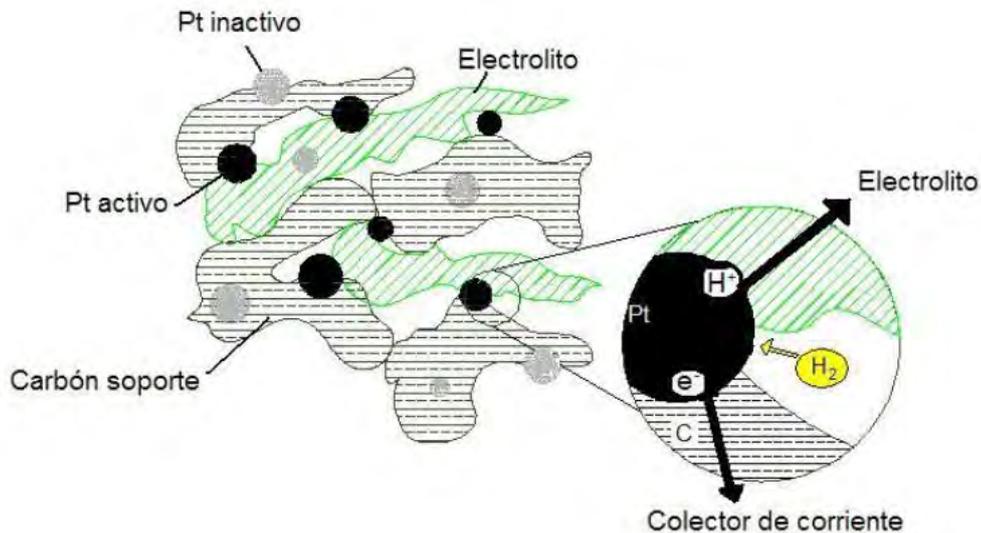
Sus principales componentes son:

- **Placas bipolares** (*bipolar plate-s*, BP). Una típica PEMFC no genera más de 1 V. Para alcanzar un rango más alto de voltaje, es necesario hacer conexiones en serie en un apilamiento de celdas (*stack*). Como una medida para reducir peso y volumen, las celdas se apilan mediante placas bipolares que enlazan el ánodo con el cátodo, lo que da como resultado una conexión eléctrica en serie, de tal modo, que el voltaje se suma hasta alcanzar los niveles deseado. Por otro lado, la corriente eléctrica está limitada por el área electroactiva del electrodo, por lo que la potencia de un apilamiento de celdas es condicionada por el número de celdas y el área del electrodo. El material más empleado actualmente es mezcla de grafito-polímero. La figura 4 muestra la configuración de un apilamiento de PEMFC típico.
- **Campos de Flujo** (*flow channels*). Se maquinan en la superficie de las BP para la entrada y salida de los gases reactantes. También se encargan de recolectar los electrones y el calor en la superficie de contacto con la capa difusora de gas. Deben tener alta resistencia mecánica, no ser permeable a los gases, livianos y resistentes a la corrosión [17]. Su geometría tiene influencia en el manejo del agua de la celda.
- **Membrana de intercambio protónico**. Su función es la de proveer un camino para la conducción de iones de hidrógeno del ánodo al cátodo además de mantener el combustible y el oxidante separados. El más utilizado es el Nafion® desarrollado por la empresa norteamericana DuPont en la década de 1960.
- **Capa difusora de gas** (*gas diffusion layer*, GDL). Es un material poroso cuya función es permitir la difusión de los gases hasta la capa catalítica. Además, proporciona soporte mecánico, conducción de electrones y calor hasta las placas bipolares, por lo que debe ser un elemento con alta conductividad eléctrica y térmica. Generalmente es agregado un agente hidrofóbico para evitar el exceso de agua en los poros del material. Típicamente se fabrica a base de carbón en forma de tela o fibra prensada.
- **Capa catalítica** (*catalyst layer*, CL). Es uno de los componentes principales de una PEMFC. En este elemento se llevan a cabo las reacciones electroquímicas que propician la generación de la energía eléctrica de la celda. Cada PEMFC tiene un par de CL o electrodos (ánodo y cátodo). Entre los electrodos se encuentra la membrana electrolítica. La unión de esos tres elementos recibe el nombre de ensamble membrana electrodo (*Membrane-Electrode Asembly*, MEA). En las CL ocurren todos los fenómenos de transporte inherentes al funcionamiento de una PEMFC, como se observa en la figura 5. Por lo general

el electrocatalizador es platino (Pt), el material soporte carbón (C) y como ya se ha mencionado, el electrolito es Nafion®, que al momento de la manufactura de la celda quedan distribuidos aleatoriamente. Para que el electrocatalizador esté activo es necesario la unión de estos materiales conocida como Unión de las tres Fases (U3F) como se muestra en la figura 6. Determinar la distribución óptima de estos elementos en la capa catalítica no es un problema trivial [18]. El platino es un material caro y el desempeño de la celda no necesariamente aumenta con el incremento de este en la CL.



**Figura 4.** Representación esquemática de los fenómenos de transporte en la microestructura de las capas porosas [17].



**Figura 5.** Esquema de la unión de tres fases en la capa catalítica de una celda de combustible tipo PEM (PEMFC) [17].

Los materiales heterogéneos son aquellos que están constituidos por dos o más fases a niveles microscópicos; cuando no hay un ordenamiento de las fases se conocen como materiales heterogéneos aleatorios (MHA). Cada fase posee propiedades que la diferencian del resto. Cabe mencionar que los niveles microscópicos son mucho mayores que los moleculares, pero mucho menores que los macroscópicos. La estructura del

material a escala microscópica recibe el nombre de microestructura. Si bien la microestructura tiene una relación directa con los coeficientes efectivos de transporte de los MHA, actualmente no es posible establecer un modelo analítico exacto para determinarlos [17]. La CL y GDL tienen la característica de ser un MHA [19] y es el motivo de que determinar sus propiedades macroscópicas reales de operación, como su curva de potencia solo es posible al momento de montar una celda y aplicar pruebas en tiempo real. Por otro lado, la respuesta global de la CL (i.e. el desempeño global de la PEMFC) está condicionada por los coeficientes efectivos de transporte (CET) y el área activa del catalizador [17]. Los CET son propiedades macroscópicas de un material tales como transporte de masa, propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas [20], que se determinan a partir de la microestructura que involucran la interacción no trivial entre los componentes de esta.

## Descriptores Estadísticos.

Para describir con detalle la microestructura de MHA se toman en cuenta parámetros como fracciones volumétricas de las fases, cuantificación del área superficial, orientación, distribuciones de tamaño, conectividad de las fases, entre otros. Las funciones de correlación de n-puntos se han utilizado para describir estadísticamente las microestructuras [20]. Las funciones de correlación se basan en la idea de que una estructura porosa compleja puede ser descrita por los valores de una función de fase,  $\mathcal{I}_\pi(x)$ , en cada punto,  $x$ , dentro del medio poroso. La función de fase toma el valor de cero o uno, dependiendo en donde se encuentre el punto, y puede ser definida como la ecuación 4.

$$\mathcal{I}_\pi(x) = \begin{cases} 1, & \text{si } x \in \pi \\ 0, & \text{de otra forma} \end{cases} \quad (4)$$

Donde  $x$  denota la posición de un punto arbitrario,  $\pi = 0, 1, 2, \dots, n$  es la fase del correspondiente medio poroso. La fracción volumétrica de la fase  $\pi$ , es definida como el promedio de la función de fase  $\mathcal{I}_\pi(x)$ , como describe la ecuación 5.

$$\varepsilon_\pi = \langle \mathcal{I}_\pi(x) \rangle \quad (5)$$

Por lo tanto, la porosidad o fracción superficial es definida como  $\varepsilon_0 = \langle \mathcal{I}_0(x) \rangle$ .

## Función de correlación de dos puntos (FS2).

La función de correlación de dos puntos (FS2) es un importante parámetro estadístico para la descripción de un MHA isotrópico, que se define mediante la ecuación 6

$$S_{2,\pi}(x, r) = \langle \mathcal{I}_\pi(x) \mathcal{I}_\pi(x + r) \rangle \quad (6)$$

Donde  $r$  es la distancia de  $x_1$  a  $x_2$ .

## **Función de correlación de camino lineal (FLP).**

Otro parámetro que tiene importancia en el estudio se conoce como función de correlación de camino lineal (FLP), la cual nos da información estadística acerca de la conductividad de las fases de la muestra. La ecuación 7 es su forma matemática.

$$S_{2,\pi}(x, r) = \left\langle \sum_0^{\pi} \mathfrak{F}_{\pi}(x + r) \right\rangle \quad (7)$$

## **Función de correlación de tamaño de poro (FTP).**

Finalmente, la función de correlación de tamaño de poro (FTP) es utilizada para de igual forma caracterizar las muestras. Para la función índice tenemos la ecuación 8,

$$\mathfrak{F}_{TP,\pi}(r) = \begin{cases} 1, si H \in Q \\ 0, de otra forma \end{cases} \quad (8)$$

En este caso, se refiere a que para que la función índice obtenga el valor de 1, es necesario que el elemento representativo sea igual en su interior por completo a la fase estudiada, el elemento representativo por lo general son círculos. Para tener la relación matemática entre la función de tamaño de poro y el dominio de la muestra puede ser utilizada la ecuación 9.

$$TP_{r_a} = \frac{Vr_a}{V_{\pi}} \quad (9)$$

## Coeficientes Efectivos de Transporte.

Las propiedades macroscópicas de un MHA dependen de las propiedades individuales de los componentes  $K$ , la composición de la fracción volumétrica  $\Phi$  y la estructura de las fases  $\Omega$ . La figura 6 muestra en el panel izquierdo un esquema de un MHA de dos fases; cada fase posee la propiedad efectiva  $K_1$  y  $K_2$  y la fracción superficial  $\Phi_1$  y  $\Phi_2$ .  $L$  y  $l$  representan las escalas macroscópicas y microscópicas, respectivamente. En el panel derecho, cuando  $L$  es mucho mayor que  $l$ , el material heterogéneo puede ser tratado como uno homogéneo con la propiedad efectiva  $K_e$ .

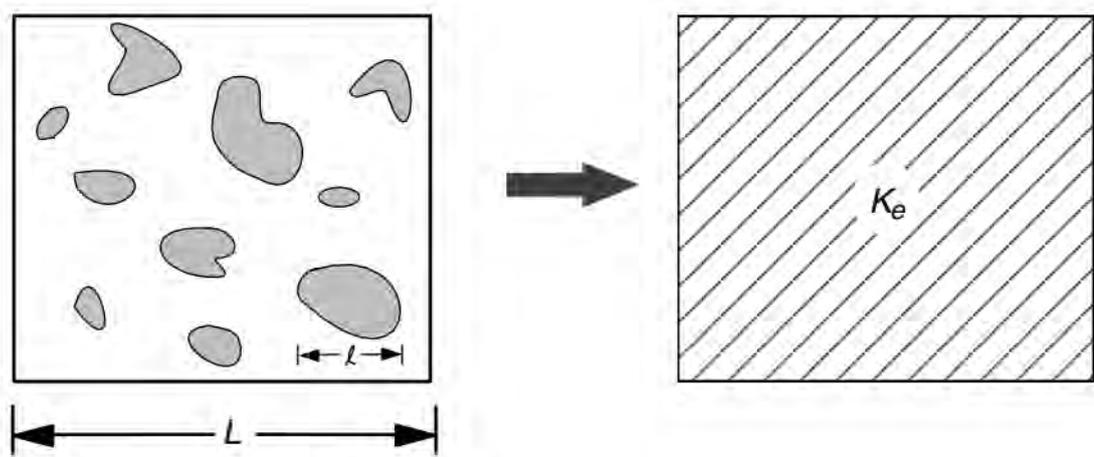


Figura 6. Relación entre MHA y propiedad efectiva  $K_e$  [21].

De tal modo que se puede definir al “Coeficiente Efectivo de Transporte” (CET) de un MHA como el coeficiente de proporcionalidad que caracteriza todo el dominio del material. Un valor adecuado del CET es indispensable para diseñar dispositivos o procesos. Para un MHA consistente de  $n$  fases, su CET general  $K_e$  se describe según la ecuación 10

$$K_e = f(K_1, K_2, \dots, K_n; \Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n; \Omega) \quad (10)$$

Para aplicaciones de energía, los CET's de interés son la conductividad térmica, conductividad eléctrica, constante dieléctrica, permeabilidad magnética y coeficiente de difusión [20]. Es importante enfatizar que la información microestructural de un MHA generalmente no es una relación simple. Los CET's en un ambiente discreto (computacional) se pueden determinar mediante los promedios de los campos locales, los cuales deben ser derivados de la teoría apropiada según del problema en cuestión [17]. En problemas dónde la conducción y transporte es relevante, las propiedades efectivas son definidas por una relación lineal entre un promedio de un flujo local generalizado  $J$  y el promedio de un potencial aplicado  $E$  [22], como indica la ecuación 11

$$J \propto K_e \cdot E \quad (11)$$

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

Para la corriente eléctrica se tiene la ley de Ohm dada por la ecuación 12:

$$I = \frac{1}{R} \Delta E \quad (12)$$

Donde,

$I$  = Intensidad eléctrica

$R$  = Resistencia eléctrica

$E$  = Diferencia de potencial eléctrico

Por otro lado, para la carga térmica se tiene la ley de Fourier en la ecuación 13:

$$Q = \frac{1}{R} \Delta T \quad (13)$$

Donde,

$Q$  = Flujo de calor

$R$  = Resistencia térmica

$E$  = Diferencia de potencial térmico

En ambos casos,  $1 / R$  está relacionado con la conductividad, el área y la longitud de transporte, según la ecuación 14:

$$\frac{1}{R} = S = \frac{kA}{L} \quad (14)$$

Donde,

$S$  = Conductancia

$k$  = Conductividad, eléctrica o térmica

$A$  = Área transversal

$L$  = Longitud de transporte, respecto al sentido del flujo.

