



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**Simulación molecular de la doble capa eléctrica en
la interfase catódica Pt/O₂/H₂O para celdas de
combustible de Hidrógeno**

**Molecular simulation of the electrical double layer
at the Pt/O₂/H₂O cathodic interface for hydrogen
fuel cells**

Laura Elisa Núñez Toledo

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de minas, Departamento de procesos y energía

Medellín, Colombia

2020

Simulación molecular de la doble capa eléctrica en la interfase catódica Pt/O₂/H₂O para celdas de combustible de Hidrógeno

Laura Elisa Núñez Toledo

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Química

Director (a):

PhD. Rafael Ribadeneira

Línea de Investigación:

Simulación computacional multiescala
Atómica, molecular y macroscópica

Modelación, Optimización y
Simulación de Procesos
Fisicoquímicos

Grupo de Investigación:

KIMERA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de minas, Departamento de procesos y energía

Medellín, Colombia

*A mis padres y a todos los maestros que
he tenido a lo largo de mi vida*

Agradecimientos

Agradezco a Dios por permitirme llevar a cabo con gran éxito este trabajo investigativo, a mis padres Nidia y Enrique y a mi hermana Natalia, por su apoyo incondicional durante estos años de estudio.

A mi director de tesis Rafael Ribadeneira por proveerme de una excelente formación a lo largo de estos años, en el ámbito humano, profesional y científico, desde la teoría y la indagación, y ha direccionado este trabajo con un gran espíritu investigativo.

Al grupo de investigación KIMERA por apoyar el desarrollo teórico y divulgativo de este trabajo. A Sergio Castañeda Ramírez por el desarrollo del modelo multiescala, a Diana Orozco por sus aportes en la escritura del artículo producto de esta tesis y Alejandro Pérez por sus relevantes aportes y discusiones. A Santiago Velásquez por su apoyo en la presentación gráfica de este trabajo.

Al grupo de investigación GRIEQUI, y al profesor Carlos Sánchez por la formación experimental y espacios de discusión proveídos a lo largo de estos años.

A la Unidad de Cálculo Numérico Avanzado (UNICA) de la Facultad de Minas por facilitar los recursos computacionales para realizar esta tesis.

Resumen

Los requerimientos energéticos mundiales han aumentado la oferta de dispositivos para la generación de energía, entre ellos los basados en electroquímica. La economía emergente del hidrógeno posibilita su uso como combustible en celdas de combustible de hidrógeno (PEMFC) cuyo desarrollo tiene desafíos como la lenta velocidad de reacción de la reducción de oxígeno (ORR), que tiene lugar en la interfase del cátodo de platino.

El entendimiento de los fenómenos que ocurren en la doble capa eléctrica (DCE) del cátodo es fundamental para observar su efecto en el desempeño de la celda. Por esta razón en esta tesis se desarrolló un conjunto de simulaciones de dinámica molecular, para el sistema $Pt/O_2/H_2O$ con concentraciones molares de O_2 entre $X_{O_2}=0$ y $X_{O_2}=0.1273$, correspondientes a la operación de una PEMFC. Las simulaciones se realizaron para tres superficies expuestas del metal: $Pt(100)$, $Pt(110)$ y $Pt(111)$, de lo cual se hallaron tres tipos de perfiles: perfil de densidad de átomos, de carga eléctrica y de potencial eléctrico.

Con los perfiles se explicó la DCE donde se encontró un comportamiento oscilante de los perfiles debido al enfoque molecular de este trabajo y un efecto hasta 10 \AA desde la superficie del metal. La afinidad de las especies H_2O y O_2 es tal que existe una adsorción competitiva entre ellas, además, sin presencia de oxígeno la superficie de $Pt(111)$ mostró mayor interacción con el H_2O y en presencia de oxígeno, la superficie de $Pt(111)$, tiene preferencia por O_2 y la de $Pt(100)$ por H_2O .

Como aporte adicional de esta tesis, luego de caracterizar la doble capa eléctrica, se halló el sobrepotencial eléctrico η_f el cual afecta directamente a la cinética de la reacción catódica y por ende al comportamiento macroscópico de la celda, lo cual se comparó con resultados experimentales por medio de una simulación multiescala de la PEMFC, desarrollada anteriormente en el grupo de investigación KIMERA. Así, variando la corriente y el contenido de agua en el cátodo, se comprobó el efecto macroscópico de la doble capa eléctrica en la interfase $Pt/O_2/H_2O$ y se mejoró la exactitud del modelo para humedades relativas del cátodo superiores al 60%.

Palabras clave: Celda de combustible de hidrógeno, reacción de reducción de oxígeno, dinámica molecular, doble capa eléctrica, interfase, sobrepotencial, modelo multiescala.

Abstract

The worldwide energetic requirements have increased the offer of devices for energy generation, included those based on electrochemistry. The emerging hydrogen economy enables the use of hydrogen in fuel cells (PEMFC), which development has drawbacks as the slow reaction rate of the oxygen reduction reaction, that occurs at the platinum cathode interface.

The understanding of phenomena that occurs in electric double layer is fundamental to observe its effect in the macroscopic behavior of the cell. For this reason, in this thesis it was developed a set of molecular dynamics simulations for the $Pt/O_2/H_2O$ with molar concentrations between $X_{O_2}=0$ y $X_{O_2}=0.1273$, corresponding to the operation of a PEMFC. The simulations were developed for three exposed surfaces: $Pt(100)$, $Pt(110)$ y $Pt(111)$, in which were found three kinds of profiles: atoms density profiles, electric charge and electric potential profiles.

With the profiles, the DCE was explained, where an oscillating behavior of the profiles was found due to the molecular approach of this work and an effect up to 10 \AA from the metal surface. The affinity of the H_2O and O_2 species is such that there is a competitive adsorption between them, in addition, without the presence of oxygen the surface of Pt (111) showed greater interaction with the H_2O and in the presence of oxygen, the surface of Pt (100), has a preference for H_2O and that of Pt (111) for O_2 .

As an additional contribution to this thesis, after characterizing the electric double layer, the electric overpotential η_f was found, which directly affects the kinetics of the cathodic reaction and therefore the macroscopic behavior of the cell, which was corroborated with a multiscale simulation of the same. Thus, by varying the current and the water content in the cathode, the effect of the electric double layer on the $Pt/O_2/H_2O$ interface was verified, and the accuracy of the model was improved for relative humidity of the cathode higher than 60%.

Keywords: Hydrogen fuel cell, oxygen reduction reaction, molecular dynamics, electrical double layer, interface, overpotential, multiscale model.

Contenido

RESUMEN	V
INTRODUCCIÓN	9
1. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	12
2. OBJETIVOS	18
3. MARCO TEÓRICO	19
3.1. Dinámica molecular (DM)	19
3.2. El mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno.	20
4. ESTADO DEL ARTE	23
4.1. Doble capa eléctrica (DCE).....	23
4.2. Nuevos aportes a la teoría de la doble capa eléctrica	26
4.3. Doble capa eléctrica en las interfases Pt/H ₂ O y Pt/O ₂ /H ₂ O.....	27
4.4. Potencial superficial en interfases metal/solución	28
4.5. Modelos multiescala de PEMFC.....	29
5. METODOLOGÍA	32
5.1. Sistema de simulación y modelos.....	32
5.2. Selección del modelo del agua.....	32
5.3. Modelo para Pt.....	35
5.4. Modelo para O ₂	35
5.5. Concentración de O ₂ en la interface	36
5.6. Perfiles de densidad de carga.....	39
5.7. Perfiles de potencial eléctrico.....	39

5.8.	Estimación del sobrepotencial η_f	40
5.9.	Modelo multiescala de una pemfc.....	41
6.	RESULTADOS	43
6.1.	Perfiles a $X_{O_2} = 0$:.....	43
6.2.	Perfiles para $X_{O_2} = 0.0247$ a $X_{O_2} = 0.068$:.....	45
6.3.	Perfiles para $X_{O_2} = 0.0886$ a $X_{O_2} = 0.1273$	50
6.4.	Sobrepotenciales η_f	54
6.5.	Resultados del modelo multiescala	56
7.	CONCLUSIONES	59
8.	PUBLICACIONES	61
9.	BIBLIOGRAFÍA	62

Lista de Tablas

PÁG.

Tabla 1. Comparación entre celdas de combustible mas comunes [21–25].....	13
Tabla 2. Características y desafíos de una PEMFC de hidrógeno.	15
Tabla 3. Mecanismo de reacción disociativo de la ORR. Tomado de [13].....	21
Tabla 4. Modelos de la doble capa eléctrica y perfiles de potencial en las teorías de campo promedio.....	24
Tabla 5. Revisión del potencial superficial para la interfase agua líquido/vapor.	28
Tabla 6. Línea de tiempo para simulaciones de la DCE catódica en una PEMFC y simulaciones multiescala.	30
Tabla 7. Modelos de agua empleados en diferentes trabajos	33
Tabla 8. Constante dieléctrica del agua.....	34
Tabla 9. Parámetros de interacción del modelo TIP3P [106,112].....	34
Tabla 10. Cargas para el modelo TIP3P del agua [106,112].....	35
Tabla 11. Parámetros de interacción de Pt	35
Tabla 12. Parámetros de interacción de Pt y O ₂	36
Tabla 13. Parámetros de interacción para diferentes átomos del sistema	36
Tabla 14. Revisión de concentraciones de O ₂ en la interface catódica.....	37
Tabla 15. Concentraciones de O ₂ en la interfase	38
Tabla 16. Sobrepotenciales promedio calculados para cada concentración.....	54

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de una celda de combustible de hidrógeno (PEMFC)	9
Figura 2. Costo de los componentes de una celda de combustible de hidrógeno. Fuente: [27]	15
Figura 3. Mecanismo de reacción de ORR asociativo y disociativo, donde “*” denota a una especie adsorbida. Fuente: elaboración propia basado en [8].	21
Figura 4. DCE según el modelo de Helmholtz.....	24
Figura 5. DCE según el modelo de Gouy y Chapman.....	25
Figura 6. DCE según el modelo de Stern y Graham.....	25
Figura 7. DCE según el modelo de Bockris, Devantahan y Muller.	26
Figura 8. Perfil característico del agua en una superficie de Pt(100). Reproducida con autorización desde [65].	27
Figura 9. Configuración inicial del sistema.	32
Figura 10. Periodicidad n los ejes “x” e “y” de las superficies construidas.....	35
Figura 11. Representación de la molécula de oxígeno. Fuente: elaboración propia.	36
Figura 12. Metodología de simulación en Dinámica Molecular.	39
Figura 13. Ejemplo de perfil de potencial eléctrico en la interfase. Fuente: elaboración propia.....	40
Figura 14. Diagrama de celda de combustible.	41
Figura 15. Perfiles de densidad de a) H_W y b) O_W para la interfase Pt/ H_2O , para $X_{O_2} = 0$	43
Figura 16. a) Perfil de carga y b) perfil de potencial eléctrico para $X_{O_2} = 0$	44
Figura 17. Perfiles de densidad de H_w en a) Pt (100) y b) Pt (111), sin presencia de O_2 y con 70 moléculas de O_2	46
Figura 18. Perfiles de densidad de H_W y O_2 en la interfase Pt/ O_2 / H_2O con concentraciones intermedias de O_2 con 70, 140 y 210 moléculas de O_2	48
Figura 19. Perfiles de densidad de carga y potencial eléctrico de la interfase.....	50
Figura 20. Perfiles de densidad de H_W y O_2 en la interfase Pt/ O_2 / H_2O con altas concentraciones de O_2 con 280, 350 y 420 moléculas de O_2	52
Figura 21. Perfiles de densidad de carga y potencial eléctrico para la interfase Pt/ O_2 / H_2O con altas concentraciones de O_2 con 280, 350 y 420 moléculas de O_2	53

Figura 22. Sobrepotenciales calculados vs fracción molar de O ₂	55
Figura 23 . Resultados del modelo multiescala variando la humedad relativa del cátodo y la densidad de corriente.	56
Figura 24. Resultados del modelo multiescala variando la humedad relativa del cátodo con una densidad de corriente fija $i = 0.5 \text{ Acm}^2$	58

Símbolos y abreviaturas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
η_f	Sobrepotencial eléctrico	V	Ecuación (18)
T_{op}	Temperatura de operación de la celda	°C	---
$E_{a,i}$	Energía de activación	kcal/mol	---
F	Constante de Faraday	C/mol	---
α_i	Factor de asimetría	---	---
ϵ	Mínimo de energía entre dos átomos	kcal/mol	Ecuación (6)
σ	Máximo acercamiento entre dos átomos	Å	Ecuación (6)
r	Distancia entre dos átomos	Å	Ecuación (6)
ϵ_0	Permitividad del vacío	F/m	Ecuación (6)
q_i	Carga del átomo i	C	Ecuación (9)
X_{O_2}	Fracción molar de O_2	---	Ecuación (10)
$H_w(z)$	Densidad de átomos de hidrógeno del agua	Átomos/Å ³	---
$O_w(z)$	Densidad de átomos de oxígeno del agua	Átomos/Å ³	---
$\rho(z)$	Densidad de carga en z	C/Å ³	Ecuación (12)
$\Delta\phi(z)$	Diferencia de Potencial eléctrico en z	V	Ecuación (15)

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
β_{cell}	Coeficiente de arrastre electroosmótico global	---	Ecuación (19)
$N_w(j)$	Flux de agua en elemento horizontal de la celda	mol/cm^2	---

Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>PEMFC</i>	Celda de combustible de hidrógeno (inglés)
<i>DM</i>	Dinámica molecular
<i>DCE</i>	Doble capa eléctrica
<i>ORR</i>	Reacción de reducción de oxígeno (inglés)
<i>TC</i>	Transferencia de carga

Introducción

El panorama energético actual plantea la necesidad de usar energía alternativas en lugar de combustibles de origen fósil [1]. La electroquímica ha tenido un papel importante en proveer soluciones de energías alternativas, como la contenida en el hidrógeno, el cual se puede emplear como combustible en una celda de combustible poliméricas (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, PEMFC), un dispositivo que convierte la energía química contenida en el hidrógeno, en energía eléctrica. La eficiencia de una PEMFC está entre el 40% y el 60% [2–4], su temperatura de operación está entre 80° y 100° C y se considera una opción limpia, sin emisiones de CO_2 , para múltiples aplicaciones como automóviles híbridos, en barcos, aviones o en sistemas de generación autónomos o “off the grid” [5,6].