Por lo anterior, tenemos que la conductancia  $S$ , cuando es de un MHA, puede ser utilizado como  $S = K_e$ . En esta tesis, para generalizar los resultados, se empleará el concepto de eficiencia de conducción  $\eta_{k,\pi}$ , que se deriva directamente de la segunda ley de la termodinámica. La ecuación 15 proporciona la eficiencia de conducción de la fase  $\pi$ :

$$\eta_{k,\pi} = \frac{K_{e,\pi}}{K_\pi} \quad (15)$$

De manera general, los primeros trabajos relacionados se atribuyen a Maxwell (1873) quien desarrolló la relación para determinar propiedades ópticas para para dispersiones diluidas de esferas uniformes. Después, Bruggeman extendió el modelo de Maxwell a sistemas con dispersiones aleatorias de partículas con un rango de tamaño extendido. Torquato [22] desarrolló una metodología para caracterizar microestructuras así como la teoría fundamental para determinar los CET. También se han realizado estudios para reducir el tiempo de cómputo del modelo de Torquato. Los esfuerzos para determinar los CET de conducción eléctrica de la capa catalítica han sido mayormente estudios numéricos. Barbosa et. al. [5] utilizó reconstrucciones estocásticas para estimar la conductividad eléctrica de la capa catalítica; examinaron el efecto de la fracción del ionómero y la porosidad de la capa catalítica en la conductividad. Ellos concluyeron que, si la porosidad se mantiene constante y la fracción del ionómero incrementa, la conductividad eléctrica decrece. Esto debido al decremento del número de partículas de carbón. Lange et. al. [23] investigó el efecto de la fracción volumétrica del carbón. Ellos determinaron que cuando la fracción del carbón incrementa, también incrementa la conductividad eléctrica. La tabla 1 muestra una recopilación de estudios realizados los últimos diez años referentes a CET en los medios poroso de las PEMFC, por lo que podemos ver que es un tema que se ha mantenido activo en los últimos años en el estudio de las PEMFC.

**Tabla 1.** Literatura científica reciente de coeficientes efectivos de transporte.

<b>Año</b>	<b>Título</b>	<b>Autor(es)</b>	<b>Descripción</b>
2008	Stochastic algorithm for simulating gas transport coefficients [24].	V. Ya. Rudyak.	Para responder la limitante de la dinámica molecular al modelar la trayectoria de las fases de los sistemas moleculares, se desarrolla un algoritmo estocástico para simular los coeficientes de transporte de un gas rarificado. Dicho algoritmo se basa directamente del método de Montecarlo.
2008	Analysis of transport phenomena within PEM Fuel Cells – An analytical solution [25].	E. Khakpour & K. Vafai.	La necesidad de una solución analítica completa que represente los fenómenos de transporte de la celda de combustible, a la vez que incorpore el transporte difusivo y el convectivo tanto en dirección normal como axial, llevó a los autores a utilizar el método de las expansiones asintóticas en conjunto con la transformada de Laplace para determinar los fenómenos de transporte acoplados dentro de los canales de suministro y las estructuras porosas.

- 2008 Analytic determination of the effective thermal conductivity of PEM fuel cell gas diffusion layers [26]. E. Sadeghi, M. Bahrami & N. Djilali. La naturaleza porosa de la microestructura de la capa difusora de gas hace necesario definir una conductividad térmica efectiva, un parámetro importante para el análisis en el desempeño de las FC que es requerido en los modelos computacionales. Para esto, se propone un modelo analítico que reproduce los efectos de varios parámetros geométricos y operacionales en la conductividad térmica efectiva.
- 2008 Three-dimensional numerical study on cell performance and transport phenomena of PEM fuel cells with conventional flow fields [27]. J. Huan Jang et. al. Se desarrolla un modelo numérico tridimensional basado en el método de los volúmenes finitos para describir el desempeño y los fenómenos de transporte en las PEMFC con canales convencionales de flujo. Se concluye que, para los canales de flujo convencionales, el desempeño puede ser mejorado incrementando número de esquinas, la longitud de los canales de flujo, así como disminuyendo su número. El desempeño de la celda es mejor con canal de flujo tipo serpentin, seguido por los de tipo Z y luego los de flujo paralelo.
- 2009 Transport mechanisms and performance simulations of a PEM fuel cell with interdigitated flow field [28]. L. Yu et. al. Se estudia numéricamente una PEMFC con canal de flujo interdigitado para simular los fenómenos de transporte en el ánodo y cátodo de la celda. El modelo matemático se discretiza utilizando el método de los volúmenes finitos. Se analiza el desempeño de la celda de combustible bajo diferentes parámetros como diferentes oxidantes, espesores de la PEM y velocidad de entrada del gas.
- 2009 Water transport through a PEM fuel cell: A one-dimensional model with heat transfer effects [29]. D.S. Falcão et. al. Para asegurar un óptimo desempeño de una celda de combustible, es necesario un adecuado manejo del agua. Se desarrolla un modelo en Matlab y Excel que predice la temperatura y su distribución a lo largo de la celda y el contenido de agua en la membrana. El modelo predice la influencia de la densidad de corriente y la humedad relativa en el coeficiente de transporte de agua.

- 2010 Effective transport coefficients in PEM fuel cell catalyst and gas diffusion layers: Beyond Bruggeman approximation [30]. P. Das, X. Li & Z. Liu Se propone un conjunto de ecuaciones matemáticas para determinar las propiedades efectivas de transporte en las capas catalíticas y capas difusoras de gas en una PEMFC derivadas del modelo de Hashin. Las propiedades efectivas de transporte analizadas son: conductividad efectiva protónica, conductividad efectiva electrónica y difusividad del oxígeno.
- 2010 Effect of primary parameters on the performance of PEM fuel cell [31]. M. Tohidi Se investigan los efectos de varios parámetros como la fracción molar del nitrógeno, humedad relativa, temperatura, presión, espesor de la membrana, relación de flujo estequiométrico del ánodo y cátodo, y la distribución de oxígeno en la capa catalítica del cátodo, bajo una metodología basada en un modelo de mínimos cuadrados-máquina de vector soporte.
- 2011 Measurement of effective gas diffusion coefficients of catalyst layers of PEM fuel cells with a Loschmidt diffusion cell [32]. J. Shen et. al. Se utiliza una celda Loschmidt para medir el coeficiente de difusión de gas efectivo de gas seco en la capa catalítica del cátodo de una celda de combustible a 25 °C y 1 atm. Se desarrolla un método experimental para determinar el coeficiente.
- 2011 Stochastic reconstruction and a scaling method to determine effective transport coefficients of a proton exchange membrane fuel cell catalyst layer [5]. R. Barbosa et. al. Se desarrolla una técnica de reconstrucción estocástica para determinar la conductividad electrónica y iónica de la capa catalítica. Las estructuras generadas son caracterizadas por la función de correlación de dos puntos y la distribución de tamaño de poro. El enfoque de escalamiento reduce significativamente el requerimiento de *hardware* computacional.
- 2012 Estimating the thermal conductivity and diffusion coefficient of the microporous layer of polymer electrolyte membrane fuel cells [33]. N. Zamel, J. Becker & A. Wiegmann. Se utiliza un modelo estocástico para generar una reconstrucción tridimensional de la capa microporosa de una FC para investigar el efecto de distribución de poro en las propiedades de transporte, principalmente el coeficiente de difusión y la conductividad térmica.
- 2012 Using electrical analogy to describe mass and charge transport in PEM fuel cell [34]. P. Noiying et. al. Se desarrolla una analogía eléctrica mediante una representación matemática unidimensional para describir el transporte de gas en las capas difusoras de gas y la distribución de agua en la membrana, lo que permite que sea implementado

en un *software* de simulación de circuitos eléctricos.

- 2012 Determination of effective transport properties in a PEMFC catalyst layer using different reconstruction algorithms [35]. K. Lange, P. Sui & N. Djilali. Se comparan los resultados de diferentes algoritmos de reconstrucción utilizados que son utilizados para la simulación de capas catalíticas. Se comparan parámetros de transporte y desempeño. Las ecuaciones gobernantes son discretizadas utilizando el método de volúmenes finitos.
- 2012 Numerical estimation of the effective electrical conductivity in carbon paper diffusion media [36]. N. Zamel, X. Li & J. Shen. Se utiliza una reconstrucción tridimensional de la capa difusora de gas para estimar numéricamente la conductividad eléctrica. Un dominio computacional cúbico, sobre el cual se encuentra la conductividad eléctrica, se utiliza para el presente estudio. Para garantizar la independencia de la solución del tamaño del volumen, se generan 7 volúmenes que varían de 100 x 100 x 100  $\mu\text{m}$  a 400 x 400 x 400  $\mu\text{m}$  con un intervalo de 50  $\mu\text{m}$  para cada valor de porosidad.
- 2015 Agglomerate modeling of cathode catalyst layer of PEM fuel cell by the lattice Boltzmann method [37]. G.R. Molaeimanesh & M.H. Akbari. Se desarrolla un modelo aglomerado basado en el método de enrejado de Boltzmann del cátodo de una PEMFC. En el modelo propuesto se tienen en cuenta varios procesos como la disolución del oxígeno en la interfaz de la película electrodo-poro.
- 2015 Micro-porous layer stochastic reconstruction and transport parameter determination [38]. M. Hannach et. al. Se presenta el desarrollo de un modelo estocástico tridimensional para reconstruir la estructura de la capa microporosa (MPL). El modelo requiere tres parámetros físicos de entrada: la porosidad, el diámetro de las partículas de carbono y la carga de PTFE. Las propiedades efectivas de transporte de la MPL son calculadas en base al dominio reconstruido usando un modelo escala-poro originalmente desarrollado para capa catalíticas. El modelo escala-poro usa un método de volumen finito paralizado. Las propiedades son determinadas en las tres principales direcciones de la estructura, para resolver: difusividad de oxígeno y agua, conductividad térmica y conductividad eléctrica.

- |      |   |                    |  |
|------|---|--------------------|--|
| 2016 | Multiscale relationship of electronic and ionic conduction efficiency in a PEMFC catalyst layer [15].   | R. Barbosa et. al. | Se presenta un método de escalamiento analítico para determinar la eficiencia de conducción iónica y electrónica en la capa catalítica de una PEMFC definida por subestructuras internas a tres niveles de escalamiento. El método de volúmenes finitos es aplicado para resolver la ecuación de continuidad en el mallado generado. Las eficiencias de conducción iónica y electrónica son determinadas resolviendo la ecuación de transporte directamente en el mallado tridimensional generado en las tres escalas. |
| 2018 | Effects of gas diffusion layer deformation on the transport phenomena and performance of PEM fuel cells with interdigitated flow fields [39]. | S. Li & B. Sundén. | Un modelo tridimensional basado en el método de los volúmenes finitos es desarrollado y aplicado para investigar el efecto de la deformidad de las capas difusoras de gas en los fenómenos de transporte de una celda de combustible con canales de flujos interdigitados.   |
| 2018 | Effects of agglomerate model parameters on transport characterization and performance of PEM fuel cells [40].                                 | S. Li et. al.      | Se desarrolla un modelo tridimensional, de dos fases de flujo y de aglomerado no isotérmico basado en el método de volumen finito y se aplica para investigar los efectos de los parámetros del modelo de aglomerado. Los resultados numéricos son comparados con datos experimentales reportados en la literatura.  |
- 

## **Simulación y Técnicas Numéricas.**

De manera general, simulación se refiere a la aproximación en el comportamiento de un sistema o proceso, basado en un modelo numérico, el cual es la aproximación matemática a un fenómeno físico. Por lo general, el modelo numérico de la simulación suele resolverse por medio de computadoras. Las técnicas numéricas más utilizadas en la ingeniería son los métodos de elemento, volumen y diferencias finitos [17].

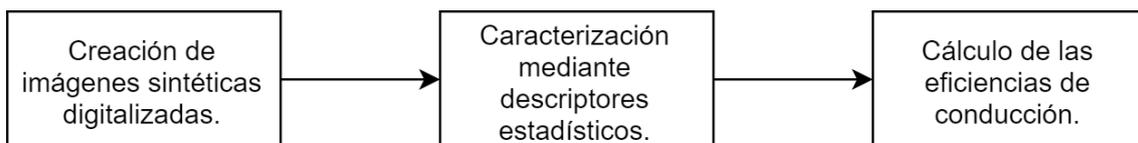
Las ventajas de la simulación computacional incluyen el ahorro de tiempo y dinero en la generación de información útil además de proporcionar control del ambiente de experimentación. Entre las desventajas se encuentran la limitada capacidad de cálculo de las computadoras por lo que los modelos suelen ser una versión simplificada del fenómeno estudiado.

En esta tesis, se utiliza la técnica de volúmenes de control finitos (VCF)[41] implementado en [17] en lenguaje C para determinar las eficiencias de conducción.

## Capítulo 2

# Metodología

Este capítulo presenta la metodología utilizada para alcanzar los objetivos de esta tesis. La figura 7 muestra el panorama general de la metodología realizada. En el primer bloque, (de izquierda a derecha) se crean las imágenes sintéticas digitalizadas bidimensionales a partir de descriptores matemáticos. El segundo paso es caracterizar estadísticamente las imágenes generadas utilizando las funciones de correlación. Finalmente se determinan las eficiencias de conducción de las imágenes generadas.



**Figura 7.** Metodología general empleada.

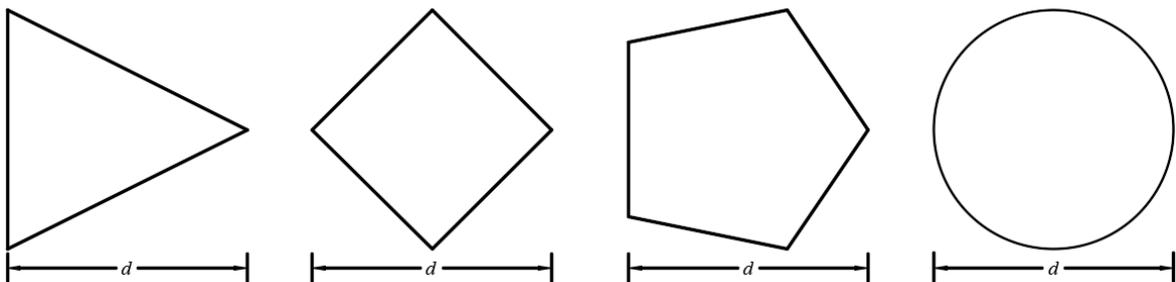
---

## Creación de imágenes sintéticas digitalizadas.

Para crear una imagen sintética bifásica el programa lleva a cabo la serie de pasos descritos a continuación. Estos son implementados en Matlab R2015a.

1. En esta primera parte se definen los parámetros iniciales necesarios para generar la imagen sintética de dos fases. Primero, se debe definir el tamaño de la matriz que será la imagen sintética. El tamaño se define como  $n \times n$  donde  $n$  es el número de píxeles por renglón y columna, por lo que las imágenes son cuadradas. Esta matriz es guardada en una variable llamada *AuxiliaryMatrix*. A los píxeles negros les corresponde el valor de cero y a los píxeles blancos el valor de uno. Después se solicita al usuario el tipo de figura generadora a utilizar y la fracción superficial de la imagen. La fracción superficial es el porcentaje de “unos” en la matriz respecto a los ceros. La matriz creada en este punto está inicializada en ceros. Para visualizar una matriz en una imagen se utiliza la función de Matlab **imshow**.

2. Las imágenes sintéticas para esta tesis se crean a partir círculos y polígonos de tres, cuatro y cinco lados, llamadas figuras generadoras, las cuales deben tener un tamaño previamente definido. Para esto, se define otra matriz de menor tamaño que contendrá las figuras generadoras. El tamaño de esta matriz está en función de la distancia entre la base izquierda y el vértice de la derecha para los polígonos y del diámetro para los círculos, como se muestra en la figura 8. La longitud  $d$  indica el tamaño de la segunda matriz, la cual también es cuadrada. Cabe mencionar que el número de  $d$  se refiere al número de píxeles, por lo que  $d$  debe ser un número entero positivo. Ambas distancias son solicitadas al usuario por el programa. Antes de “rellenar” la matriz con la figura deseada es inicializa con ceros.



**Figura 8.** Figuras generadoras.

Para determinar la ubicación de los puntos que conforman los polígonos se necesita calcular los ángulos que le corresponden a cada vértice. Se utiliza la ecuación 16

$$\theta(e) = e \cdot \frac{360^\circ}{L} \quad (16)$$

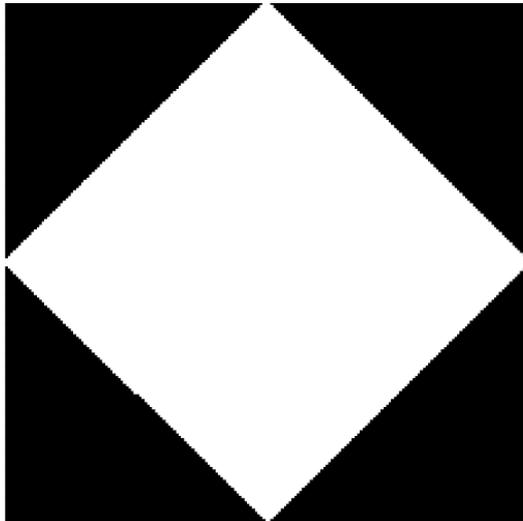
Donde,

$\theta$  = ángulo de la posición del vértice respecto al centro.

$L$  = número de lados del polígono.

$e$  = número vértice.

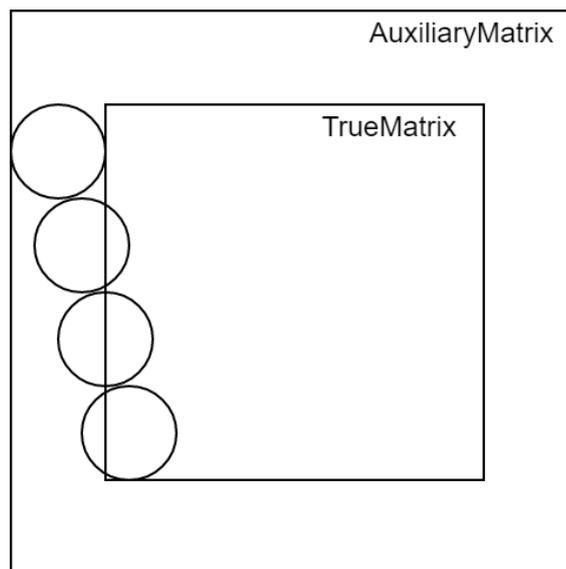
En el caso de los círculos se utiliza la ecuación de la circunferencia. Ambas ecuaciones son mapeadas en la matriz de tal modo que la matriz ahora contiene “unos” que forman la figura deseada como se muestra en la figura 9, en la cual la matriz obtenida es para el caso de 4 lados donde el color negro representa los ceros y el color blanco representa los unos.



**Figura 9.** Figura generadora en formato de imagen.

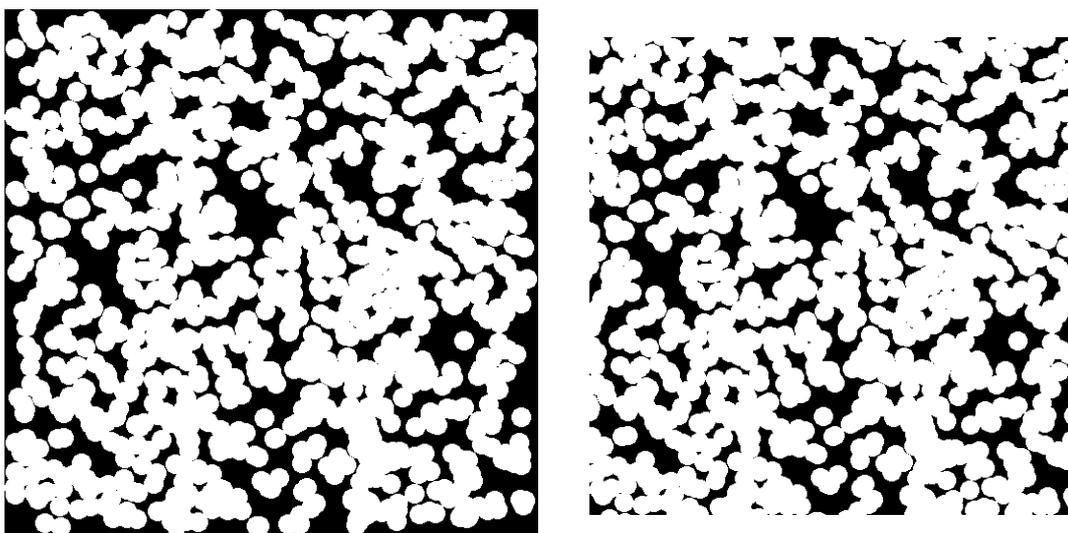
3. La matriz recién creada será “lanzada” repetitivamente a una ubicación aleatoria dentro de la matriz creada en el paso 1. Debido a que este lanzamiento es aleatorio, se genera una morfología estocástica. Cada vez que la figura es lanzada se calcula el valor de la fracción superficial hasta que la fracción superficial sea igual a la introducida por el usuario. Para lograrlo, se escoge un punto aleatorio (coordenada) dentro de la matriz en el cual será colocado el punto superior izquierdo de la matriz con la figura generadora, de tal forma que el resto de la matriz sea colocada en consecuencia. Este proceso se repite hasta que la fracción superficial de la figura sintética  $\Phi_i$ , sea igual a la fracción superficial

$\Phi_u$ , definida en el paso 1 por el usuario. Por la manera en que está diseñado el algoritmo, es necesario aplicar un “recorte” a la imagen resultante debido a que al no hacerlo queda una especie de marco el cual no es deseado. La imagen resultante del recorte tendrá la resolución establecida por el usuario. A la segunda matriz más pequeña se le ha asignado el nombre de *TrueMatrix*. La primera matriz es más grande por el tamaño de una figura generadora completa hacia los cuatro puntos cardinales, como se muestra en la figura 10.



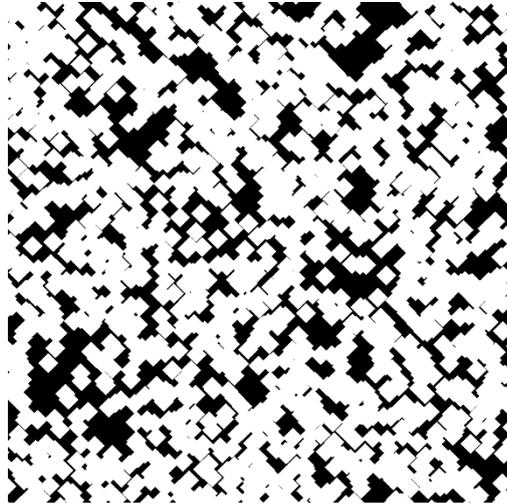
**Figura 10.** Ilustración del recorte a la primera matriz.

La figura 11 muestra la comparación entre la imagen de la matriz original y la de la recortada.



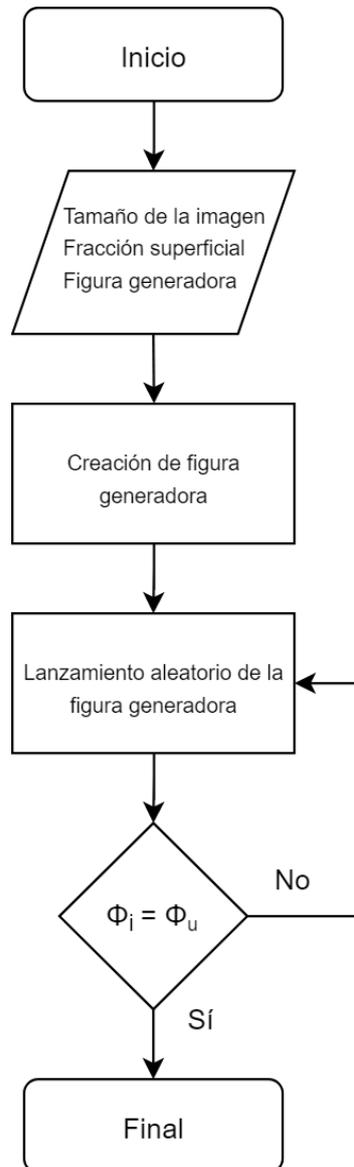
**Figura 11.** Comparación entre *AuxiliaryMatrix* (izquierda) y *TrueMatrix* (derecha).

A manera de ejemplo, se establece el tamaño de la imagen como 1000 x 1000, con fracción superficial de 0.7 y se elige el polígono de 4 lados (con  $d = 20$  píxeles) como figura generadora, el algoritmo crea la figura 12. Cada vez que el algoritmo sea utilizado crea imágenes aleatorias por lo que la distribución de las fases no se repite.



**Figura 12.** Imagen sintética creada a partir de polígono de 4 lados.

La figura 13 muestra el diagrama de bloques del algoritmo para la creación de las imágenes de los pasos 1, 2 y 3. Las imágenes creadas se guardan en formato PNG a la resolución establecida por el usuario. La implementación del algoritmo en Matlab se encuentra en el apéndice 1 para imágenes a partir de polígonos y en el 2 a partir de círculos.



**Figura 13.** Diagrama de flujo del proceso para generar imagen.

## **Caracterización mediante descriptores estadísticos.**

En esta sección se describe la implementación del algoritmo de los descriptores estadísticos FS2, FLP y FTP en Matlab.

### **Implementación de función de correlación de dos puntos (FS2).**

Para aplicar la FS2 se requiere realizar la siguiente serie de pasos, los cuales se realizan para los unos y los ceros, es decir para ambas fases.

1. Según el tamaño de la matriz de la imagen, se declara un arreglo de  $2 \times n$ , para guardar los resultados de la FS2. La primera columna del nuevo arreglo contendrá el número de iteración,  $n_i - 1$ . La segunda columna contendrá los promedios de aplicar FS2 en todos los elementos de la matriz. A cada fila le corresponde un tamaño de  $r$ .

2. Sobre la matriz de la imagen, se busca la fase a estudiar. Para esto se utilizan dos ciclos *for* anidados, para recorrer la matriz por filas y renglones. Los elementos de la matriz son comparados con la fase a estudiar primero sobre sí mismos, con  $r = 0$ , en las dirección vertical y horizontal. Cuando se cumple la función para cada  $r$ , se suma 1. Cuando se termina el recorrido de la matriz se promedia la suma resultante, el cual es el resultado de FS2 y se guarda en el arreglo definido en el paso 1. Se realiza lo mismo  $r = 1$  (con el vecino inmediato),  $r = 2$ , hasta  $r = n - 1$ . En la FS2 solo se comparan los extremos de los elementos.