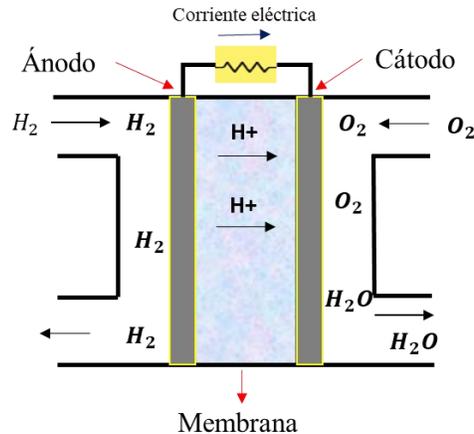
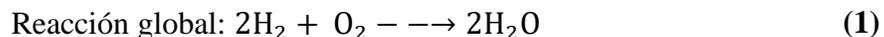
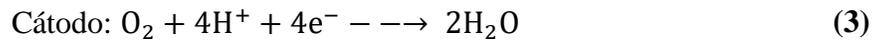


Figura 1. Esquema de una celda de combustible de hidrógeno (PEMFC)

La PEMFC mostrada en la Figura 1 se compone de un ensamble de dos electrodos con una membrana polimérica entre ellos. La función de los electrodos es llevar a cabo la reacción global (1), dividida en las reacciones (2) y (3) a su vez conducir la carga eléctrica, por su parte la membrana transporta iones entre los electrodos. En la reacción (2) una molécula de hidrógeno llega al ánodo para disociarse en iones H^+ y entregar un par de electrones; luego los iones H^+ se transportan por la membrana mientras los electrones se transfieren por un conductor externo generando una corriente eléctrica hacia el cátodo en donde sucede la reacción (3) en la cual el oxígeno se reduce y se combina con los iones H^+ para formar agua.





Usualmente estas reacciones requieren de un catalizador en los electrodos, el platino posee las mejores características de selectividad, estabilidad y actividad [7], sin embargo el costo de este metal ha alentado el desarrollo de electrodos sin materiales preciosos, impulsando las investigaciones en el área de la electrocatálisis. En particular, la reacción catódica o “reacción de reducción de oxígeno (ORR)” es determinante en el funcionamiento del dispositivo por su lenta cinética [8–10], entre los factores que afectan la velocidad de la reacción están:

- i) Las altas energías de activación E_a de rompimiento y formación de enlaces que suceden en la formación de H_2O .
- ii) La energía involucrada en la transferencia de carga entre el electrodo y las especies reaccionantes, la cual se cuantifica con el sobrepotencial superficial η_f [11,12]

Las energías de activación de la reacción ORR fueron estudiadas previamente como parte de un simulador multiescala de una PEMFC [13,14]. Por su parte la obtención del sobrepotencial η_f asociado a la transferencia de carga motiva la presente tesis.

Es de notar que este trabajo hace parte un simulador multiescala de una PEMFC, donde se modela el comportamiento macroscópico de la celda de combustible, el simulador pretende considerar además los fenómenos en la escala atómica y molecular, donde el aporte a la escala molecular consistió en la integración de los sobrepotenciales η_f hallados en esta tesis en las ecuaciones cinéticas del simulador. Los resultados se verifican con información experimental con variaciones en la corriente de la celda y la humedad O_2 relativa del cátodo.

Para obtener el sobrepotencial η_f se reprodujeron las condiciones bajo las cuáles sucede la reacción, es decir en la interfase $Pt/O_2/H_2O$ en donde la interacción entre las especies químicas conlleva a la formación de una doble capa eléctrica (DCE) que se extiende desde la superficie del electrodo y hasta aproximadamente 10\AA . La presencia de la DCE es determinante en procesos electroquímicos, idea que fué explorada por primera vez por A. Frumkin [15,16], y por la cual una caracterización correcta de lo que sucede en la escala molecular en la DCE provee un mejor entendimiento del proceso catalítico de la ORR. De esta manera se pretende dar respuesta a la siguiente pregunta:

¿Cómo se comporta la doble capa eléctrica para la interfase de un cátodo de Pt cuando se varían las concentraciones de O_2 y la superficie expuesta de Pt?

Para responder esta pregunta en esta tesis se estudia la DCE formada en las interfases $Pt(100)/O_2/H_2O$, $Pt(110)/O_2/H_2O$ y $Pt(111)/O_2/H_2O$ por medio de simulaciones de dinámica molecular (DM), para obtener el comportamiento de la densidad de átomos, densidad de carga, distribución de potencial eléctrico interfaciales y finalmente el sobrepotencial η_f . Lo anterior variando la concentración de O_2 para condiciones fijas de presión y temperatura operacionales de una PEMFC. Los resultados se analizan en comparación con la bibliografía disponible tanto teórica, como experimental.

En el primer capítulo de esta tesis se presenta el problema de investigación y la justificación de la misma, sobre la necesidad de investigación en el campo de la PEMFC y datos de iniciativas que impulsarían su implementación en Colombia y Latinoamérica. Posteriormente en el segundo capítulo se presentan los objetivos a alcanzar con el presente trabajo.

El tercer capítulo es el marco teórico donde se presentan conceptos básicos del método de dinámica molecular y de la interfase $Pt/O_2/H_2O$, contextualizada en el cátodo de una PEMFC, con las suposiciones aplicadas en este trabajo y se explica detalladamente el mecanismo de la reacción. En el cuarto capítulo se presenta el estado del arte con una revisión exhaustiva de los trabajos teóricos y experimentales de la DCE en la interfase $Pt/O_2/H_2O$. Finalmente se presenta el estado del arte de simulaciones multiescala de una PEMFC.

En el quinto capítulo se explica la metodología de simulación empleada, los modelos de interacción entre los átomos en la DCE, las expresiones matemáticas necesarias para obtener la distribución de carga, de potencial y el sobrepotencial interfacial. Así mismo se presentan las ecuaciones relacionadas con el modelo multiescala.

En el sexto capítulo se interpretan los resultados de las simulaciones moleculares, explicando los perfiles de densidad de átomos, de carga y de potencial eléctrico para cada superficie: $Pt(100)$, $Pt(110)$ y $Pt(111)$, con diferentes concentraciones de O_2 , también se comparan los sobrepotenciales η_f hallados para cada superficie. Finalmente se muestran los resultados del modelo multiescala, variando tanto la corriente de la PEMFC como la humedad relativa en el ánodo y en el cátodo, mostrando así la reproducibilidad del comportamiento experimental que se alcanzó mediante el acople macroscópico y molecular.

Se finaliza con las conclusiones y recomendaciones, en dónde se resumirán los logros y aportes mas significativos de este trabajo, la validéz de las suposiciones y modelos aplicados.

1. Problema de investigación

Las tecnologías basadas en energías renovables han adquirido gran importancia para el abastecimiento energético de los países tanto desarrollados como en vías de desarrollo. Para ilustrar la importancia de las energías renovables en el panorama mundial, la “*red de políticas de energía renovable para el siglo XXI*” [17], plantea escenarios de participación de estas en el consumo mundial para 2050, en donde se proyecta hasta un 80% de participación en un escenario de amplio uso de energías renovables.

En el caso de Colombia se ha creado la ley 1715 de 2014 la cual contiene el marco legal para impulsar el uso de energía renovables no convencionales y su integración al sistema energético nacional [18]. Se crearon también incentivos tributarios a la inversión, investigación y desarrollo de energías renovables y se autoriza la autogeneración, por la cual se potencian los sistemas de generación autónomos “*off the grid*” donde los usuarios generan autónomamente la energía, entregando su excedente a la red. Así mismo el “*plan energético nacional Colombia: ideario 2050*”, muestra que los sectores de mayor consumo energético para el año 2050 será el sector transporte con un 50%, seguido por el sector industrial con un 22% [19].

Entre las opciones de energía renovable se encuentran la biomasa, la energía eólica, la energía solar, hidráulica, geotérmica, y la energía mareomotriz. La biomasa como fuente de energía renovable permite la obtención de diferentes combustibles por medio de procesos químicos, entre ellos el etanol, el metanol y el hidrógeno. Desde hace algunos años estos combustibles han sido obtenidos e implementados en Colombia, en particular el etanol, por su parte el hidrógeno también ha sido objeto de iniciativas empresariales y para asegurar disponibilidad y almacenamiento [3,20]. Estos combustibles se pueden aprovechar en máquinas de combustión o de forma electroquímica empleando celdas de combustible, considerando que una celda de combustible realiza una conversión directa de energía química en trabajo útil lo cual permite una mayor eficiencia energética.

Dado que en Colombia se proyecta un mayor uso energético en el sector transporte e industrial, en este escenario se plantea el uso de celdas de combustible las cuales se caracterizan por ser una tecnología compacta, versátil, silenciosa y con suministro continuo de combustible, que tienen una mayor eficiencia que las máquinas de combustión, particularmente las celdas de combustible de hidrógeno tienen una eficiencia de hasta el 60%, la del motor de hidrógeno está alrededor del 50% y la del motor de gasolina es del 20%. Además, es posible aumentar y ajustar el voltaje y la corriente al agrupar las celdas en apilamientos o *stacks*. A continuación en la **Tabla 1** se comparan las celdas de hidrógeno

con otras celdas, sus características y aplicabilidad, diferenciándolas de acuerdo al combustible empleado.

Tabla 1. Comparación entre celdas de combustible mas comunes [21–25].

Tipo de celda	Combustible	Densidad de energía (kWh/Kg)	Densidad de energía (kWh/m ³)	T _{op} (°C)	ε (%)	Aplicaciones
PEMFC	Hidrógeno	33.0	6.5	80	60	Portables, transporte y estacionarias
	Etanol	6.1	6300	80	27	
	Metanol	8.0	4800	80	14	
AFC	Hidrógeno	33.0	1.0	70	60	Vehículos espaciales
PAFC	Hidrógeno	33.0	1.9	300	42	Estacionarias
MCFC	Metano	13.9	2.6	650	55	Estacionarias con cogeneración
SOFC	Metano	13.9	1.5	900	60	Estacionarias con cogeneración

Las celdas mostradas en la **Tabla 1**, se pueden clasificar según la temperatura de operación, donde las de baja temperatura son idóneas para aplicaciones de transporte por la rapidez para alcanzar la temperatura de operación (**T_{op}**). Las celdas de combustible alcalinas (AFC) son las que han alcanzado mayor desarrollo tecnológico y comercial, mientras las celdas de combustible ácidas (PEMFC) se encuentran en una transición entre la introducción en el

mercado y la madurez comercial de la tecnología. Por su parte las celdas de combustible de alta temperatura (PAFC, MCFC y SOFC) se encuentran en una etapa de experimentación e introducción en el mercado [21].

Aunque históricamente las AFC son las celdas de combustible pioneras, usadas inicialmente en aplicaciones espaciales, y han tenido un mayor desarrollo tecnológico, aún existen desafíos como la necesidad de purificar el combustible para evitar la contaminación del electrolito con CO_2 , así como la circulación del electrolito en el caso que sea acuoso, y la mejora de la conductividad en el caso de un electrolito sólido [22]. En los últimos años las investigaciones se han centrado en las celdas de combustible de hidrógeno (PEMFC) alcanzando densidades de energía volumétricas, de alrededor de $6.5 kWh/m^3$, mucho mayor comparado con las otras celdas de combustible gaseoso, así mismo se logran mayores ciclos de vida que en una AFC [23,24].

Es notable además que las PEMFC de hidrógeno son viables en una gran variedad de aplicaciones, esto se debe a la alta densidad de energía que provee el hidrógeno, la cuál es la mas alta en comparación con otros combustibles. Por esta razón, una PEMFC de hidrógeno suministraría una gran cantidad de energía con el combustible almacenado en un bajo volumen, a diferencia de otros dispositivos como las baterías de plomo o de ión de litio, cuya densidad de energía llega a ser máximo $0.2 kWh/Kg$ [25], lo anterior es significativo para aplicaciones de transporte terrestre y marítimo [26], si se compara el peso y el espacio ocupado por una batería y una PEMFC de hidrógeno respecto a la distancia recorrida, donde la batería aumentaría tres veces su peso para altas distancias recorridas, mientras la PEMFC tiene un cambio despreciable en peso y espacio [25].

En particular las PEMFC se componen de los elementos mostrados en la **Figura 2**, donde el catalizador representa un 43% del costo total del *stack*. Así mismo en la **Tabla 2** se presentan estos elementos con sus características deseables y los desafíos que se deben investigar para que la tecnología sea competitiva.

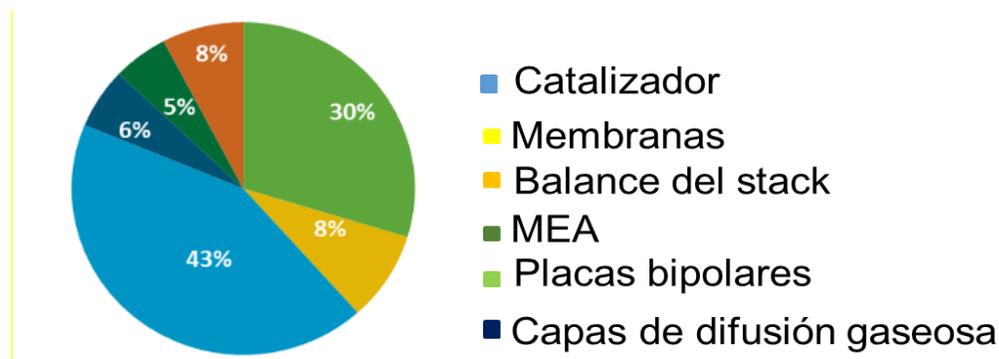


Figura 2. Costo de los componentes de una celda de combustible de hidrógeno. Fuente: [27]

Tabla 2. Características y desafíos de una PEMFC de hidrógeno.

Componentes	Características deseables	Desafíos
Catalizador (Pt, Pd) [7]	Actividad Selectividad Estabilidad Resistencia al envenenamiento	Disminuir catalizadores de metales preciosos sin afectar la electroactividad y selectividad a la ORR.
Placas bipolares [28]	Resistencia a la corrosión, no permeabilidad a gases, resistencia mecánica, alta conductividad eléctrica.	Desarrollar placas bipolares de materiales que combinen la alta resistencia a la corrosión y la resistencia al contacto eléctrico interfacial
Membrana [29]	Durabilidad Alta conductividad iónica No permeable al gas	Optimizar el proceso de síntesis y fabricación
Capas de difusión gaseosa [30]	Buena conductividad eléctrica, alta permeabilidad a líquidos y gases, propiedades elásticas.	Degradación mecánica y electroquímica
Stack [31,32]	Distribución uniforme de flujo de gases y productos.	Optimización del proceso de manufactura. Minimizar caídas de presión
Ensamble electrodo/membrana (MEA) [33,34]	No permeable al gas. Transporte efectivo de electrones, protones y agua.	Balance de la retención y remoción de agua en amplio rango de condiciones de operación Degradación por condiciones transitorias

Como se observa en la **Tabla 2** los catalizadores de platino tienen características propias como una alta actividad y selectividad a la reacción de reducción de oxígeno ORR, pero dado su costo es necesario disminuir este material sin afectar la eficiencia de la celda. Lo anterior motiva el estudio del catalizador a nivel molecular, centrando la atención en la interfase $Pt/O_2/H_2O$ la cual es la zona donde suceden las interacciones químicas y moleculares que hacen posible la reacción de reducción de oxígeno ORR. En este sentido se plantean dos aspectos fundamentales que afectan el proceso catalítico de la ORR: i) La formación de la DCE en la interfase $Pt/O_2/H_2O$ y ii) el sobrepotencial superficial η_f en la interfase $Pt/O_2/H_2O$.

En cuanto al primer aspecto, desde los trabajos de Spohr y Heizinger [35,36] se empezó estudiando la interfase Pt/H_2O sin O_2 , desde entonces la mayoría de los trabajos en el tema no han tenido en cuenta el efecto del oxígeno molecular en la interfase, hasta el trabajo de Li, et al [37], en donde se consideran diferentes cantidades de O_2 sin tener relación con la concentración de operación de una PEMFC. Entre los principales hallazgos de estos trabajos respecto la formación de la DCE se encuentran:

- La superficie tiene un efecto hasta 10\AA en la fase líquida.
- Entre los 10\AA Se encuentran dos picos característicos de dos capas de agua.
- El agua se organiza en una combinación paralela y no paralela a la superficie.

Lo anterior configura un perfil característico de densidad de moléculas de agua en la DCE, el cual es común a la mayoría de los trabajos que se encuentran en la literatura, sin embargo, estos trabajos no analizan el efecto de esta organización en la distribución de carga y potencial eléctrico a lo largo de la interfase y tampoco tienen en cuenta aspectos importantes como las concentraciones de operación de O_2 de una celda PEMFC y la presencia de diferentes facetas o superficies expuestas de Pt , lo cual es necesario para tener una aproximación real e ingenieril del funcionamiento de la PEMFC.

En cuanto al segundo aspecto, el sobrepotencial superficial η_f ha sido estudiado en su mayoría para interfases de agua líquido/vapor, empleando simulaciones moleculares, como se observa en la revisión de Paluch [38], en donde existe divergencia en el valor y el signo de este sobrepotencial debido a una elección arbitraria de la referencia para calcular este valor. En cuanto a interfases metal/sólido relacionadas con la cinética heterogénea de reacciones electroquímicas, se ha asumido históricamente una sola zona de la interfase en donde se debería considerar esta reacción y por ende la referencia donde se calcula el valor del sobrepotencial η_f , este punto tiene las siguientes características:

- Según lo planteado por Frumkin [15,16], se supone el plano de reacción más cercano a la superficie.

- Las especies reaccionantes pueden estar solvatadas, y por lo tanto el máximo acercamiento a la superficie está determinado por el tamaño de las moléculas de agua.
- La transferencia de electrones sucede a través de tunelamiento, donde el solvente tiene el rol principal.

Sin embargo la consideración de un único plano de reacción ha sido cuestionada por diferentes autores, basándose en el trabajo de Gavaghan y Feldberg [39,40], en donde se concluye que el plano de reacción puede ser extendido incluso hasta más de 10 Å. En el presente trabajo se considera que este nuevo enfoque es más completo, dado que se puede considerar toda la extensión de la DCE incluyendo todos los efectos en esta, desde la zona más cercana a la superficie hasta los límites de la DCE con la zona inalterada o bulk.

De acuerdo a los dos aspectos antes mencionados, en este trabajo se dará respuesta a la necesidad de estudiar la formación de la DCE en la interfase $Pt/O_2/H_2O$, por medio de simulaciones moleculares, relacionando la organización del solvente y el O_2 con la distribución de carga y potencial, a condiciones de operación y concentración propias de una PEMFC y para tres superficies diferentes de Pt. Todos esos efectos serán cuantificados en toda la extensión de la DCE a través del sobrepotencial superficial η_f hallado en cada caso y finalmente se validarán los cálculos y las suposiciones realizadas a través de un modelo multiescala corroborando con resultados experimentales.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Describir la doble capa eléctrica en la interfase $Pt/O_2/H_2O$ a condiciones fijas de presión y temperatura, respecto con la concentración de oxígeno molecular en el cátodo de una PEMFC, para tres superficies expuestas: de Pt (100), Pt(110), y Pt(111), empleando el método de dinámica molecular.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar concentraciones de oxígeno en la interfase catódica, partiendo de las condiciones de concentración macroscópicas en una PEMFC.
- Establecer un modelo fisicoquímico adecuado para describir la DCE a partir de los perfiles de distribución de átomos, distribución de carga, potencial eléctrico y valores de sobrepotencial en la interfase, obtenidos usando dinámica molecular.
- Corroborar los resultados obtenidos respecto a la teoría existente acerca de la DCE, así mismo comparar los perfiles de distribución de átomos, de cargas, de potencial y de sobrepotencial respecto con lo reportado en la literatura tanto teórica como experimental.

3.Marco teórico

3.1. Dinámica molecular (DM)

El método de dinámica molecular (DM) es útil para conocer propiedades tanto termodinámicas como de transporte, y considera la interacción entre cuerpos de acuerdo con la segunda ley del movimiento de Newton de la ecuación (4), donde F_i es la magnitud de la fuerza ejercida sobre la partícula i , m_i la masa y r_i es la posición. Esta ecuación se puede aplicar a una colección de muchas partículas con el fin de conocer la posición en el tiempo, de lo cual se tiene gran cantidad de información, como mínimo $3N$ datos, donde N es el número de partículas, por lo tanto, se hace necesario el uso de herramientas computacionales para su solución.

$$F_i = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (4)$$

Para solucionar la ecuación (4) para muchas partículas, se emplea el algoritmo de “salto de rana” o el algoritmo de velocidad de Verlet en el cual se usa la expansión en series de Taylor para predecir la posición de las partículas, a partir de la posición actual y la posición previa, además se requiere conocer la velocidad de las partículas y la fuerzas entre ellas [41]. La fuerza entre dos partículas se expresa con la ecuación (5) en términos del potencial de interacción interatómico U , que a su vez depende de la separación entre estas.

$$F_i = - \frac{dU}{dr} \quad (5)$$

Una forma de expresar U es con el potencial de Lennard-Jones de la ecuación (6), donde ε es el mínimo de energía que sucede a la distancia de máxima estabilidad entre los dos átomos, y σ es la distancia de mínimo acercamiento entre estos. Este potencial se divide en dos términos, cuyos exponentes usualmente son $m = 12$ y $n = 6$. En el primer término se describen las fuerzas de repulsión debido al acercamiento de las nubes electrónicas [42] y en el segundo término se engloba la atracción debido a fuerzas de Van der Waals como: dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y dipolo inducido-dipolo inducido.

$$U = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^m - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \right] \quad (6)$$

Una vez que se han resuelto las ecuaciones de movimiento para el sistema, se conocen las posiciones y velocidades de las partículas, definiendo así el estado microscópico del sistema

simulado, a partir del cual se pueden obtener las propiedades termodinámicas en la escala macroscópica. Para esto la termodinámica estadística hace uso de la hipótesis de ergodicidad según la cual una colección de partículas, también llamada ensamble o colectivo, con determinados microestados es representativa del estado macroscópico del sistema. Así, las propiedades macroscópicas son función del promedio temporal de las propiedades en el colectivo. Por ejemplo, según la ecuación (7) la energía interna es igual al promedio temporal de la energía de las partículas en el colectivo.

$$E_{int} = \langle E \rangle_t \quad (7)$$

De lo anterior se desprenden diferentes tipos de colectivos en los que es necesario fijar tres propiedades para que quede definido el estado macroscópico del sistema. Entre estos se encuentra el colectivo micro canónico o NVE, el cual se asemeja a un sistema aislado donde se mantiene el número de partículas, las fronteras son fijas, y la energía total es constante. Por su parte el colectivo canónico o NVT representa un sistema cerrado en contacto con un baño térmico, manteniendo la temperatura constante, así como paredes rígidas. El colectivo canónico NPT también representa un sistema cerrado en contacto con un baño térmico, pero con paredes móviles en el que se mantiene la presión y la temperatura constantes. En esta tesis se van a usar los tres tipos de ensamble, lo cual se detallará en la metodología.