3. Al final se obtiene una gráfica del arreglo del paso 1, la cual será la FS2 para esa imagen.

En el apéndice 3 se muestra el código Matlab para la FS2.

### **Implementación de función de correlación de camino lineal (FLP).**

Para aplicar la FLP se realizan la siguiente serie de pasos, los cuales son muy similares a FLP.

1. De nuevo se declara un arreglo de  $2 \times n$ , pero esta vez para guardar los resultados de la FLP.

2. Se realiza el mismo procedimiento que en el paso 2 de FS2 solo que esta vez se debe de examinar todo el recorrido entre puntos y no solo los extremos. Cuando todo el camino corresponda a la fase examinada se suma uno a una variable auxiliar inicializada en cero, que va contando los casos en que se cumpla la FLP y al final se promedia la suma.

3. Al final se obtiene una gráfica del arreglo del paso 1, la cual será la FLP para esa imagen.

En el apéndice 4 se muestra el código en Matlab para la FLP.

### Implementación de función de correlación de tamaño de poro (FSP).

Para implementar la FPS se inicializa un arreglo, que al igual que en las funciones anteriores, servirá guardar los resultados de la función. Sin embargo, en lugar de examinar elemento por elemento, esta función buscara los elementos de la matriz que pertenezcan a una misma fase y que estén dentro de un círculo. El tamaño del círculo inicia en con  $r = 0$  y el tamaño final puede ser establecido por el usuario, como se muestra en la figura 14. En este trabajo se utiliza hasta el tamaño de  $r = 20$ .

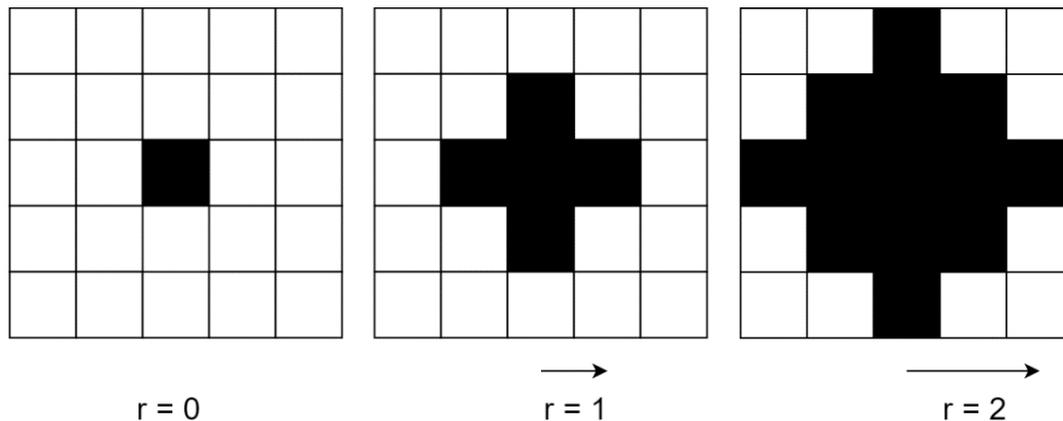


Figura 14. Círculo con diferentes radios de la función tamaño de poro.

Las tres funciones de correlación, en su primera iteración con  $r = 0$  deben arrojar como resultado la fracción superficial de la imagen.

En este trabajo se utiliza la función FTP implementada en [42] en lenguaje C#.

### Cálculo de las eficiencias de conducción.

Para el cálculo de las eficiencias de conducción se requiere convertir *TrueMatrix* (la imagen sintética) de Matlab en un archivo de texto con extensión .txt. Para esto se utiliza la función interna de Matlab *dlmwrite*. Cada línea debe corresponder a la posición del eje  $x$ , y cada columna a la posición del eje  $y$ . El programa importará la matriz del directorio donde se encuentre, la cual debe ser cuadrada y binaria. El código resuelve el transporte de carga para la fase blanca y negra. Al finalizar el programa devuelve un archivo EFF\_RESUME.txt el cual contiene las eficiencias de conducción para la fase blanca y negra. Cabe mencionar que las eficiencias de conducción son determinados para el sentido de sur a norte.

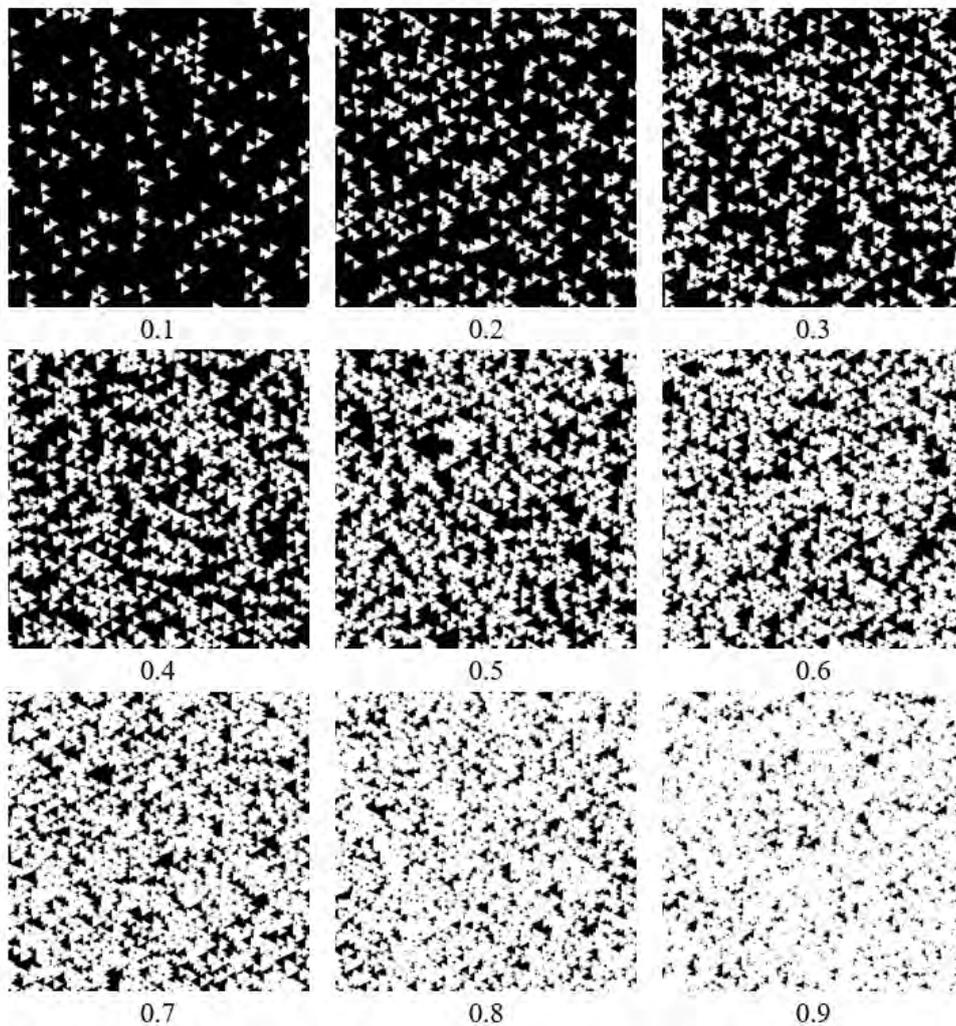
## Capítulo 3

# Resultados.

Este capítulo muestra los resultados de los experimentos realizados acompañados con comentarios para su interpretación. Para una mejor visualización de los resultados estos son presentados en forma de gráficas. Finalmente, se presenta la conclusión general del trabajo de tesis. El equipo utilizado en la experimentación es una laptop Dell Latitude E5450 con procesador Intel Core i7-5600U @2.60 Hz (4 CPUs) y 8 GB de RAM. Tarjeta gráfica NVIDIA GeForce 840M.

---

Para la experimentación se generaron un total de 360 imágenes: 90 con polígonos de 3 lados, 90 para 4 lados, 90 para 5 lados y 90 para círculos. Se varió la fracción superficial ( $\Phi$ ) de 0.1 a 0.9 con pasos de 0.1. A cada fracción superficial le corresponden 10 imágenes. El tamaño de cada una de las imágenes es 1000 x 1000 píxeles. Para todos los polígonos  $d = 20$  y el radio de los círculos es 10. Como se ha mencionado en el capítulo anterior, la fracción superficial se refiere a la fase blanca. Para ilustrar de manera general las imágenes que el algoritmo crea a partir de determinada fracción superficial con imágenes de polígonos (de tres, cuatro, cinco lados y círculos) más pequeñas del mismo tamaño (polígonos generadores); se toma como ejemplo el caso para el polígono de 3 lados el cual se muestra en la figura 15 (las imágenes son parte de las utilizadas en la experimentación).



**Figura 15.** Imágenes sintéticas aleatorias generadas a partir de polígonos regulares de 3 lados con variación superficial de 0.1 a 0.9.

Se observa que variando la fracción superficial obtenemos imágenes con morfologías variadas, a partir de la misma figura generadora.

En la práctica, materiales como la capa catalítica de las PEMFC, suelen ser analizados mediante imágenes SEM a escala microestructural. Para la simplificación de los modelos implementados, estas imágenes suelen ser binarizadas en dos fases como se muestra en la figura 16. Se observa una morfología desordenada que en el caso de las PEMFC repercute en el desempeño de esta: a cada morfología le corresponde un coeficiente efectivo de transporte. Por tal motivo, en esta tesis se generan directamente imágenes binarizadas.

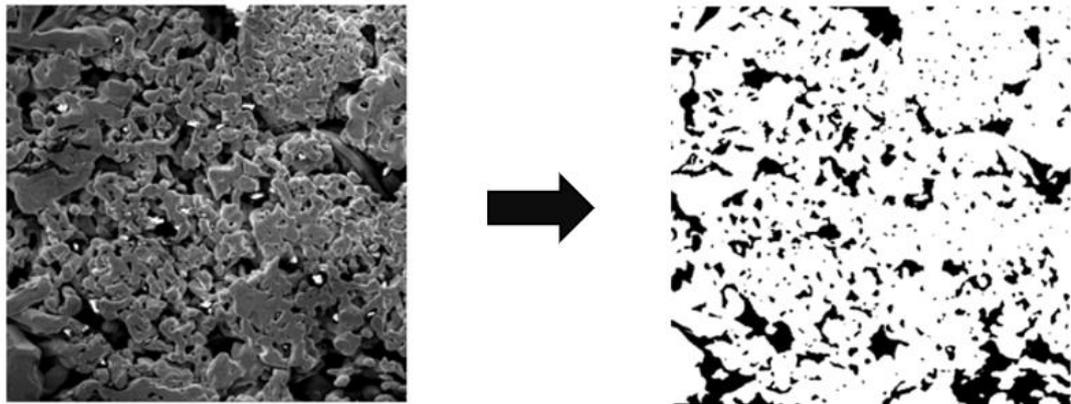


Figura 16. Imagen SEM binarizada [43].

### Funciones de correlación (FS2, FLP y FTP).

Para todas las muestras, se utilizaron las FS2, FLP y FTP, para caracterizar estadísticamente todas las imágenes generadas. A manera de ejemplo, se toman las 10 imágenes generadas para la fracción superficial de  $\Phi = 0.5$  con el polígono de tres lados, de la figura 17.

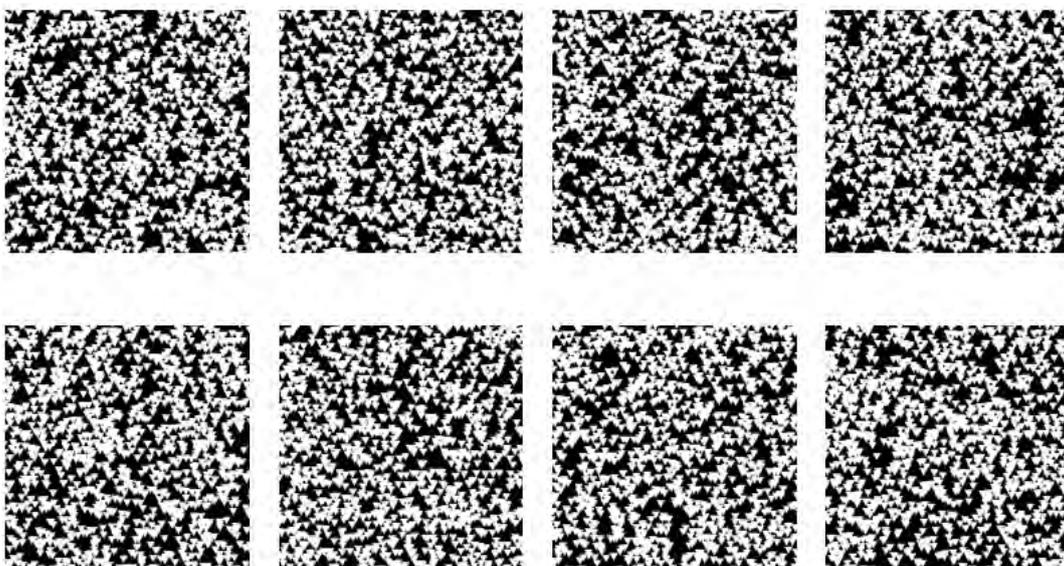
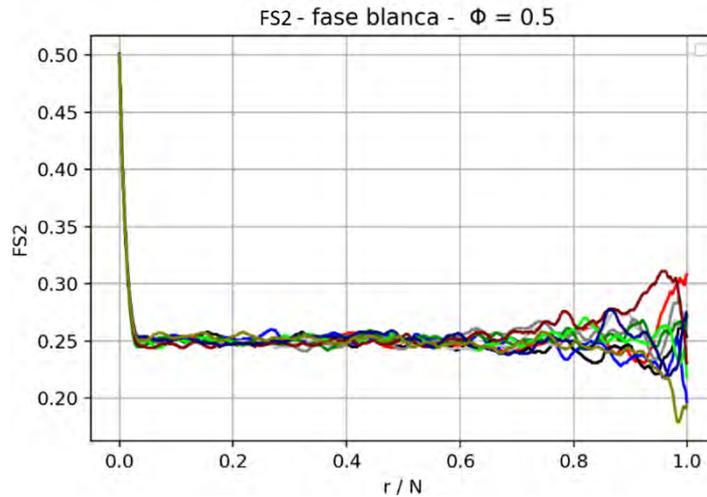