3.2. El mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno.

La importancia tecnológica de la reacción catódica de ORR: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$, ha llevado a estudiar los posibles mecanismos, entre estos los más estudiados son el mecanismo asociativo y el mecanismo disociativo. Como se observa en la **Figura 3**, en los dos casos sucede una sucesiva transferencia de 4 electrones y cuatro protones H^+ , los dos mecanismos se diferencian en el curso que toma la reacción una vez que el O_2 se ha adsorbido en la superficie de Pt, previo a la ruptura del enlace O-O que requiere 119 kcal/mol [8,43]. En el caso asociativo la ruptura del enlace O-O sucede después de la hidrogenación, y puede dar lugar al producto indeseado H_2O_2 , en el caso disociativo sucede rompimiento inmediato del enlace O-O. Se ha demostrado que los dos mecanismos pueden suceder en paralelo [9], donde el disociativo domina a bajas densidades de corriente y el asociativo domina a altas densidades de corriente. Así mismo, se evita la aparición de H_2O_2 pues limita la generación de corriente.

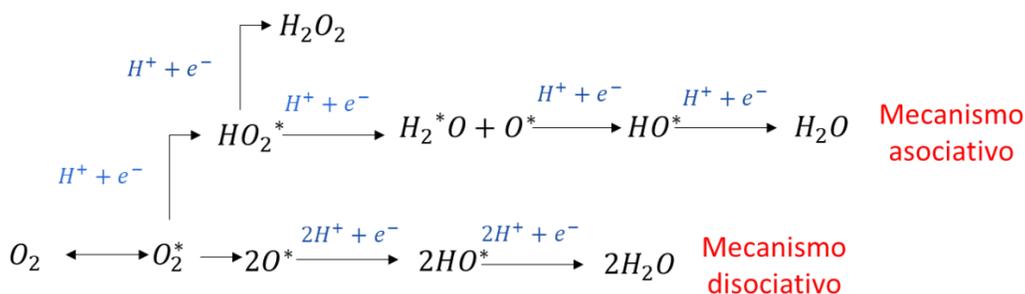


Figura 3. Mecanismo de reacción de ORR asociativo y disociativo, donde “*” denota a una especie adsorbida. Fuente: elaboración propia basado en [8].

En este trabajo se considera el mecanismo de reacción disociativo de la reacción ORR, debido a que se cuenta con un estudio previo de las energías de activación desde la física cuántica para este mecanismo [13], además su uso es válido en las condiciones de simulación trabajadas, donde no se considera carga en electrodo, situación más cercana a la condición de bajas densidades de corriente en las cuáles el mecanismo disociativo es dominante. En la **Tabla 3** se muestran las reacciones del mecanismo disociativo y sus energías de activación, donde s denota el sitio activo en la superficie catalítica. Las energías de activación fueron calculadas con simulación cuántica por medio de la teoría del funcional de la densidad (DFT) [13,14]. El mecanismo de reacción disociativo se divide en tres reacciones :

- a) Disociación de O_2 y adsorción de O en la superficie del electrodo, la cual es el paso determinante por la energía de activación requerida para romper el enlace O-O [13].
- b) Transferencia de cargas positivas en forma de iones H^+ y negativas en forma de electrones al oxígeno adsorbido, para formar OH. Esta es la segunda reacción mas lenta [9,44].
- c) Transferencia de H^+ y electrones al OH adsorbido para formar H_2O .

Tabla 3. Mecanismo de reacción disociativo de la ORR. Tomado de [13]

Reacción	E_a (eV)
$O_2 + 2s \rightarrow 2O_{(ads)}$ (a)	0.76
$O_{(ads)} + H^+ + e^- \rightarrow OH_{(ads)}$ (b)	0.35

$OH_{(ads)} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O + S$ (c)	0.08
---	------

Específicamente la transferencia de carga (TC) de las reacciones (b) y (c) es la que se ve afectada por las características eléctricas de la DCE. Esta se modela con la ecuación (8) para la constante de velocidad de reacción [45].

$$k_n = \frac{k_B T}{h} \exp \left[\frac{1}{RT} (-E_{a,i} - \alpha_i F \eta_F) \right] \quad n = b, c \quad (8)$$

Para la reacción (a) la ecuación (8) posee solo el término $(-E_{a,i})$, pues ésta reacción no tiene transferencia de carga. Por otro lado, al agregar el término $\alpha_i F \eta_F$ para las reacciones (b) y (c), la expresión $(-E_{a,i} - \alpha_i F \eta_F)$ resulta ser una corrección a la energía de activación debido a los efectos eléctricos [45]. Se observa que a mayor energía de activación E_a y a mayor sobrepotencial eléctrico η_F , se disminuye la magnitud de la constante de velocidad k_n . Sin embargo η_F puede tomar tanto valores positivos como negativos, así a valores más positivos de η_F la reacción se ve retardada, disminuyendo la producción de H_2O y a valores más negativos de η_F la reacción se favorece, aumentando la producción de H_2O y por lo tanto la densidad de corriente.

En cuanto a la zona del catalizador en que sucede la reacción ORR se considera que esta ocurre cuando el oxígeno llega a la “triple fase”, la cual se compone de la superficie del catalizador y las cadenas poliméricas de la membrana, en contacto con poros con cierto contenido de agua (*Pt/O₂/H₂O – membrana*). Sin embargo, diferentes autores han demostrado que la ORR puede suceder sin necesidad de la participación de la membrana, presente en poros de 1 a 5 nm que no son accesibles a la membrana, esto debido al método de fabricación del ensamble electrodo-membrana y la cantidad de catalizador empleado [46,47].

Lo anteriormente expuesto, junto a las implicaciones del mecanismo de reacción sustenta la simulación de la interfase *Pt/O₂/H₂O* en lugar de la triple fase *Pt/O₂/H₂O – membrana*. En la interfase *Pt/O₂/H₂O* el oxígeno adsorbido en interacción con la superficie y el agua, configuran el campo eléctrico en el cual suceden la primera transferencia de H^+ y electrones, afectando así a la cinética de la reacción ORR y al funcionamiento de la celda.

4.Estado del arte

4.1.Doble capa eléctrica (DCE)

La doble capa eléctrica (DCE), es el fenómeno que tiene lugar en la interfase metal/líquido, o electrodo/solución como resultado de la interacción entre las dos fases, consiste en una redistribución de especies químicas, de carga eléctrica y de potencial eléctrico; que se extiende hasta 10 Å o 20 Å desde el sólido hasta el seno del líquido. Las diferentes teorías de la DCE han considerado tres elementos: una superficie cargada, la presencia de iones disueltos y la presencia del solvente.

La existencia de la DCE fue sugerida experimentalmente por Lippmann en 1875 [48] con experimentos de electrocapilaridad y se formuló teóricamente por H. Helmholtz en 1879 [49]. El modelo de Helmholtz considera la interacción de una superficie cargada y iones de signo opuesto, la interacción entre superficie y iones es puramente electrostática y no tiene en cuenta la adsorción de iones, en este modelo se forma un capacitor de placas paralelas cuyo perfil de potencial eléctrico decae linealmente. Mas adelante Gouy y Chapman [50,51] consideraron el efecto combinado de las interacciones electrostáticas y térmicas, que genera que los iones estén distribuidos hacia la zona del solvente, este efecto combinado se modeló con una distribución tipo Poisson-Boltzmann, la cual decrece exponencialmente.

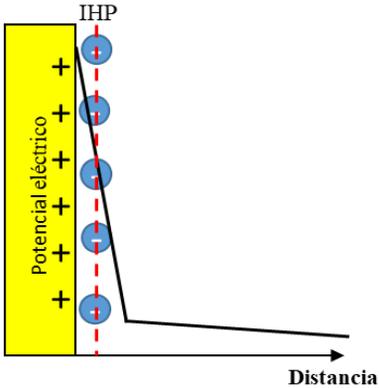
Stern unificó la teoría de Helmholtz y Gouy-Chapman, en la teoría conocida como GCS, así, la DCE se conforma de una capa interna y una capa difusa de iones distribuidos en el solvente. Stern también incluyó la adsorción específica de los iones, con un acercamiento máximo a la superficie dado por el radio iónico, en el plano interno de Helmholtz (IHP). Posteriormente Grahame sugirió que algunos iones estarían solvatados y por tanto el acercamiento máximo a la superficie estaría afectado por las moléculas de solvente, formando así el plano externo de Helmholtz (OHP), seguido por una zona de concentración decreciente de iones, que tiende a cero, conocida como la capa difusa (DL).

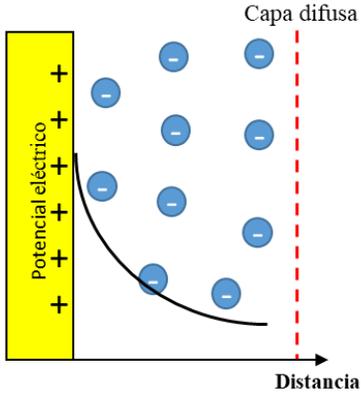
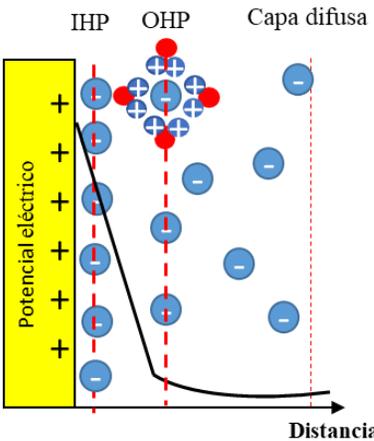
Las anteriores teorías se resumen en la **Tabla 4**, y se denominan de *campo promedio* pues se usa la ecuación de Poisson Boltzmann, donde se considera el comportamiento promedio de los átomos y se representa al solvente con una permitividad eléctrica promedio.

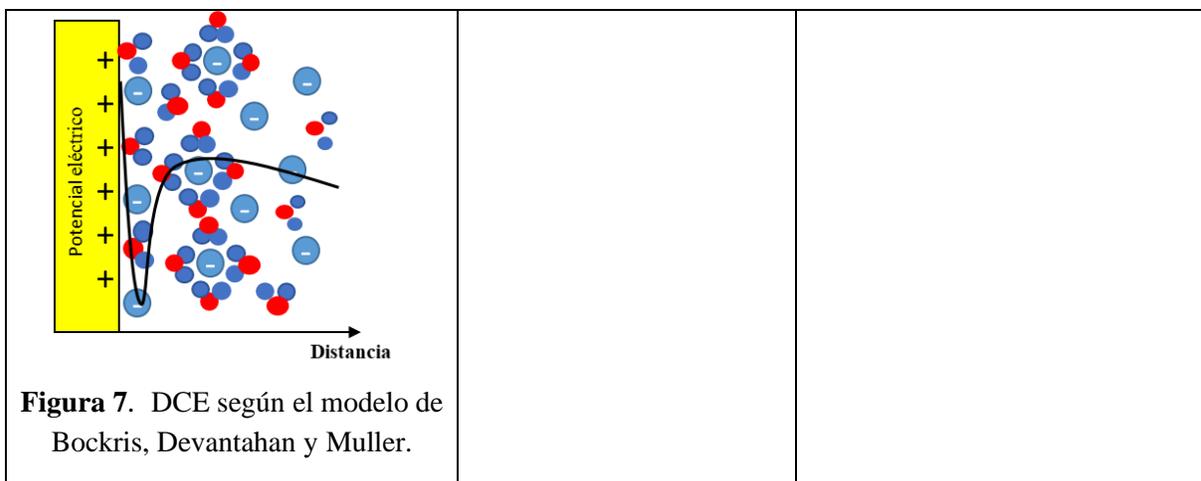
Otros modelos han considerado el hecho de que en la interfase metal/solución existe gran cantidad de solvente, esto da lugar a que en el caso más básico se pueda definir una DCE en la interfase metal/agua, solo debido a las cargas en los átomos del agua, sin necesidad de la presencia de iones, tal como lo presenta Newman et al [11]. Como complemento a las teorías de campo promedio los trabajos de Bockris et al [52,53] y el modelo de Mott y Watts-Tobin [54], incluyen el efecto de la orientación de los dipolos del solvente en la capacitancia, el

potencial eléctrico y en la cinética de reacciones electroquímicas. Finalmente, en el modelo de Bockris, Muller y Devanathan [55] se estima que el agua tendría una permitividad eléctrica mucho más baja en la primera capa de agua adsorbida en el metal, que, en las siguientes capas, por lo cual es necesario considerar la orientación de los dipolos en las diferentes zonas de la DCE. La presente tesis trabaja con este enfoque, ya que se da importancia a la organización de las moléculas de agua y su efecto en el perfil de carga y potencial eléctrico interfacial.

Tabla 4. Modelos de la doble capa eléctrica y perfiles de potencial en las teorías de campo promedio.