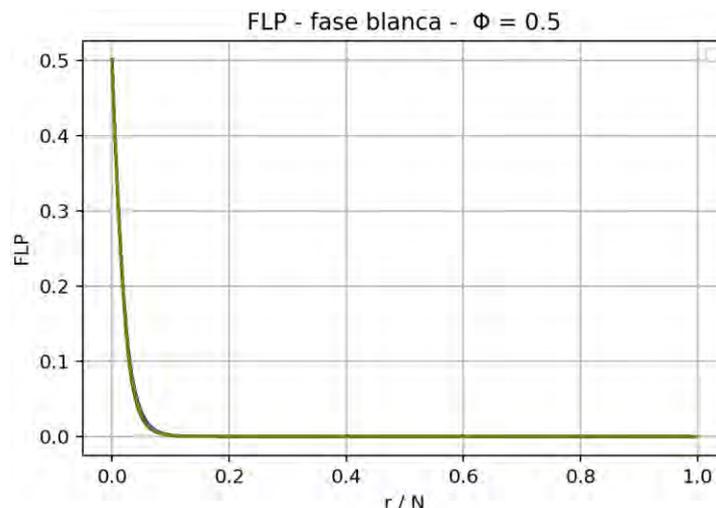
Figura 17. Polígonos de tres lados con fracción superficial ( $\Phi$ ) = 0.5

Se observa que, a pesar de tener la misma fracción superficial, la distribución de las fases es distinta. Las figuras 18, 19 y 20 muestran el resultado de aplicar las funciones de correlación (a la fase blanca) a las 10 imágenes. Las líneas coloreadas representan las funciones de correlación para cada imagen. Todas las funciones de correlación presentadas a partir de ahora tienen al eje  $x$  como la distancia adimensional  $r/N$ , donde  $r$  es la distancia de la función de correlación y  $N$  es la dimensión del dominio de cómputo. Todas las funciones de correlación, en  $r/N = 0$ , indica la fracción superficial de la imagen.



**Figura 18.** FS2 fracción superficial ( $\Phi$ ) 0.5

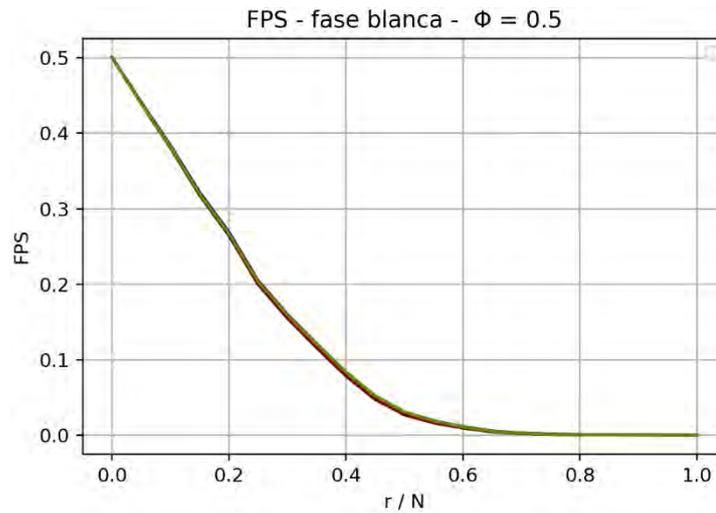
En la función de correlación de dos puntos, vemos que la función se estabiliza al cuadrado de la fracción superficial (0.25 en este caso) desde 0 hasta 0.7. A partir de 0.7 la función tiene un comportamiento oscilatorio incrementando y decrementando el valor de la FS2.



**Figura 19.** FLP fracción superficial ( $\Phi$ ) 0.5

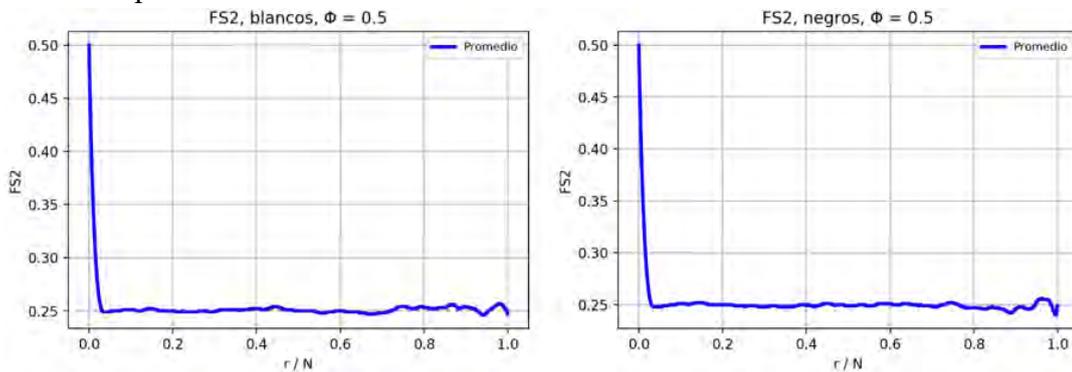
Se observa que el comportamiento de todas las FLP es muy similar; a diferencia de la FS2, donde se puede distinguir claramente cada gráfica, en este caso parece que solo hubiera una sola función de correlación cuando están las 10 gráficas. Se observa que la

función cae abruptamente a cero, lo que indica una baja conectividad consecutiva de la fase blanca.



**Figura 20.** FPS fracción superficial ( $\Phi$ ) 0.5

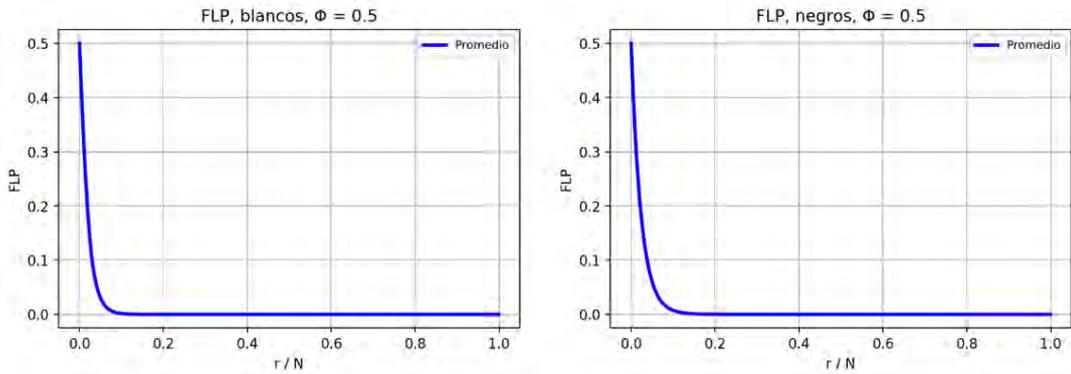
La FTP indica que es probable encontrar agrupaciones con radios pequeños. Al igual que la función FLP, la función cae a cero, pero a un número de iteraciones mayor. En la figura 21 se muestran los promedios de las 10 imágenes para cada una de las funciones de correlación para ambas fases.



**Figura 21.** Promedio de diez imágenes de 3 lados para  $\Phi = 0.5$  (FS2)

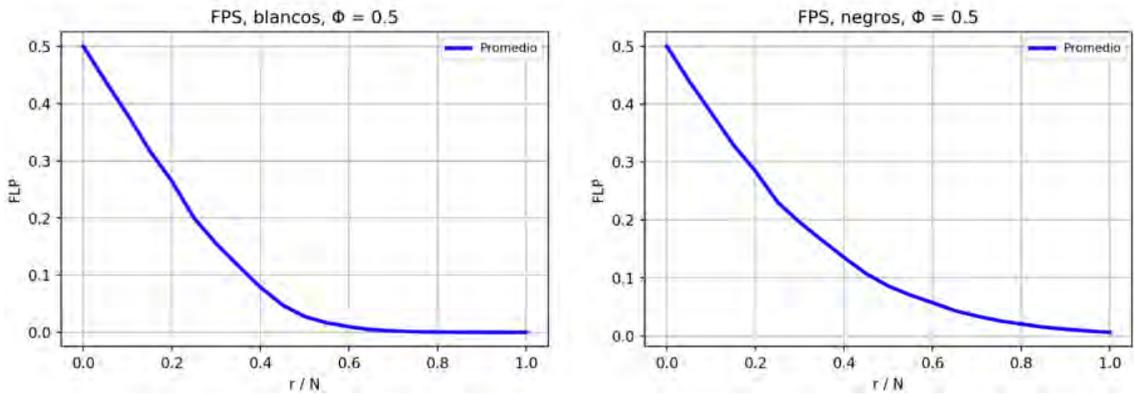
La función de correlación de dos puntos para ambas fases se estabiliza al cuadrado de la fracción superficial. Al ser los promedios de las diez imágenes de la fracción superficial 0.5 para 3 lados, la gráfica es “más suave” respecto a las gráficas individuales de FS2.

En la figura 22 se muestra la función FLP para ambas fases, para  $\Phi = 0.5$ . El promedio cae a cero; la figura es prácticamente la misma que la presentada en la figura 19 para la fase blanca. Las dos fases caen a cero en  $r/N = 0.1$ .



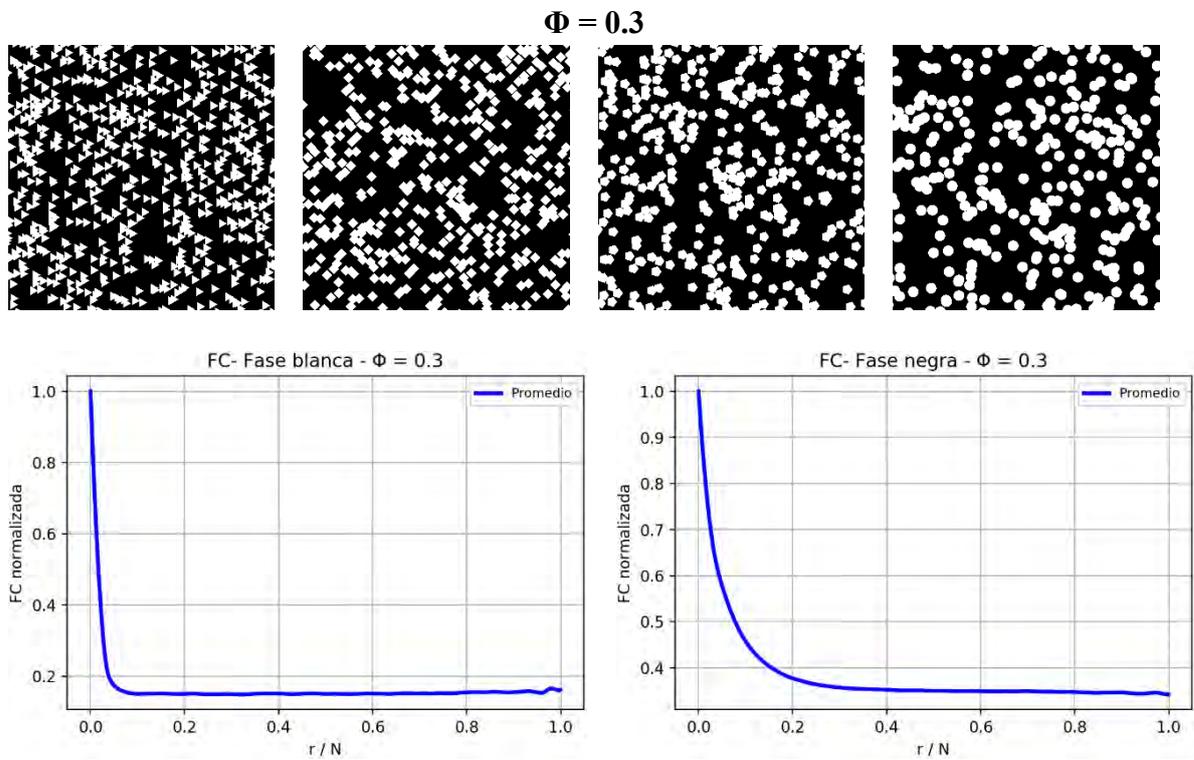
**Figura 22.** Promedio de diez imágenes de 3 lados para  $\Phi = 0.5$  (FLP)

En la figura 23 se muestra el resultado de promediar 10 imágenes de 3 lados con  $\Phi = 0.5$  la función tamaño de poro. Para la fase blanca, el promedio es muy similar a la presentada a la figura 20. Se observa que la fase blanca cae más rápido a cero que la fase negra, pese a tener la misma fracción superficial.