Modelo	Contribución	Descripción de DCE
<p style="text-align: center;">Helmholtz (1853)</p>  <p style="text-align: center;"><i>Figura 4.</i> DCE según el modelo de Helmholtz</p>	<p style="text-align: center;">Plano interno de Helmholtz (IHP)</p>	<p>La DCE se representa como un capacitor de placas paralelas con carga opuesta. Una placa es la pared del metal cargado y la otra una capa de iones de carga opuesta formando el plano interno de Helmholtz.</p>
<p style="text-align: center;">Gouy-Chapman (1903)</p>	<p style="text-align: center;">Capa difusa-efecto de la temperatura</p>	<p>Las fluctuaciones térmicas alejan a los contraiones del plano interno de Helmholtz hacia el seno de la solución, formando la capa difusa.</p>

 <p>Figura 5. DCE según el modelo de Gouy y Chapman</p>		
<p>Stern-Graham (1924)</p>  <p>Figura 6. DCE según el modelo de Stern y Graham</p>	<p>Adsorción de iones</p> <p>Capa de stern o plano externo de Helmholtz (OHP) - Esferas de solvatación</p> <p>Efecto del tamaño de los iones.</p>	<p>Los iones están rodeados de moléculas de solvente, lo cual les da un máximo acercamiento a la superficie del sólido.</p>
<p>Bockris-Devanathan-Muller (1953)</p>	<p>Efecto del solvente</p>	<p>Los dipolos del agua adquieren una organización en la interface y contribuyen al perfil de potencial eléctrico</p>



4.2. Nuevos aportes a la teoría de la doble capa eléctrica

Diferentes trabajos han demostrado las limitaciones de las teorías de campo promedio como la teoría de Gouy, Chapman y Stern GCS [56–58], las cuales usan la ecuación de Poisson Boltzmann (PB) para describir la DCE. Entre estas limitaciones se encuentran que se ignora el efecto del volumen de las moléculas cuando el electrolito no es 1:1, y que no se considera el efecto de las interacciones inter-iónicas en el potencial eléctrico, por lo cual se han formulado aproximaciones mejoradas en ecuaciones de Poisson Boltzmann modificados (MPB) en donde el potencial eléctrico se expresa en términos de un *potencial de fluctuación* que da cuenta de las interacciones inter-iónicas [57]. Otra de las limitaciones es que la descripción de la DCE con la ecuación PB requiere de gran cantidad de constantes experimentales.

Por lo anterior, han surgido nuevas aproximaciones basadas en un enfoque atómico y molecular, las cuales han sido desarrolladas gracias a métodos de simulación molecular como dinámica molecular (DM) y Montecarlo (MC). A diferencia de los enfoques de campo promedio que consideran un comportamiento promedio de los átomos, estas aproximaciones consideran individualmente a los átomos presentes en la DCE, lo cual da un mayor nivel de detalle a la fenomenología de la DCE.

Entre estos se encuentra el trabajo de Henderson et, al [59] en dónde se hacen simulaciones moleculares y se obtiene un comportamiento no-monotónico, es decir, sin una única tendencia creciente o decreciente, este comportamiento es debido a la consideración explícita de los átomos del sistema. En general los trabajos que realizan simulaciones moleculares para describir la DCE encuentran un comportamiento no-monotónico de la carga, el potencial y el campo eléctrico diferente al que predicen las teorías PB [60–63]. No obstante, el trabajo de Nouri-Khorasani et al [62,63] muestra que la aproximación atomística es equivalente a la aproximación de Poisson Boltzmann si se realiza un promedio del comportamiento de los perfiles de densidad de iones en la interfase, por lo tanto, la diferencia entre las dos

aproximaciones es debido a la escala. La presente tesis se enmarca en este tipo de trabajos, pues como se verá se obtiene un comportamiento diferente al predicho por las teorías de PB, el cual es no-monotónico o armónico.

4.3. Doble capa eléctrica en las interfases Pt/H₂O y Pt/O₂/H₂O

Los primeros trabajos en el tema empezaron con la investigación de Christou et al [64] sobre la interacción de agua con una pared genérica usando el potencial de Lennard Jones 15-6 para la interacción pared-H₂O, donde se encuentra un efecto despreciable de la pared en el agua. El uso de diferentes potenciales de interacción generó diferencias en los perfiles de diferentes trabajos, por lo tanto el trabajo pionero de Spohr y Heinzinger [65] desarrolla un potencial de interacción para la interfase Pt/H₂O obteniendo perfiles de densidad y potencial eléctrico en la interfase Pt(100)/H₂O, posteriormente este perfil fue explicado detalladamente por Xia et-al [66]. Este perfil característico se muestra en la **Figura 8**, donde H_w y O_w denotan oxígeno e hidrógeno en la molécula de agua, y es el aceptado para esa interfase y ha sido reproducido en trabajos posteriores hasta los actuales [36,37,65–69] donde se encuentra que el efecto de la superficie actúa hasta 10Å en el agua, con una combinación de O_w y H_w , que interactúan con la pared, con el agua orientada de forma paralela y no paralela a la superficie.

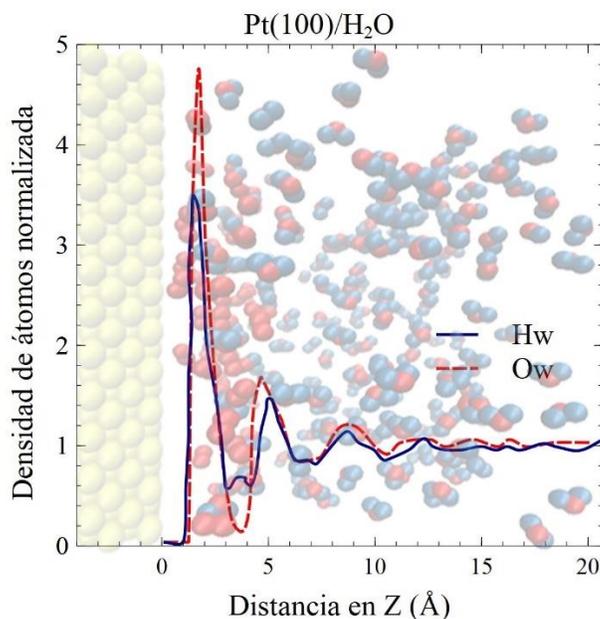


Figura 8. Perfil característico del agua en una superficie de Pt(100). Reproducida *con autorización desde* [66].

En cuanto a la interfase Pt/O₂/H₂O, existen pocos trabajos, entre ellos el trabajo de Li et al [37] usa DM para simular tres interfases de Pt (100), Pt (110) y Pt (111), en este trabajo se

encontró una adsorción competitiva entre H_2O y O_2 sobre Pt, y se corrobora el resultado experimental de la gran afinidad del oxígeno en presencia de Pt (111), seguido por Pt(100) y una menor afinidad por Pt(110), por su parte el agua muestra mayor afinidad por la superficie de Pt(100). En el trabajo de Khorasani et al [62,63,70] se simula la interfase $PtO_2/H_3O^+/H_2O$ en presencia de ionómero, hallando la distribución de los iones hidronio en función del cubrimiento de oxígeno, en donde se observa una alta concentración de iones en la interfase por interacción con la carga negativa en la superficie de PtO_2 , y un efecto despreciable del ionómero en la formación de la DCE.

Desde el punto de vista atómico, Wang y Balbuena [71,72] han usado el método de dinámica molecular ab initio (AIMD) para estudiar la reacción ORR en la interfase $Pt/O_2/H_2O$ y se ha encontrado la presencia de puentes de hidrógeno en la interfase, los cuales intervienen en la transferencia de protones en la interfase. Experimentalmente Gong y Zhou [73] usaron espectroscopia infrarroja para estudiar la formación de estos puentes de hidrógeno entre el complejo PtO_2 y el agua formando el complejo $PtO_2 - H_2O$, además se observa que el oxígeno promueve la adsorción de agua en Pt.

4.4. Potencial superficial en interfases metal/solución

Se ha observado que el agua en contacto con aire exhibe un potencial interfacial aún sin iones disueltos [74], este potencial interfacial o sobrepotencial η_f ha sido investigado usualmente para interfases de agua líquido/vapor, y se mide indirectamente o por medio de simulaciones para conocer la orientación de las moléculas y estimar el aporte de los dipolos del agua. En la **Tabla 5** [38] se muestran diferentes valores de potencial interfacial en la interfase de agua líquido/vapor obtenidos con DM. Existe diferencia entre los valores reportados, donde el valor del potencial difiere según el punto específico de la interfase donde se mide o estime, y su signo difiere según la referencia.

Tabla 5. Revisión del potencial superficial para la interfase agua líquido/vapor.

Autores	Tipo	Potencial superficial (V)
Sokhan-Tildesley	Simulación-SPC/E	-0.55
Leung	Simulación-SPC/E	3.63
Aloisi et al	Simulación-TIPS2	-0.89
Wilson et al	Simulación-TIP4P	-0.13

Frumkin	Experimental	0.1-0.2
Kamienski	Experimental	1.0
Strehlow	Experimental	-0.36
Trasatti	Experimental	0.13

Las diferencias entre los valores reportados en la **Tabla 5** para la interfase agua líquido/vapor dejan abierta la pregunta acerca del potencial interfacial, pues para estimarlo se pueden elegir diferentes puntos de la interfase, dependiendo del proceso de interés. Para los procesos de transferencia de carga en la interfase metal/solución que afectan la cinética, el trabajo de Frumkin [15] y otros autores [75–77]. determinó que el potencial interfacial se debía medir en el plano externo de Helmholtz (OHP). Sin embargo, de acuerdo a lo encontrado por Gavaghan y Feldberg, la transferencia de carga se puede dar más allá de la OHP incluso a decenas de Armstrongs [39,40,78]. La presente tesis se basa en la idea de Gavaghan para hallar el potencial superficial, el cual se estimará a 10 Å de la superficie considerando así toda la extensión de la DCE.

Se realizó una revisión bibliográfica encontrando pocos trabajos que hallan el potencial superficial para la interfase Pt/H_2O y $Pt/O_2/H_2O$. El trabajo de Christou [79] encontró un valor de 0.08 V para la interacción de agua con paredes genéricas, por su parte Spohr encontró un valor de 1.1 V para una interfase de Pt/H_2O usando DM [36]. Battisti et al [80] encuentran experimentalmente 0.07V para la interacción de agua con mercurio, y en general para sistemas superficie/agua este valor es positivo y no supera 1.1V. Usualmente los trabajos de simulación han tomado como referencia lo encontrado experimentalmente por Frumkin para la interfase agua líquido/vapor en un intervalo de entre 0.1V a 0.2V dado el rigor experimental de este autor, y se considera que el valor debe ser positivo indicando alta densidad de carga positiva hacia la zona del agua [81], sin embargo, el signo se debe a la convención si se cambia la referencia. En esta tesis se usa como referencia lo presentado anteriormente para tener una idea de la magnitud del potencial a obtener para la interfase Pt/H_2O y $Pt/O_2/H_2O$.

4.5. Modelos multiescala de PEMFC

El modelamiento macroscópico de PEMFC ha permitido predecir y mejorar el funcionamiento del dispositivo. Uno de los aspectos más importantes que se estudian es el comportamiento del agua en las diferentes regiones de la celda, dado que el agua es crucial en la conducción de iones H^+ a través la membrana.

Los modelos multiescala de PEMFC han surgido recientemente como una opción para estudiar fenómenos físicos en diferentes escalas de tiempo y espacio, acoplando modelos atómicos, moleculares, microscópicos y macroscópicos, evitando así el uso de ecuaciones con gran cantidad de coeficientes sin un significado físico. En la **Tabla 6**, se realiza un recuento de las simulaciones de la DCE en la interfase catódica Pt/H₂O y Pt/O₂/H₂O donde se incluye la aparición de modelos multiescala de PEMFC.

Los trabajos iniciales consideran la escala macroscópica para la capa de difusión gaseosa y la escala microscópica para el catalizador [82,83]. La inclusión de la DCE en los modelos multiescala apareció en los trabajos de Franco et al inicialmente [45,84], en el cual se usa el enfoque de campo promedio para representar la DCE, y se usa DFT para obtener las energías de activación de la reacción ORR, estos trabajos han permitido predecir el ensuciamiento y envejecimiento de la celda, los resultados fueron validados experimentalmente por medio de impedancia electroquímica [45,85–89]. Trabajos más recientes estudian el efecto del agua en el transporte del oxígeno molecular por medio del sobrepotencial del transporte, logrando reproducibilidad de las curvas de polarización de la celda [90]. Como se puede ver, los modelos teóricos en las escalas más pequeñas pueden ser validados a través del acople en modelos multiescala y la comparación con resultados experimentales.

En la **Tabla 6** se presenta un recuento histórico de las simulaciones de la DCE en la interfase *Pt/agua*, como se observa son pocos los trabajos multiescala realizados con una descripción molecular usando simulación computacional con DM. El presente trabajo se incluye en ese tipo de trabajos y pretende lograr una descripción de la DCE catódica en la interfase *Pt/O₂/H₂O* para incluirla en un modelo macroscópico que además incluye energías de activación obtenidas con simulaciones cuánticas con DFT. Así se validará el modelo de la DCE a través de los resultados del modelo macroscópico comparado con resultados experimentales bajo las mismas condiciones de la simulación.

Tabla 6. Línea de tiempo para simulaciones de la DCE catódica en una PEMFC y simulaciones multiescala.

Año	Descripción
1989-1997	Simulaciones con DM para la interfase <i>Pt/agua</i> , algunas veces con efecto de iones, como <i>NaCl</i> [35,65,91–95].
2006-2011	Simulación con DM de la interfase <i>Pt/agua</i> con el efecto del ionómero [96,97]

2011	Simulaciones con DM de la interfase <i>Pt/agua</i> para el caso de ORR [70,98].
2011	Modelos multiescala con la inclusión de la DCE en la interface metal/agua usando DM [99,100]
2007-2014	Modelos multiescala con la descripción de la interface <i>Pt/agua</i> con aproximaciones de campo promedio [45,85–89,101].

5. Metodología

5.1. Sistema de simulación y modelos

Se construyó un sistema de $50\text{\AA} \times 50\text{\AA} \times 50\text{\AA}$ como el de la **Figura 9**, en donde z es el eje perpendicular a la superficie. El sistema consta de una superficie de platino donde se ubicó una capa de moléculas de oxígeno distribuidas, siguiendo el método de [102,103] junto a un cubo de 2880 moléculas de agua en una configuración cristalina correspondiente a 1K [104], lo anterior con el fin de empezar con una configuración de equilibrio fácil de llevar al estado de equilibrio a 353 K y 1 atm. Se utilizó el potencial de Lennard-Jones 12-6, incluyendo interacciones electrostáticas en el segundo término, como se muestra en la ecuación (9). A continuación, se presenta el modelamiento para el Pt , O_2 y H_2O presentes en el sistema.

$$E = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (9)$$

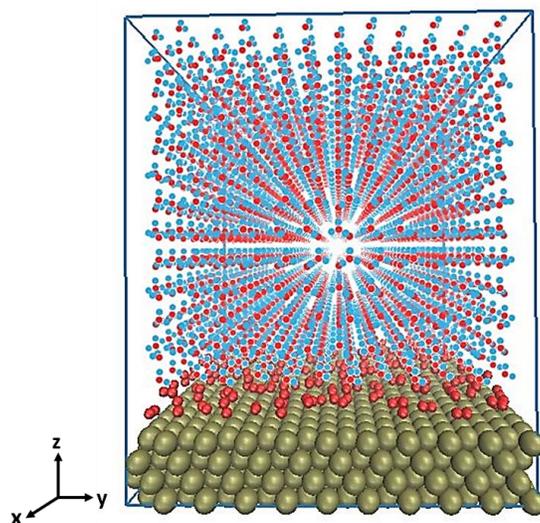


Figura 9. Configuración inicial del sistema.

5.2. Selección del modelo del agua

El agua es una sustancia con un comportamiento particular, debido a su estructura e interacciones. Algunas de las propiedades que exhibe el agua son: punto de ebullición más alto que otras sustancias con estructura similar como HF , HCl , NH_3 , H_2S , tiene una tensión superficial más alta que la mayoría de los líquidos, su densidad en estado sólido es menor que en estado líquido, etc. En este trabajo interesa que el modelo del agua reproduzca la

estructura e interacciones del agua en una interfase, y la polarización de su carga, con el fin de describir su comportamiento en la doble capa eléctrica, teniendo en cuenta que:

- Su estructura se compone de un átomo de oxígeno enlazado de forma covalente a dos átomos de hidrógeno. La molécula de agua es eléctricamente neutra, pero localmente tiene una polarización donde la carga negativa está concentrada en el oxígeno y la carga positiva en los hidrógenos, esto le confiere un momento dipolar alto.
- Posee interacciones eléctricas dipolo-dipolo donde el átomo de oxígeno de una molécula de agua interacciona con el hidrógeno de otra molécula formando así puentes de hidrógeno.

Se han desarrollado gran cantidad de modelos cada uno aplicable según las condiciones simuladas, pues no existe aún un modelo único para el agua. Para escoger un modelo aplicable en el presente trabajo se consultaron trabajos de simulaciones del sistema Pt/H_2O . En la **Tabla 7** se observa que los modelos más usados en los últimos años son SPC/E y TIP3P.

Tabla 7. Modelos de agua empleados en diferentes trabajos

Referencia	Año	Sistema	Modelo
[65]	1989	$Pt(100)/H_2O$	BJH
[67]	1990	Pt cargado/ H_2O	BJH
[66]	1995	$Pt(100) - Pt(111)/H_2O$	SPC/E
[105]	2013	Metal/ H_2O	SPC/E
[96]	2012	Nafion/ Pt/H_2O	TIP3P
[106]	2014	Superficie cargada/ H_2O/Na^+Cl^-	TIP3P
[107]	2014	Pt/H_2O	TIP3P

El modelo SPC/E [108] y el modelo TIP3P [109] son modelos rígidos, con el ángulo y los enlaces de la molécula fijos. Ambos modelos además han sido probados en contacto con

superficies de grafeno y sílice [110,111], reproduciendo resultados de distribución axial de átomos y de experimentos de rayos X.

Dada la similitud entre los modelos TIP3P y SPC/E en la **Tabla 7**, para elegir uno de ellos en la **Tabla 8** se compara el valor de la constante dieléctrica ϵ_r del agua pues esta se relaciona con los objetivos de esta tesis al caracterizar el comportamiento eléctrico del agua en la interfase.

De acuerdo a lo anterior se eligió el modelo TIP3P pues tiene un menor porcentaje de error, cuyos parámetros de interacción se muestran en la **Tabla 9**, donde H_w y O_w son oxígeno e hidrógeno en la molécula de agua y la carga asignada a cada átomo se muestra en la **Tabla 10** donde q_e es la carga del electron igual a $1.6 * 10^{-19}$. Así, se realizó una simulación empleando el modelo TIP3P para la condición de cero concentración de oxígeno molecular, la cual se comparó con la distribución de densidad de la **Figura 8** usualmente reportada en diferentes trabajos [36,65,66,68,92,112,113], como se muestra en la sección de resultados en la **Figura 15**.

Tabla 8. Constante dieléctrica del agua

Modelo	ϵ_r	%Error
Experimental	78,5 [114]	---
SPC/E	71 [112]	10%
TIP3P	82 [112]	4%

Tabla 9. Parámetros de interacción del modelo TIP3P [109,115]

Interacción	ϵ (Kcal/mol)	σ (Å)
Ow-Ow	4.6409	3.1507
Ow-Hw	0.0836	1.7753
Hw-Hw	0.0460	0.4000

Tabla 10. Cargas para el modelo TIP3P del agua [109,115]

Átomo	Carga
H_w	$0.417 * q_e$
O_w	$-0.834 * q_e$

5.3. Modelo para Pt

Se construyó la superficie de platino de $45\text{Å} \times 45\text{Å}$ con cuatro capas de grosor cada una y con un parámetro de red de 3.9242Å . Se modificó la posición de la caja de simulación en el plano xy para lograr periodicidad sin discontinuidad, en la **Figura 10** se verifica la periodicidad de cada superficie. Durante la simulación la pared de platino se mantuvo fija evitando la integración de la velocidad. Por su parte las interacciones del Pt se modelaron con el modelo Sutton-Chen cuyos parámetros fueron tomados de [96,116], estos se muestran en la **Tabla 11**.

Tabla 11. Parámetros de interacción de Pt

Interacción	ϵ (Kcal/mol)	σ (Å)
$Pt - Pt$	4.6409	2.4100

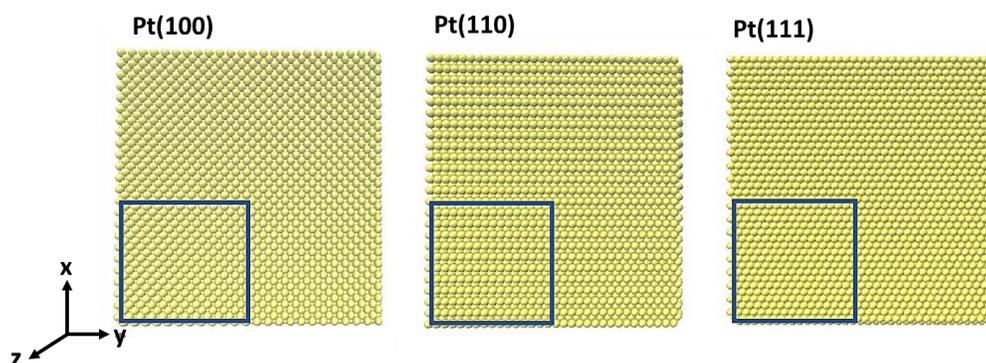


Figura 10. Periodicidad n los ejes “x” e “y” de las superficies construidas

5.4. Modelo para O_2

El oxígeno molecular se representó como una molécula rígida como se observa en la **Figura 11**, con enlace fijo de 1.2097 Å, y se ubicó en una capa de moléculas igualmente distribuidas en cada superficie, siguiendo el método en [102,103]. Los parámetros de interacción del O_2 fueron tomados de [98] y se aplican en cada oxígeno O perteneciente a la molécula, como se muestra en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Parámetros de interacción de Pt y O_2

Interacción	ϵ (Kcal/mol)	σ (Å)
$Pt - Pt$	4.6409	2.4100
$O - O$	0.2120	3.4670

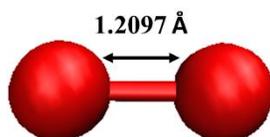


Figura 11. Representación de la molécula de oxígeno. Fuente: elaboración propia.

Las interacciones entre átomos de diferentes moléculas se hallaron empleando las reglas de mezcla de Lorentz-Berthelot, con $\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$ y $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i * \epsilon_j}$ para las especies i-j. Los parámetros calculados se muestran en la **Tabla 13**.

Tabla 13. Parámetros de interacción para diferentes átomos del sistema

Interacción	ϵ (Kcal/mol)	σ (Å)
Ow-Pt	0.8402	2.7803
Ow-O	0.1796	3.3088
Hw-Pt	0.8500	1.4700

Hw-O	0.0987	1.9335
O-Pt	0.9919	2.9385

5.5. Concentración de O_2 en la interface

Mediante la búsqueda bibliográfica de simulación y experimental, se obtuvieron las concentraciones típicas de O_2 en la interface catódica de una PEMFC mostradas en la **Tabla 14**, se observa que prevalecen fracciones molares tan bajas del orden 10^{-6} hasta 0.1. Estos valores se deben a que la constante de Henry para el O_2 en agua es baja, y esto genera una baja concentración y baja solubilidad de O_2 en agua.

Tabla 14. Revisión de concentraciones de O_2 en la interface catódica

Referencia	Tipo	Fracción molar O_2 (X_{O_2})	N° de moléculas de O_2 en la interfase
[82]	Simulación macroscópica	0-0.01	0-50
[117]	Simulación macroscópica	0-0.00081	0-2.33
[97]	Simulación MD/Experimental	0-0.0002	0-0.5
[118]	Simulacion-Experimental	$0-2.7 \cdot 10^{-6}$	0-0.008
[119]	Simulación-Experimental	$1.74 \cdot 10^{-6}$	0-0.005
[120]	Experimental	0.4-0.6	1400-2900
[121]	Experimental	0-0.15	0-350

Basados en lo anterior se buscó una cantidad de moléculas de O_2 en el volumen de la caja que correspondiera con las concentraciones usualmente reportadas. Luego se halló un número de moléculas de O_2 , determinada por las expresiones (10) y (11).

$$X_{O_2} = \frac{n^\circ \text{ moléculas } O_2}{n^\circ \text{ moléculas } O_2 + n^\circ \text{ moléculas } H_2O} \quad (10)$$

De donde se puede obtener el número de moléculas de O_2 en la interface

$$n^\circ \text{ moléculas } O_2 = \frac{n^\circ \text{ moléculas } H_2O * X_{O_2}}{1 - X_{O_2}} \quad (11)$$

El número de moléculas en la interfase es de 70, 140, 210, 280, 350 y 420 moléculas las cuales corresponden a las fracciones molares motradas en la **Tabla 15**.