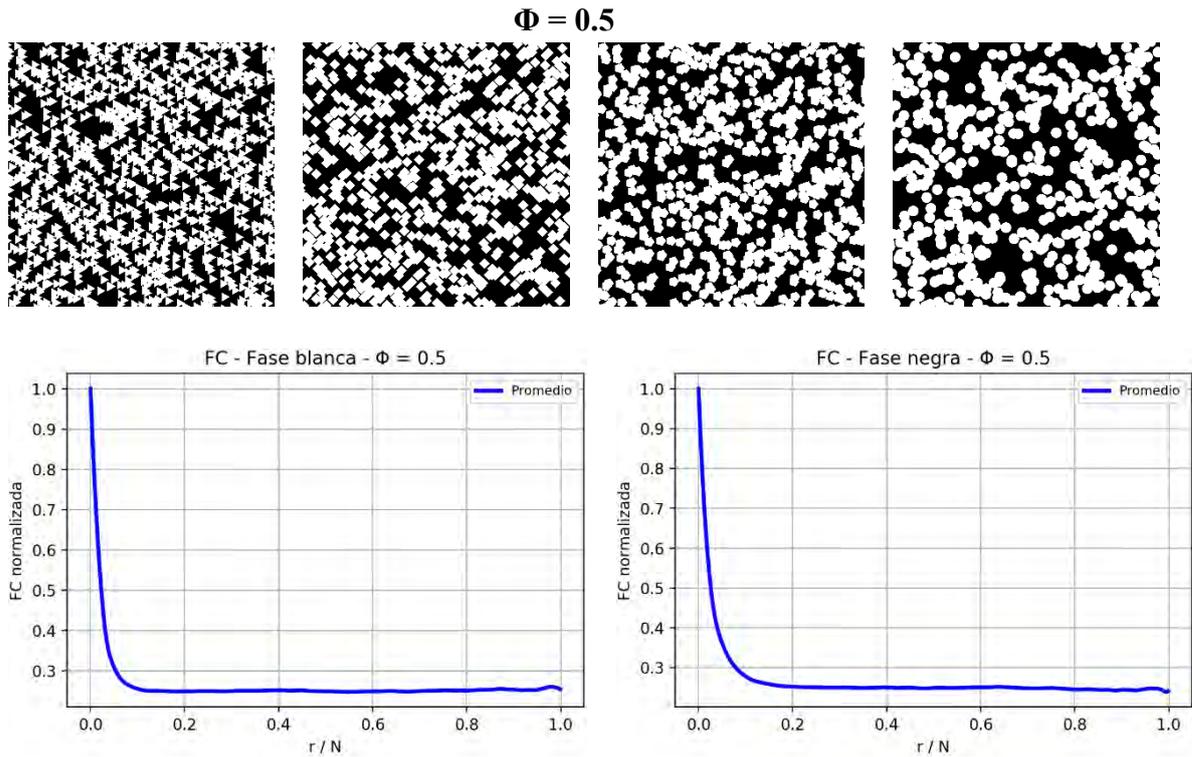


**Figura 23.** Promedio de diez imágenes de 3 lados para  $\Phi = 0.5$  (FTP)

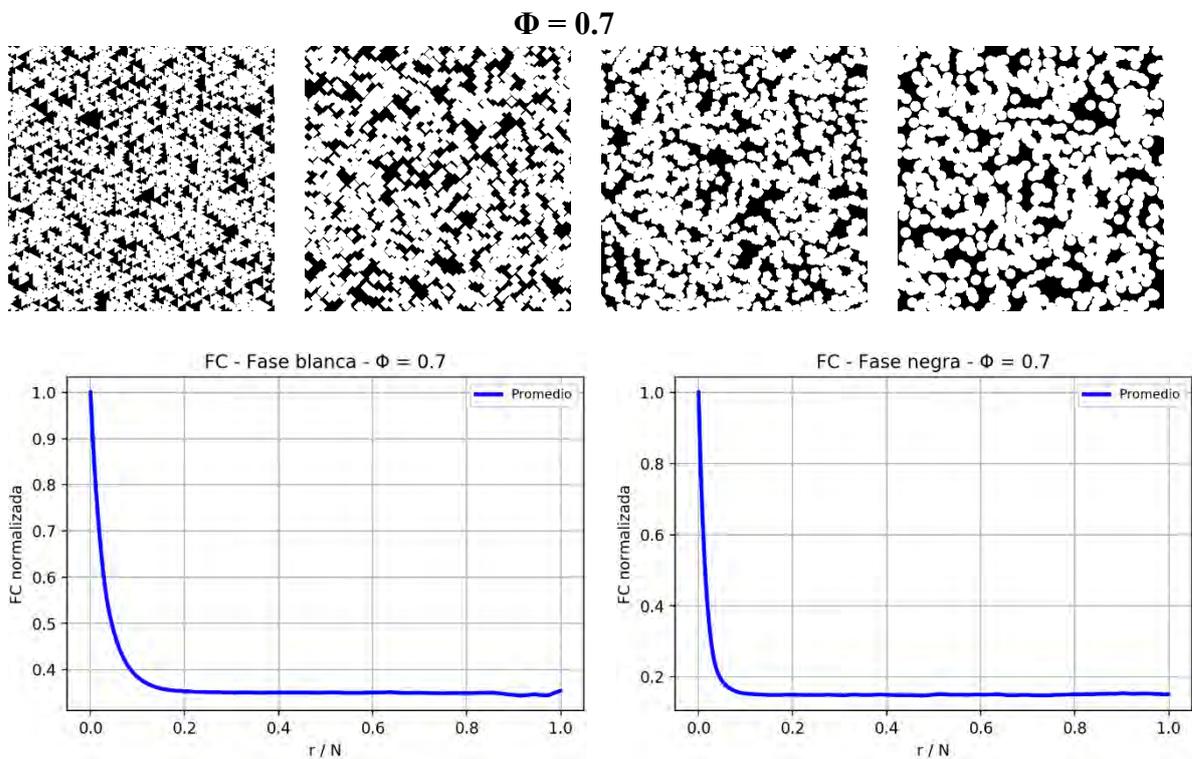
Por su similitud morfológica con las imágenes SEM de la capa catalítica de una PEMFC, se presentan las fracciones superficiales 0.5 y 0.7 como objeto de estudio. Se agrega la fracción 0.3 para extender el análisis. Se tomaron los promedios de las funciones de correlación FS2 y FLP de las 10 imágenes de cada polígono generador y se han promediado para las fracciones superficiales señaladas. Además, se ha normalizado el eje vertical para obtener valores de 0 a 1, esto con la finalidad de obtener resultados homogenizados. El resultado es una gráfica (función de correlación normalizada, FCN) para cada fracción y las dos fases. Para una mejor visualización de los datos, se presentan las FCN (en ambos ejes) para  $\Phi = 0.3, 0.5$  y  $0.7$  en las figuras 24, 25 y 26, respectivamente. En las imágenes observamos ciertas agrupaciones de figuras generadoras, esto es coherente con las funciones de correlación que nos indican que es más probable encontrar fases juntas que separadas.



**Figura 24.** Funciones de correlación normalizadas para cada fase para  $\Phi = 0.3$ .



**Figura 25.** Función de correlación normalizada para cada fase para  $\Phi = 0.5$ .



**Figura 26.** Función de correlación normalizada para cada fase para  $\Phi = 0.7$ .

Al normalizar las gráficas de las FC se obtienen gráficas muy similares entre sí, independientemente de la fracción superficial. Esto indica que las funciones de

correlación tienen un comportamiento similar en las morfologías estocásticas independientemente de la fracción superficial que tenga la imagen digital analizada.

En la figura 27 se presenta el resumen de todas las FCN para todas las figuras generadoras, para  $\Phi = 0.3, 0.5$  y  $0.7$ . El eje horizontal corresponde a la variación de los radios y el horizontal al resultado normalizado de las funciones; se observa la manera en que las funciones de correlación se compensan a determinadas fracciones. Las FCN de las fracciones 0.3 y 0.7 están sobrepuestas con las fases invertidas. A pesar de que en la fracción 0.3 la morfología es más “tosca” debido a que se visualizan claramente los polígonos, las FCN se comportan de manera similar a los de la fracción 0.7, la cual tiene una morfología más compleja. La fracción 0.5 se sobrepone sobre sí misma, por lo que los resultados son similares para ambas fases.

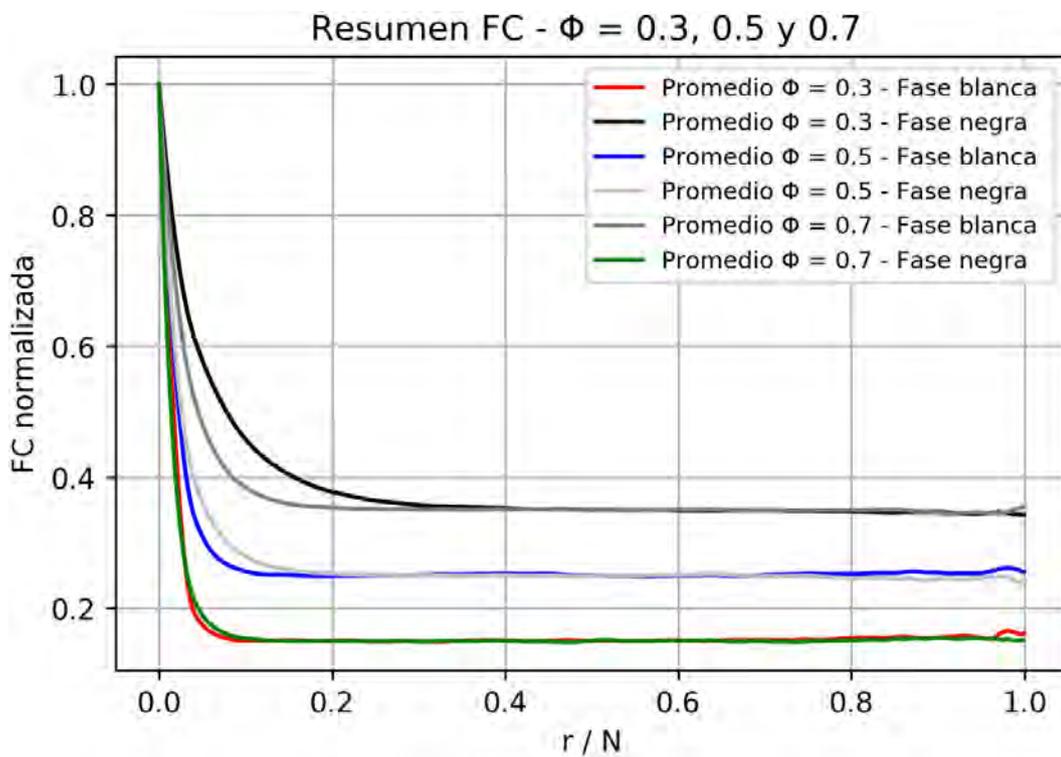


Figura 27. Resumen de FC.

## Eficiencias de conducción.

Se determinaron las eficiencias de conducción para todas las muestras (imágenes sintéticas) realizadas en esta tesis. El resumen general para cada fase se muestra en la figura 28, la cual nos indica que cuando hay más material de determinada fase, entonces conducirá más en esa fase. Entre las fracciones 0.3 y 0.7 se tiene un importante descenso en las eficiencias de conducción, mientras que en los extremos incrementa drásticamente, sobre todo la fase negra. El descenso se debe a que no se ha utilizado un método para “filtrar” las muestras que evalúe la conducción de sur a norte, como por ejemplo percolación. Entre  $\Phi = 0.3$  y  $\Phi = 0.7$  se tienen agrupaciones de las figuras generadoras que no necesariamente conducen entre sí y al mismo tiempo “cortan” la conductividad de la fase negra. En los extremos, se observa que 5 lados tienen la mayor conductividad tanto para la fase blanca como la fase negra, mientras que 3 lados tienen la menor conductividad para la fase negra y los círculos para la fase blanca.

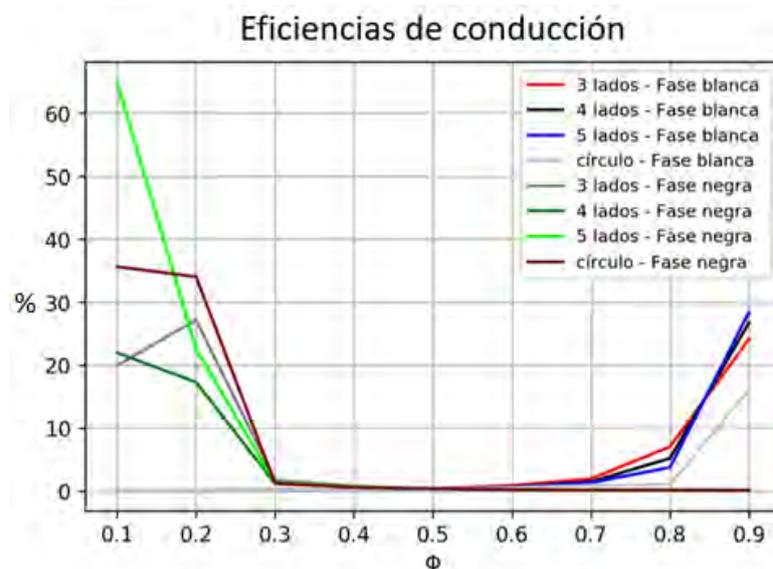
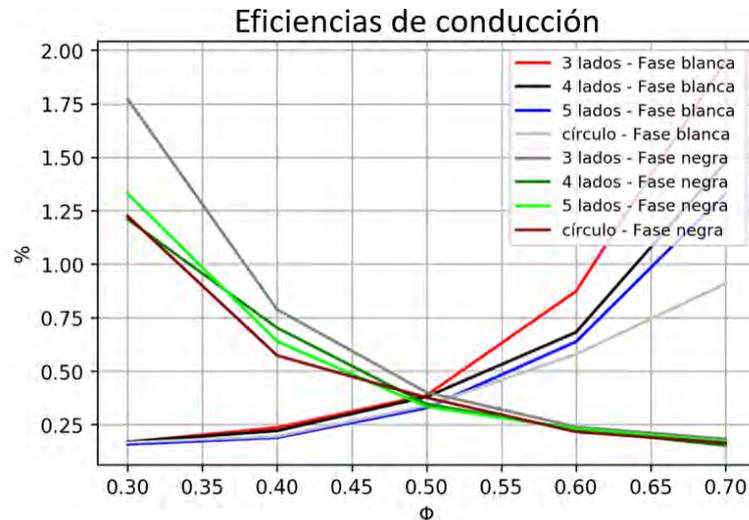


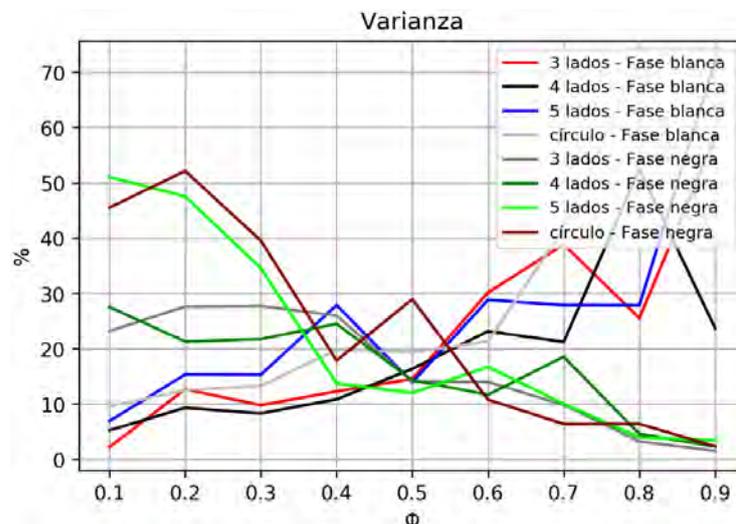
Figura 28. Eficiencias de conducción entre  $\Phi = 0.1$  y  $\Phi = 0.9$ .

Si bien, las eficiencias de conducción obtenidas entre el intervalo  $\Phi = 0.3$  y  $\Phi = 0.7$  son muy bajas, sí se pueden observar tendencias, como se observa en la figura 29. De manera general, se observa que cuando hay más conducción en una fase en la otra decrementa. Por otro lado, los polígonos de 3 lados tienen la conductividad más alta para ambas fases y la conductividad más baja la tienen los círculos también para ambas fases. En la fracción 0.5 la conductividad es la misma para las dos fases.



**Figura 29.** Eficiencias de conducción entre  $\Phi = 0.3$  y  $\Phi = 0.7$ .

La varianza de la eficiencia de conducción es significativa en los extremos, como se muestra en la figura 30, lo que nos dice que se obtuvieron datos dispersos además de que cada curva tiende a ir a la baja cuando su fase correspondiente disminuye. A pesar de que las imágenes no variaban estadísticamente significativamente entre sí, vemos que sus eficiencias de conducción sí varían. Lo anterior puede ser debido a la manera de determinar las eficiencias de conducción (de sur a norte) y que, como se ha comentado con anterioridad, no se ha asegurado de antemano la conductividad de las fases; implementar un tipo de filtrado puede contribuir a la homogenización de los datos y por lo tanto, la varianza puede ser menor.



**Figura 30.** Varianza de las eficiencias de conducción.

# Conclusiones

En esta tesis de licenciatura se ha creado una herramienta computacional para generar microestructuras sintéticas en base a descriptores matemáticos específicos con variación de fracción superficial, a las cuales se les aplicó las funciones de correlación de dos puntos, camino lineal y tamaño de poro para describirlas estadísticamente. Además, se han determinado el CET de eficiencia de conducción por su relevancia en el desempeño de la capa catalítica de una celda de combustible tipo PEM.

De los resultados, vemos que las figuras generadas sí corresponden a la morfología de materiales estocásticos, ya que las funciones de correlación utilizadas han mostrado las tendencias reportadas en la literatura: En todas las funciones de correlación cuando  $r/N = 0$ , se obtiene la fracción superficial de la imagen. En el caso de FS2, a medida que  $r$  incrementa, la función se estabiliza al cuadrado de la fracción superficial. En el caso de FLP y FPS, la función cae a cero. El tiempo de cómputo para crear las imágenes es veloz, ya que al algoritmo le toma aproximadamente 30 segundos crear una imagen sintética de 1000 x 1000 pixeles. Para las FS2 el tiempo aproximado es de 8 minutos, FLP 30 minutos y la función tamaño de poro 5 minutos (los tiempos son para cada figura). Para el cálculo de las eficiencias de conducción toma alrededor de 1 hora.

Las eficiencias de conducción arrojados por el algoritmo sugieren que se debe buscar un método para filtrar las imágenes obtenidas por el algoritmo para homogenizar los datos, toda vez que se obtuvo una varianza significativa entre los resultados, además que se obtuvieron eficiencias muy bajas entre  $\Phi = 0.3$  y  $\Phi = 0.7$ . Sin embargo, sí se pudo observar una tendencia, según la cual, cuando en una fase hay mayor conducción, hay un decremento en la otra (la fase con más material tiene más conducción). Esto es relevante en el caso de las celdas de combustible ya que se debe tener entonces más cantidad de fase conductora en la capa catalítica, para obtener mejor eficiencia de conducción. Además, de las figuras generadoras vemos que la que tiene mejor conducción es la del polígono con cinco lados para ambas fases entre  $\Phi = 0.1$  y  $\Phi = 0.3$  y entre  $\Phi = 0.7$  y  $\Phi = 0.9$ . La conducción más baja la obtuvo el círculo para ambas fases entre  $\Phi = 0.1$  y  $\Phi = 0.3$  y entre  $\Phi = 0.7$  y  $\Phi = 0.9$ . Dentro el intervalo demarcado entre  $\Phi = 0.3$  y  $\Phi = 0.7$  la conducción más alta la tiene los polígonos de tres lados y la más baja los círculos.

## Trabajos a futuro.

De la presente tesis se pueden tomar los resultados para reconstruirlos estocásticamente mediante la técnica conocida como recocido simulado (*Simulated Annealing*), utilizando los resultados de las funciones de correlación. Además, al presente algoritmo se puede incorporar la variación a el ángulo en que la figura generadora es lanzada, así como su tamaño y el tipo (e.g. polígonos de  $n$  lados, variación aleatoria de ángulos internos, tamaño de vértices distintos). El objetivo inmediato a seguir después de este trabajo de tesis es implementar un filtrado de las muestras sintéticas; dicho filtrado debe asegurar la conductividad de una o las dos fases en la dirección que se evaluará el fenómeno estudiado.

También se deben explorar otras técnicas para crear microestructuras sintéticas, como los autómatas celulares, polígonos de Voronoi y de Thiessen.

# Bibliografía

- [1] G. Gahleitner, “Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 5, pp. 2039–2061, 2013.
- [2] M. D. Cabezas, A. E. Frak, A. Sanguinetti, J. I. Franco, and H. J. Fasoli, “Hydrogen energy vector: Demonstration pilot plant with minimal peripheral equipment,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 32, pp. 18165–18172, 2014.
- [3] J. Huang, Z. Li, and J. Zhang, “Review of characterization and modeling of polymer electrolyte fuel cell catalyst layer: The blessing and curse of ionomer,” *Front. Energy*, vol. 11, no. 3, pp. 334–364, 2017.
- [4] D. S. Falcão, P. J. Gomes, V. B. Oliveira, C. Pinho, and A. M. F. R. Pinto, “1D and 3D numerical simulations in PEM fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 19, pp. 12486–12498, 2011.
- [5] R. Barbosa, J. Andaverde, B. Escobar, and U. Cano, “Stochastic reconstruction and a scaling method to determine effective transport coefficients of a proton exchange membrane fuel cell catalyst layer,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 3, pp. 1248–1257, 2011.
- [6] S. Bilgen, “Structure and environmental impact of global energy consumption,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 890–902, 2014.
- [7] T. N. Veziroğlu and S. Şahin, “21st Century’s energy: Hydrogen energy system,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 49, no. 7, pp. 1820–1831, 2008.
- [8] G. Nicoletti, N. Arcuri, G. Nicoletti, and R. Bruno, “A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 89, pp. 205–213, Jan. 2015.
- [9] P. Nema, S. Nema, and P. Roy, “An overview of global climate changing in current scenario and mitigation action,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 4, pp. 2329–2336, 2012.
- [10] M. Balat, “Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 15, pp. 4013–4029, 2008.
- [11] IEA, “Key World Energy Statistics 2016, International Energy Agency, Paris,” *Int. Energy Agency, Paris*, pp. 1–77, 2016.
- [12] C. Becker, *Sustainability ethics and sustainability research [electronic resource]*. Springer, 2012.
- [13] F. Orecchini, “The era of energy vectors,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 14, pp. 1951–1954, 2006.
- [14] O. Z. Sharaf and M. F. Orhan, “An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, pp. 810–853, Apr. 2014.
- [15] R. Barbosa, B. Escobar, U. Cano, J. Ortegón, and V. M. Sanchez, “Multiscale relationship of electronic and ionic conduction efficiency in a PEMFC catalyst layer,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 42, pp. 19399–19407, 2016.
- [16] J. Zhang, *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications*. 2008.
- [17] R. Barbosa, “Estudio teórico-experimental de la capa catalítica y su influencia en

- los fenómenos de transporte en una PEMFC,” Universidad Nacional Autónoma de México, 2012.
- [18] S. Kamarajugadda and S. Mazumder, “Numerical investigation of the effect of cathode catalyst layer structure and composition on polymer electrolyte membrane fuel cell performance,” *J. Power Sources*, vol. 183, no. 2, pp. 629–642, 2008.
- [19] F. C. Cetinbas *et al.*, “Hybrid approach combining multiple characterization techniques and simulations for microstructural analysis of proton exchange membrane fuel cell electrodes,” *J. Power Sources*, vol. 344, pp. 62–73, 2017.
- [20] S. Torquato, “Theory of Random Heterogeneous Materials,” *Handb. Mater. Model.*, pp. 1333–1357, 2007.
- [21] S. Torquato, *Random Heterogeneous Materials*. New York: Springer, 2002.
- [22] S. Torquato, “Statistical Description of Microstructures,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 32, no. 1, pp. 77–111, 2002.
- [23] K. J. Lange, P. C. Sui, and N. Djilali, “Pore scale modeling of a proton exchange membrane fuel cell catalyst layer: Effects of water vapor and temperature,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 6, pp. 3195–3203, 2011.
- [24] V. Y. Rudyak and E. V. Lezhnev, “Stochastic algorithm for simulating gas transport coefficients,” *J. Comput. Phys.*, vol. 355, pp. 95–103, 2018.
- [25] M. Khakpour and K. Vafai, “Analysis of transport phenomena within PEM fuel cells - An analytical solution,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 51, no. 15–16, pp. 3712–3723, 2008.
- [26] E. Sadeghi, M. Bahrami, and N. Djilali, “Analytic determination of the effective thermal conductivity of PEM fuel cell gas diffusion layers,” *J. Power Sources*, vol. 179, no. 1, pp. 200–208, 2008.
- [27] J. H. Jang, W. M. Yan, H. Y. Li, and W. C. Tsai, “Three-dimensional numerical study on cell performance and transport phenomena of PEM fuel cells with conventional flow fields,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 1, pp. 156–164, 2008.
- [28] L. jun Yu, G. po Ren, M. jun Qin, and X. min Jiang, “Transport mechanisms and performance simulations of a PEM fuel cell with interdigitated flow field,” *Renew. Energy*, vol. 34, no. 3, pp. 530–543, 2009.
- [29] D. S. Falcão, V. B. Oliveira, C. M. Rangel, C. Pinho, and A. M. F. R. Pinto, “Water transport through a PEM fuel cell: A one-dimensional model with heat transfer effects,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, no. 9, pp. 2216–2225, 2009.
- [30] P. K. Das, X. Li, and Z. S. Liu, “Effective transport coefficients in PEM fuel cell catalyst and gas diffusion layers: Beyond Bruggeman approximation,” *Appl. Energy*, vol. 87, no. 9, pp. 2785–2796, 2010.
- [31] M. Tohidi, S. H. Mansouri, and H. Amiri, “Effect of primary parameters on the performance of PEM fuel cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 9338–9348, 2010.
- [32] J. Shen *et al.*, “Measurement of effective gas diffusion coefficients of catalyst layers of PEM fuel cells with a Loschmidt diffusion cell,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 2, pp. 674–678, 2011.
- [33] N. Zamel, J. Becker, and A. Wiegmann, “Estimating the thermal conductivity and diffusion coefficient of the microporous layer of polymer electrolyte membrane fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 207, pp. 70–80, 2012.
- [34] P. Noiying, M. Hinaje, P. Thounthong, S. Raël, and B. Davat, “Using electrical analogy to describe mass and charge transport in PEM fuel cell,” *Renew. Energy*, vol. 44, pp. 128–140, 2012.
- [35] K. J. Lange, P. C. Sui, and N. Djilali, “Determination of effective transport

- properties in a PEMFC catalyst layer using different reconstruction algorithms,” *J. Power Sources*, vol. 208, pp. 354–365, 2012.
- [36] N. Zamel, X. Li, and J. Shen, “Numerical estimation of the effective electrical conductivity in carbon paper diffusion media,” *Appl. Energy*, vol. 93, pp. 39–44, 2012.
- [37] G. R. Molaeimanesh and M. H. Akbari, “Agglomerate modeling of cathode catalyst layer of a PEM fuel cell by the lattice boltzmann method,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 15, pp. 5169–5185, 2015.
- [38] M. El Hannach, R. Singh, N. Djilali, and E. Kjeang, “Micro-porous layer stochastic reconstruction and transport parameter determination,” *J. Power Sources*, vol. 282, pp. 58–64, 2015.
- [39] S. Li and B. Sundén, “Effects of gas diffusion layer deformation on the transport phenomena and performance of PEM fuel cells with interdigitated flow fields,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 33, pp. 16279–16292, 2018.
- [40] S. Li, J. Yuan, G. Xie, and B. Sundén, “Effects of agglomerate model parameters on transport characterization and performance of PEM fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 17, pp. 8451–8463, 2018.
- [41] M. W. Versteeg H.K., *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method Approach*. U.K.: Longman Scientific & Technical, 1995.
- [42] A. Ríos, “Reconstrucción de materiales estocásticos para aplicaciones de energía,” Universidad de Quintana Roo, 2019.
- [43] R. Ledesma-Alonso, R. Barbosa, and J. Ortégón, “Effect of the image resolution on the statistical descriptors of heterogeneous media,” *Phys. Rev. E*, vol. 97, no. 2, 2018.