Tabla 15. Concentraciones de O_2 en la interfase

Fracción molar O_2 (X_{O_2})	N° de moléculas de O_2 en la interfase
0.0000	0
0.0237	70
0.0464	140
0.0680	210
0.0886	280
0.1084	350
0.1273	420

El procedimiento de simulación se muestra en la **Figura 12**, el sistema se llevó desde 1K hasta 353K empleando el ensamble canónico o NVT, y usando el termostato de Noose Hoover, durante 100 ps. Luego se mantuvo la temperatura a 353K durante 100 ps. Posteriormente se empleó el ensamble NPT para obtener el sistema con la densidad correcta, en donde la densidad objetivo del agua fue de 0.98 g/cm^3 o $0.03 \text{ átomos}/\text{Å}^3$, durante 1000 ps. Finalmente con el ensamble NVE, se aseguró la conservación de la energía del sistema,

durante 1000 ps, en los cuales se obtuvieron los perfiles de densidad de H_w , O_w y O_2 . A continuación se describe la información calculada a partir de las corridas NVE para cada sistema.

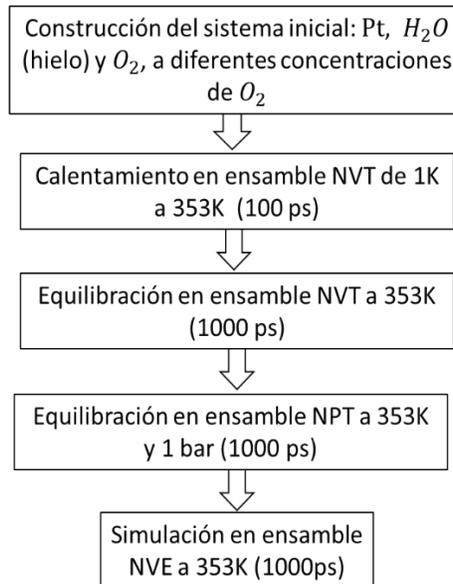


Figura 12. Metodología de simulación en Dinámica Molecular.

5.6. Perfiles de densidad de carga

La densidad de átomos de H_w , O_w y O_2 se halló tomando divisiones de 0.25 \AA en la dirección z , y realizando un conteo del número de átomos presente en los últimos 200ps de cada corrida del ensamble NVE.

Con la densidad de átomos se obtuvo la densidad de carga $\rho(z)$ debido a la organización de las moléculas de agua, empleando la ecuación (12) en donde los coeficientes son las cargas en H_w y O_w indicadas por el modelo TIP3P.

$$\rho(z) = (0.417 * qe * H_w(z)) + (-0.8340 * qe * O_w(z)) \quad (12)$$

5.7. Perfiles de potencial eléctrico

Con los perfiles de carga se obtuvieron los perfiles de potencial eléctrico $\phi(z)$ empleando la ecuación de Poisson mostrada en (13) cuya solución se obtiene mediante la integral de convolución mostrada en (14) la cual se solucionó numéricamente.

$$\frac{d^2\phi(z)}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\epsilon_0} \quad (13)$$

$$\phi(z) = -\frac{1}{\epsilon_0} \int_0^z \rho(z')(z-z')dz' \quad (14)$$

Donde $\rho(z)$ es la densidad de carga en z y ϵ_0 es la permitividad del vacío de $8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$.

5.8. Estimación del sobrepotencial η_f

El perfil de potencial eléctrico se halló con la diferencia de potencial entre la superficie del electrodo y algún punto de interés en la interfase. Como ejemplo, en la **Figura 13**, se muestra un perfil de potencial eléctrico sin tendencia creciente o decreciente o “no monotónico”.

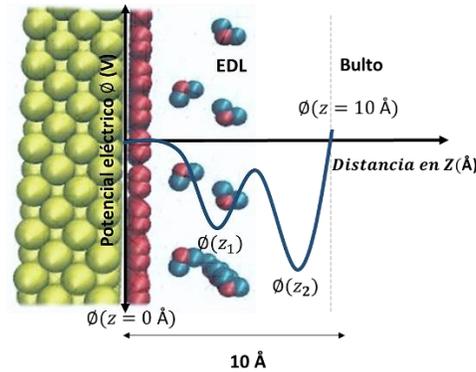


Figura 13. Ejemplo de perfil de potencial eléctrico en la interfase. Fuente: elaboración propia.

Para hallar el sobrepotencial en este caso, se restan los sucesivos valores de potencial eléctrico, como se muestra en la expresión (15), donde $\phi(z=0)$ es el potencial en la pared, al cual se le restan los diferentes valores de potencial a lo largo del perfil hasta llegar a la posición z de interés con un potencial eléctrico $\phi(z)$.

$$\Delta\phi(z) = [\phi(z=0) - \phi(z_1)] + [\phi(z_1) - \phi(z_2)] + [\phi(z_2) - \phi(z)] \quad (15)$$

De lo cual se obtiene que:

$$\Delta\phi(z) = [\phi(z = 0) - \phi(z)] \quad (16)$$

Como en la superficie del electrodo no se está considerando la presencia de carga entonces $\phi(z = 0) = 0$ y la diferencia de potencial se reduce a:

$$\Delta\phi(z) = -\phi(z) \quad (17)$$

En el presente trabajo se busca considerar toda la contribución de la doble capa eléctrica, dado que en la mayoría de las simulaciones la distancia de la doble capa es de 10 \AA , se tomó ésta como referencia para hallar el sobrepotencial η_f

$$\eta_f = -\phi(z = 10 \text{ \AA}) \quad (18)$$

5.9. Modelo multiescala de una pemfc

Una vez calculado el sobrepotencial η_f , este se usa como valor de entrada en el modelo cinético del mecanismo de reacción disociativo de la ORR, a través de la ecuación (9), detallada en el marco teórico, justamente esta es la ecuación que conecta el modelo macroscópico con el modelo molecular. En la **Figura 14** se presenta un diagrama de las zonas del modelo macroscópico de la pemfc, en donde el modelo considera la capa de difusión de gases anódica y catódica (AGC, CGC), las capas catalíticas, el modelo cinético para ánodo y cátodo, un modelo para las capas de difusión (ADL y CDL) y un modelo para la membrana, el desarrollo completo de este modelo se encuentra en [122].

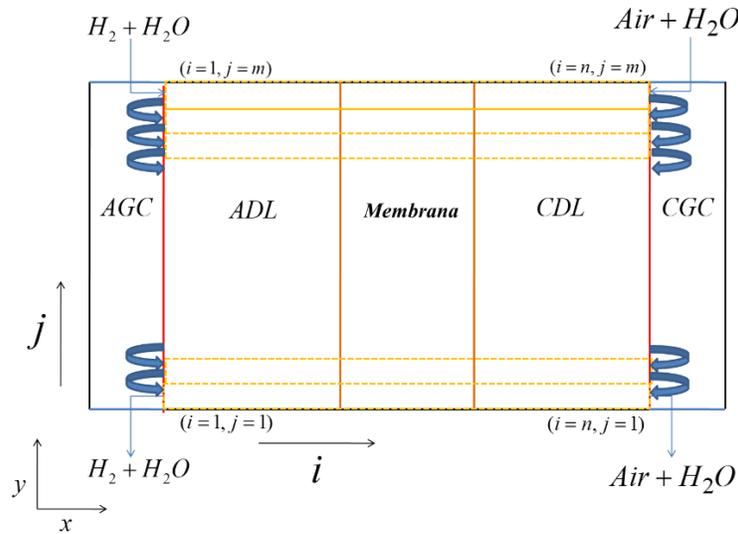


Figura 14. Diagrama de celda de combustible.

Los valores de sobrepotencial incluidos en el modelo cinético tienen un efecto en el comportamiento macroscópico de la PEMFC cuantificado con el coeficiente electroosmótico β de la expresión (18). En donde $N_w(j)$ es el flux de agua en el elemento horizontal j de la celda, i es la densidad de corriente y F es la constante de Faraday. El significado de este coeficiente es la relación entre el número de moléculas de agua que cruzan la membrana del ánodo al cátodo y la cantidad de iones H^+ producidos en el ánodo.

$$\beta_{\text{cell}} = \frac{\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m N_w(j)}{i/F} \quad (19)$$

Valores positivos de beta indican que el flux de agua es del ánodo al cátodo, y valores negativos de beta indican que el flux de agua va del cátodo al ánodo. Como resultado del modelo multiescala se obtuvieron valores de beta variando la densidad de corriente y el porcentaje de humedad del aire que ingresa al compartimiento catódico, luego este comportamiento se comparó con el comportamiento experimental bajo las mismas condiciones de presión y temperatura.

6. Resultados

Los resultados de la EDC para la interface catódica se presentan de acuerdo con la concentración de O_2 , en cada caso se analiza su efecto en los perfiles de densidad, la densidad de carga y el potencial eléctrico, donde H_w y O_w denotan oxígeno e hidrógeno en la molécula de agua. Se describen tres casos: un caso base sin presencia de O_2 , un caso con concentraciones intermedias de O_2 , y finalmente con altas concentraciones. Se analiza la afinidad de las especies agua y O_2 , con cada superficie, algunas comparaciones con resultados de simulación y experimentales se presentan para la superficie Pt (111), debido a que esta es la superficie más estudiada en la literatura. Finalmente, en cada caso se proponen posibles mecanismos acerca de la transferencia de carga en el sistema dependiendo de la organización de la interfase, este efecto luego es relacionado con los sobrepotenciales eléctricos calculados.

6.1. Perfiles a $X_{O_2} = 0$:

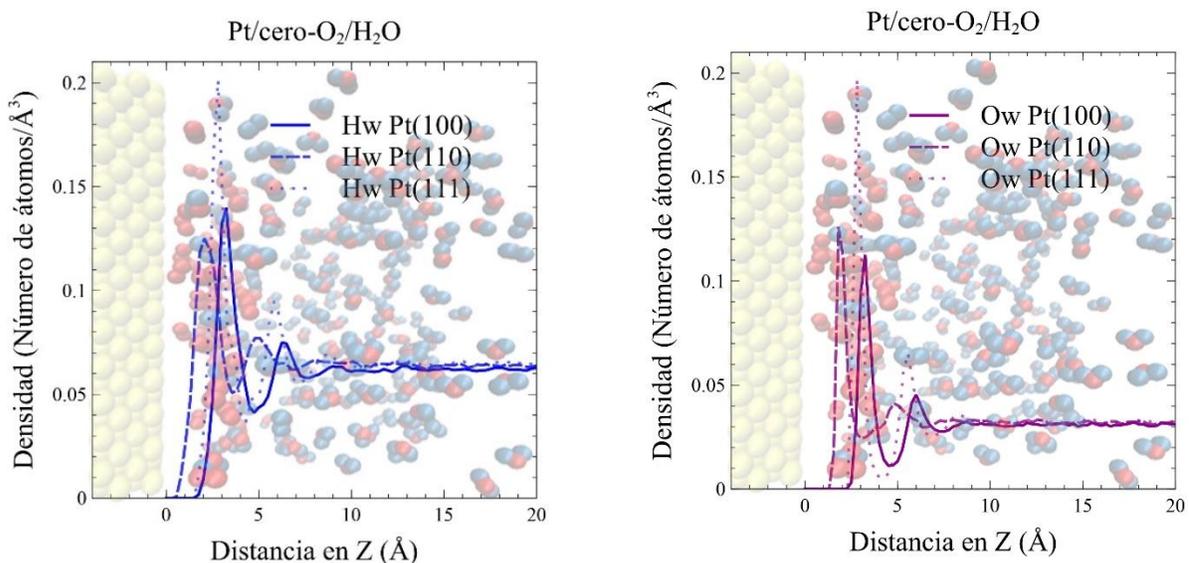


Figura 15. Perfiles de densidad de a) H_w y b) O_w para la interfase Pt/H_2O , para $X_{O_2} = 0$

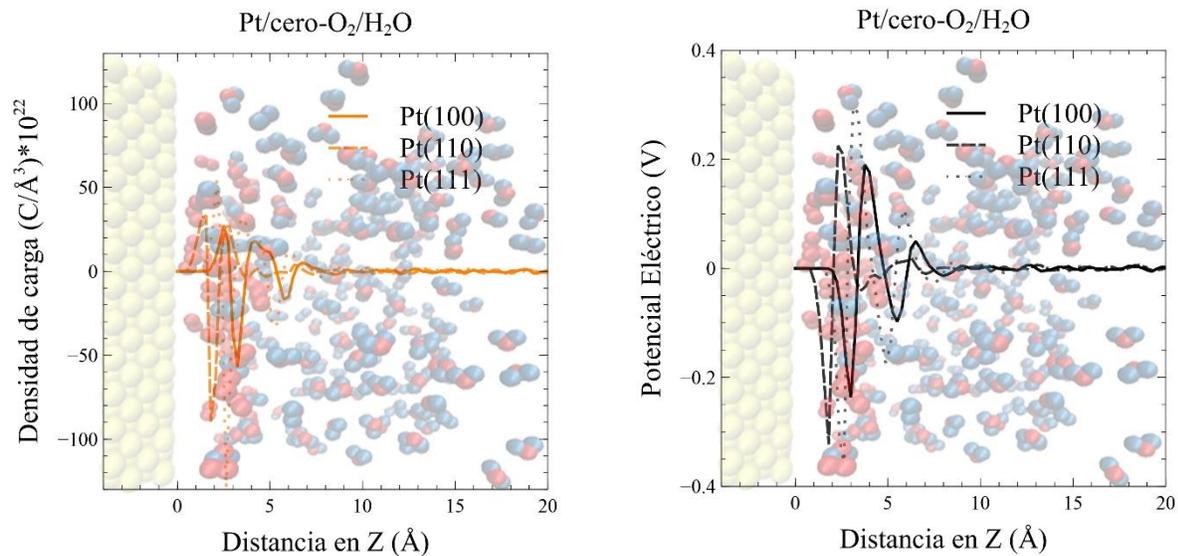


Figura 16. a) Perfil de carga y **b)** perfil de potencial eléctrico para $X_{O_2} = 0$

La **Figura 15 a)** y **b)** muestran el comportamiento de las interfaces $Pt(100)/H_2O$, $Pt(110)/H_2O$ y $Pt(111)/H_2O$. Los perfiles de densidad son similares a los obtenidos por Spohr y Berkowitz et al. [36,66,68] los cuales fueron reportados en el estado del arte, con la formación de la DCE en la extensión de 10 \AA , luego de esta distancia el agua adquiere su densidad para 1 bar y 353 K. Como se observa en cada caso, existen dos picos de agua consecutivos cerca de la superficie, lo cual sugiere la existencia de una estructura en bicapa, la cual ha sido estudiada por otros autores [37,123].