## Apéndice 1. Generador de imágenes sintéticas a partir de círculos.

```
% Programa que crea círculos aleatoriamente dentro de una
matriz, ImagesCircles.
% Al tratarse de "operaciones" con pixeles, el programa trabaja
con círculos de diametro igual a un número entero.
% Programa creado por Roger Enrique Pool Canul.
clc;
clear;
close all;
rng('shuffle')
% Parámetros de entrada
% circles = input('Cantidad de círculos : ');
fraction = input('Introduzca la fracción superficial: ');
resolution = input('Introduzca el valor de la resolución: ');
circlesRadius = 10;
width = resolution + 4 * circlesRadius;
height = resolution + 4 * circlesRadius;
circlesValue = 1; % 1 para círculos blancos, 0 para círculos
negros; valores entre 0 y 1 para escala de grises

%Crear figura generadora: Círculo

singleCircleImage = zeros(2*circlesRadius, 2*circlesRadius);
[x, y] = meshgrid(1:circlesRadius*2, 1:circlesRadius*2);
singleCircleImage((x - circlesRadius - 0.5).^2 + (y -
circlesRadius - 0.5).^2 <= circlesRadius.^2) = circlesValue;
imshow(singleCircleImage, []);
singleWidth = size(singleCircleImage, 1);
singleHeight = size(singleCircleImage, 1);
auxiliaryMatrix = zeros(height, width); % Se inicializa una
matriz (ceros) que contendrá los círculos (unos)

bigSquareArea = resolution * resolution;
circles = width * height;
circlesArea = 0;
trueMatrix = zeros(resolution, resolution);
% Se obtienen coordenadas random
rowX = width - 2 * circlesRadius;
columnY = height - 2 * circlesRadius;
coordinateX = rowX * rand(circles, 1);
coordinateY = columnY * rand(circles, 1);
% Se ubican los círculos uno por uno
for k = 1 : circles

    if (circlesArea / bigSquareArea < fraction);

        circlesArea = sum(trueMatrix(:));

        trueMatrix = auxiliaryMatrix(2*circlesRadius + 1 :
length(auxiliaryMatrix) - 2*circlesRadius , 2*circlesRadius + 1 :
length(auxiliaryMatrix) - 2*circlesRadius);

        % Lanza la figura generadora
x1 = int16(coordinateX(k));
```

```

y1 = int16(coordinateY(k));
x2 = int16(x1 + singleWidth - 1);
y2 = int16(y1 + singleHeight - 1);

if x1 == 0
    x1 = x1 + 1;
    x2 = x2 + 1;
end
if y1 == 0
    y1 = y1 + 1;
    y2 = y2 + 1;
end
% Añade el círculo en el espacio asignado de la matriz
auxiliaryMatrix(y1:y2, x1:x2) =
auxiliaryMatrix(y1:y2, x1:x2) + singleCircleImage;
trueMatrix ( trueMatrix > 1 ) = circlesValue; %
Convierte los números mayores a uno en unos
end
end
imshow(trueMatrix)
bigSquareArea;
circlesArea;
trueFraction = circlesArea / bigSquareArea
invMatrixCircles = not(auxiliaryMatrix);
imwrite(auxiliaryMatrix, 'matrix_fr.png', 'mode', 'lossless')
imwrite(invMatrixCircles, 'invmatrix_fr.png', 'mode',
'lossless')
dlmwrite('original.txt', auxiliaryMatrix)
dlmwrite('invertido.txt', invMatrixCircles)

```

## Apéndice 2. Generador de imágenes sintéticas a partir de polígonos.

```
% Programa que crea polígonos aleatoriamente dentro de una
matriz, ImagesPolygons.
% Programa que creado por Roger Enrique Pool Canul.
clc;
clear all;
close all;
rng('shuffle');
% Parámetros de entrada
fraction = input('Introduzca la fracción superficial: ');
resolution = input('Introduzca el valor de la resolución: ');
centroidToVertexDistance = 10;
width = resolution + 4 * centroidToVertexDistance;
height = resolution + 4 * centroidToVertexDistance;
circlesValue = 1;
% SECCIÓN CREAR POLIGONO%
% numSides = randi([3 8], 1);
numSides = input('Introduzca el número de lados del polígono
[3 - 5]: ');
if length(centroidToVertexDistance) > 1
    minDistance = centroidToVertexDistance(1);
    maxDistance = centroidToVertexDistance(2);
else
    minDistance = centroidToVertexDistance;
    maxDistance = centroidToVertexDistance;
end
thisDistance = (maxDistance - minDistance) * rand(1) +
minDistance;
% Crea poligono alrededor del origen
for v = 1 : numSides
    angle = v * 360 / numSides;
    x(v) = thisDistance * cosd(angle);
    y(v) = thisDistance * sind(angle);
end
x = x + abs(min(x)) + 0.5;
y = y + abs(min(y)) + 0.5;
x(end+1) = x(1);
y(end+1) = y(1);

plot(x , y, 'b*-','LineWidth', 2);
grid on;
axis image;
binaryPolygon = poly2mask(x, y, floor(max(y)), floor(max(x)));

singleWidth = size(binaryPolygon, 1);
singleHeight = size(binaryPolygon, 2);

matrixPolygons = zeros(height, width);
bigSquareArea = resolution * resolution;

circles = width * height;

polygonsArea = 0;
false( 101, 1);
trueMatrix = zeros(resolution, resolution);
```

```

for k = 1 : circles

    if (polygonsArea / bigSquareArea < fraction);

        polygonsArea = sum(trueMatrix(:));
        trueMatrix
matrixPolygons(2*centroidToVertexDistance + 1 :
length(matrixPolygons) - 2*centroidToVertexDistance ,
2*centroidToVertexDistance + 1 : length(matrixPolygons) -
2*centroidToVertexDistance);

        rowX = width - 2 * centroidToVertexDistance + 1;
        columnY = height - 2 * centroidToVertexDistance + 1;
        coordinateX = rowX * rand(circles, 1);
        coordinateY = columnY * rand(circles, 1);

        % Encuentra las coordenadas
        x1 = int16(coordinateX(k));
        y1 = int16(coordinateY(k));
        x2 = int16(x1 + singleHeight-1);
        y2 = int16(y1 + singleWidth-1);

        if x1 == 0
            x1 = x1 + 1;
            x2 = x2 + 1;
        end
        if y1 == 0
            y1 = y1 + 1;
            y2 = y2 + 1;
        end
        matrixPolygons(y1:y2, x1:x2) = matrixPolygons(y1:y2,
x1:x2) + binaryPolygon;
        matrixPolygons ( matrixPolygons > 1 ) = circlesValue;
    end

end

end
imshow(trueMatrix)
bigSquareArea
polygonsArea
trueFraction = polygonsArea / bigSquareArea
invMatrixCircles = not(matrixPolygons);
imwrite(trueMatrix, 'polymatrix_fr.png', 'mode', 'lossless')
imwrite(invMatrixCircles, 'invmatrix_fr.png', 'mode',
'lossless')
dlmwrite('original.txt', matrixPolygons)
dlmwrite('invertido.txt', invMatrixCircles)

```

### Apéndice 3. Función de correlación de dos puntos.

```
% Función de correlación de dos puntos, FS2.
% Programa creado por Roger Enrique Pool Canul.
% FS2, blancos.

randomMatrix = int8(trueMatrix);
max_y = size(trueMatrix, 1);
max_x = size(trueMatrix, 2);
buscar = 1;

for R2 = 0 : max_x - 1
    counter1FS2 = zeros(max_x,max_y);
    counter2FS2 = zeros(max_x,max_y);
    I_i = 0;
    I_T = 0;
    for j = 1 : max_y
        for i = 1: max_x - R2
            I_T = I_T + 1;
            if randomMatrix(i, j) == buscar && randomMatrix(i
+ R2, j) == buscar
                I_i = I_i + 1;
                counter1FS2(i, j) = I_i;
            end
        end
    end
    smdosX = I_i / I_T;
    I_i = 0;
    I_T = 0;
    for i = 1 : max_y
        for j = 1: max_x - R2
            I_T = I_T + 1;
            if randomMatrix(i, j) == buscar &&
randomMatrix(i, j + R2) == buscar
                I_i = I_i + 1;
                counter2FS2(i, j) = I_i;
            end
        end
    end
    smdosY = I_i / I_T;
    SDOS = (smdosX + smdosY)/2;
    iterationFS2_ones(R2+1, global_iteration) = SDOS;
    R_N = R2*1.0/max_x;
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%FS2, negros.
buscar = 0;
I_i = 0;
I_T = 0;

counter1FS2 = zeros(max_x,max_y);
counter2FS2 = zeros(max_x,max_y);
for R2 = 0 : max_x - 1
    counter1FS2 = zeros(max_x,max_y);
    counter2FS2 = zeros(max_x,max_y);
    I_i = 0;
```

```

I_T = 0;
for j = 1 : max_y
    for i = 1: max_x - R2
        I_T = I_T + 1;
        if randomMatrix(i, j) == buscar && randomMatrix(i
+ R2, j) == buscar
            I_i = I_i + 1;
            counter1FS2(i, j) = I_i;
        end
    end
end
smdosX = I_i / I_T;
I_i = 0;
I_T = 0;
    for i = 1 : max_y
        for j = 1: max_x - R2
            I_T = I_T + 1;
            if randomMatrix(i, j) == buscar &&
randomMatrix(i, j + R2) == buscar
                I_i = I_i + 1;
                counter2FS2(i, j) = I_i;
            end
        end
    end
end
smdosY = I_i / I_T;
SDOS = (smdosX + smdosY)/2;
iterationFS2_zeros(R2+1, global_iteration) = SDOS;
R_N = R2*1.0/max_x;
end

```

## Apéndice 4. Función de correlación de camino lineal.

```
% Función de correlación de camino lineal, FLP.
% Programa creado por Roger Enrique Pool Canul.
% FS2, blancos.
matrixFLP = int8(trueMatrix);
max_y = size(trueMatrix, 1);
max_x = size(trueMatrix, 2);

buscar = 1;

%for R2 = 0 : max_x - 1
iterationFLP_ones = ones(max_x, 10);

    for R2 = 0: max_x - 1

        I_i = 0;
        I_T = 0;

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

                        I_i = I_i + 1;

                    end
                end
            end
        end
        smdosX = I_i / I_T;
        %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

        I_i = 0;
        I_T = 0;

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

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

                        I_i = I_i + 1;

                    end
                end
            end
        end

        smdosY = I_i / I_T;

        SDOS = (smdosX + smdosY)/2;
```

```

iterationFLP_ones(R2+1, global_iteration) = SDOS;

end
% FS2, negros.
    buscar = 0;
%for R2 = 0 : max_x - 1
iterationFLP_zeros = ones(max_x, 10);

    for R2 = 0: max_x - 1
        I_i = 0;
        I_T = 0;
            for j = 1 : max_y
                position = 0;
                for i = 1: max_x - R2
                    I_T = I_T + 1;
                    position = i + R2;
                    if matrixFLP(i, j) == buscar && matrixFLP(i,
j) == buscar && sum(matrixFLP(i:position,j)) == 0
                        I_i = I_i + 1;
                    end
                end
            end
        end
        smdosX = I_i / I_T;
        %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%5
        I_i = 0;
        I_T = 0;
            for i = 1 : max_y
                position = 0;
                for j = 1: max_x - R2
                    position = j + R2;
                    I_T = I_T + 1;
                    if matrixFLP(i, j) == buscar && matrixFLP(i,
j) == buscar && sum(matrixFLP(i, j:position )) == R2 + 1
                        I_i = I_i + 1;
                    end
                end
            end
        end
        smdosY = I_i / I_T;
        SDOS = (smdosX + smdosY)/2;
        iterationFLP_zeros(R2+1, global_iteration) = SDOS;
    end
end

```