Analizando el primer pico se observa que tanto el H_w como el O_w poseen este pico, sin embargo, el pico de hidrógeno aparece a una menor distancia, y dado que en los dos casos la extensión de los picos es casi la misma, esto es indicativo de la combinación de agua orientada en forma paralela y no paralela cerca de la superficie, situación que ha sido reportada en [37,124]. Además, el primer pico de O_w pertenece al agua adsorbida por el oxígeno a una distancia de $2,63 \text{ \AA}$, lo cual concuerda con lo reportado experimentalmente en la literatura donde los picos de O_w a $2,49 \text{ \AA}$ y $2,82 \text{ \AA}$ para la superficie de Pt (111) la cual es la más estudiada [125].

Finalmente, Pt (111) tiene una mayor afinidad por el agua pues los picos de H_w y O_w son aproximadamente 25% más altos que los de Pt (100) y Pt (110). De esta forma el agua tiene este orden de afinidad por el platino: Pt (111)>Pt (100)>Pt (110).

Los perfiles de densidad de carga de la **Figura 16 a)** muestran picos consecutivos de carga opuesta, lo cual corresponde precisamente con la definición de la DCE en la cual la carga superficial del metal es neutralizada por una “doble capa” de carga neta opuesta. En este

punto es importante considerar la definición de la DCE presentada anteriormente, pues, aunque no hay carga en la superficie de Pt, ni iones adsorbidos, la sola interacción de Pt con el agua forma una DCE, lo cual está de acuerdo con lo presentado por Newman y Alyea in [11].

En todas las superficies de Pt (100), Pt (110) y Pt (111) de la **Figura 16 a)**, hay un primer pico de carga positiva hasta 5 Å debido a la interacción de $H_w - Pt$, aquí, en estos 5 Å, se deduce que las interacciones tipo Lennard-Jones con la superficie son más fuertes que las interacciones electrostáticas entre H_w , de otra forma las interacciones electrostáticas causarían una alta repulsión entre átomos de igual carga. Después, hay un pico de carga negativa que es más estrecho y largo que el primero, lo cual es característico del fenómeno de “inversión de carga” de la DCE [126–128], el cual consiste en la aparición de un pico de carga que no neutraliza al anterior, en su lugar lo excede, esto debido a otro tipo de interacciones diferentes a las electrostáticas por cargas puntuales, como las de Van der Waals. Finalmente, luego de 10 Å aparece la zona inalterada, donde la carga varía ligeramente alrededor de cero. En comparación con las demás superficies, Pt (111) muestra los picos positivos más intensos debido a su alta interacción con el agua.

Los perfiles de potencial de la **Figura 16 b)** son consecuencia de los perfiles de carga y poseen comportamiento no monótonico, es decir ni creciente ni decreciente, es característico del arreglo de cargas puntuales con signo opuesto de los dipolos [129], este comportamiento es contrario al predicho por las teorías de campo promedio, que aproximan el potencial de forma creciente o decreciente, pero concuerda con lo reportado en las más recientes aproximaciones a la DCE, así, otros trabajos [94,95,126,130–132] también encuentran este comportamiento el cual denota que al alejarse de la superficie disminuye el grado de organización de los dipolos del agua [133]. Respecto a la magnitud de los picos, estos son más pronunciados cerca de la superficie debido a la alta densidad de carga en este orden: Pt (111) > Pt (110) > Pt (100), donde los potenciales superficiales en la primera capa de agua adsorbida son 0,10630, 0,00580 y 0,35600 cuyo orden de magnitud concuerda con lo reportado por Frumkin [81], Christou [79], son positivos y no superan 1 V, según lo reportado en el estado del arte para potenciales superficiales típicos de agua interfacial.

En resumen, en esta sección se demostró la validez de los cálculos realizados, basándose en las superficies sin oxígeno, donde los resultados concordaron con los de referencia de Spohr y Berkowitz [65,66], mostrados en el estado del arte en la **Figura 8**. Así mismo se validó el cálculo del potencial superficial en la primera capa de agua, por comparación con lo encontrado en la literatura.

6.2. Perfiles para $X_{O_2} = 0.0247$ a $X_{O_2} = 0.068$:

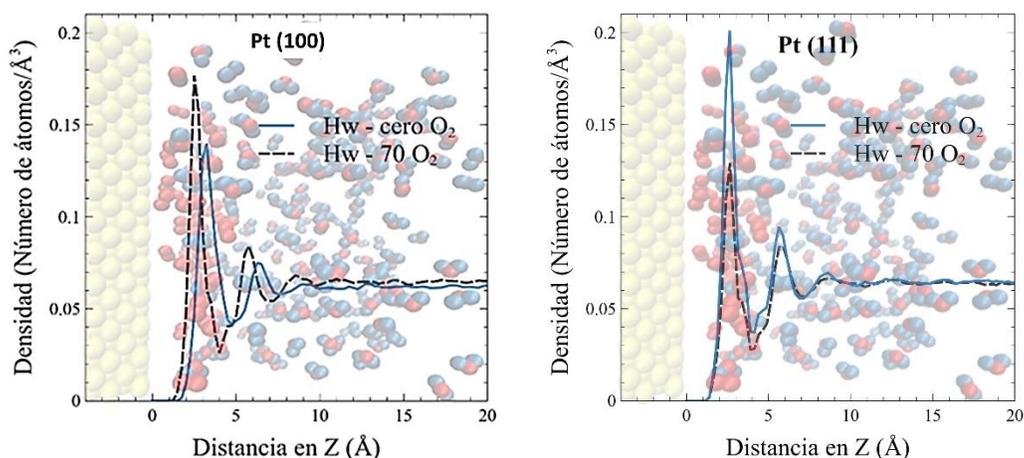


Figura 17. Perfiles de densidad de H_w en **a)** Pt (100) y **b)** Pt (111), sin presencia de O_2 y con 70 moléculas de O_2 .

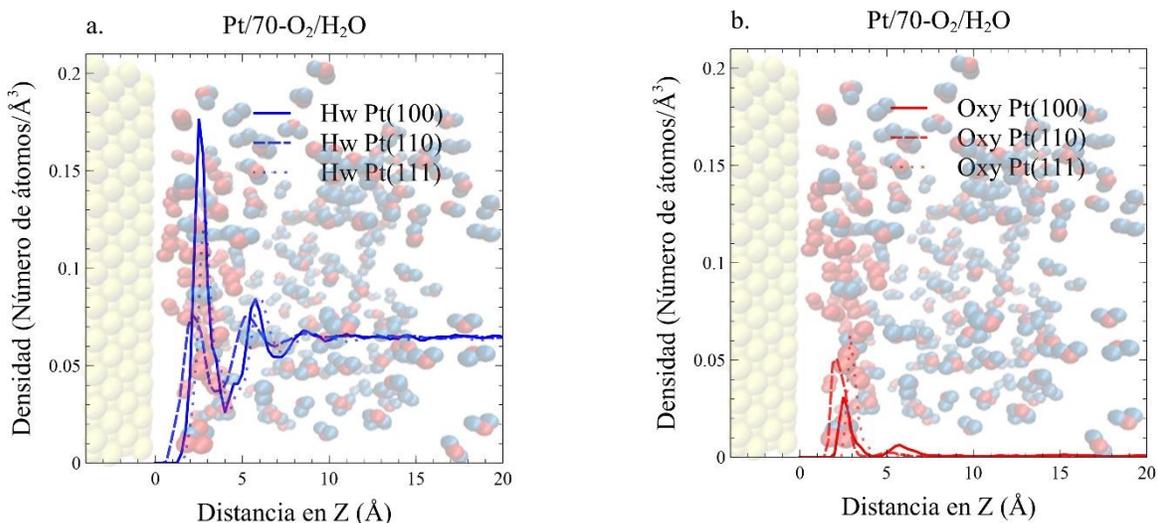
Comparando los perfiles para Pt (100) y Pt (111) para $X_{O_2} = 70$ en la **Figura 17 a)** y **b)**, es notable que la presencia del oxígeno molecular aumenta la adsorción de agua en el caso de Pt(100) y disminuye la adsorción del agua en Pt(111) respecto al caso de $X_{O_2} = 0$, una situación similar también ha sido reportada en estudios experimentales y de simulación [73,103], donde se muestra con espectroscopia infrarroja que el agua forma complejos $Pt - O_2 - H_2O$, en los cuales se identificó la presencia de puentes de hidrógeno.

Se observa que al agregar O_2 el pico de agua se ve desplazado. Al duplicar la cantidad a 140 moléculas de O_2 en la **Figura 18 c)** y **d)** el agua coexiste con O_2 en el primer pico para Pt (100) y Pt (111), sin embargo, para Pt (110) aparece una capa de O_2 reemplazando a la del agua, lo cual denota una menor afinidad al agua. Finalmente, en la **Figura 18 e)** y **f)** con 210 moléculas de O_2 , aparece una capa de solamente O_2 interactuando con la superficie de Pt mientras el agua adquiere su densidad de bulto. También existe un segundo pico de O_2 entre 5 y 10 Å con oxígeno solvatado en agua en cada caso. La adsorción de agua es sensible a la presencia de O_2 , con una mayor afinidad por Pt (100), seguido por Pt (111) y Pt (110), además de esto la adsorción de O_2 , tiene mayor afinidad Pt (111) seguido por Pt (110) y Pt (100).

Los perfiles de densidad de carga de la **Figura 19 a), c) y e)** son más intensos para Pt (100) en todos los casos, debido a que la adsorción de agua es mayor en esta superficie. Para Pt (100) este pico positivo tiende a ser mayor que en las otras superficies y también en comparación con el caso base sin presencia de O_2 , esto es evidencia de una interacción preferencial de H_w con O_2 la cual se ha identificado previamente como puente de hidrógeno [73,103]. Así mismo la presencia de puentes de hidrógeno es característica de los siguientes

picos positivos y negativos entre H_w y O_w [36,66]. Finalmente, en el caso con 210 moléculas de O_2 de la figura, la densidad de carga cambia considerablemente, haciéndose mucho menos pronunciada debido a la organización del agua con su configuración de bulto, donde las cargas se neutralizan, pero sin tener una alta organización.

Debido a la distribución de la carga, los perfiles de potencial obtenidos en la **Figura 19 (b), (d) y (f)**, tienen una intensidad decreciente hasta llegar a 210 moléculas de O_2 , donde la baja densidad de carga causa que el potencial eléctrico sea bajo para las tres superficies. Finalmente, el efecto de la distribución de potencial debería ocurrir en un mecanismo de transferencia interna para los casos de 70 y 140 moléculas de O_2 , y en una transferencia externa para el caso de 210 O_2 debido a la distribución de potencial más lejos de la superficie, respecto a esto se ha demostrado en otros trabajos que la transferencia de electrones puede suceder a distancias alrededor de los 10 Å [39,40,78,134,135].



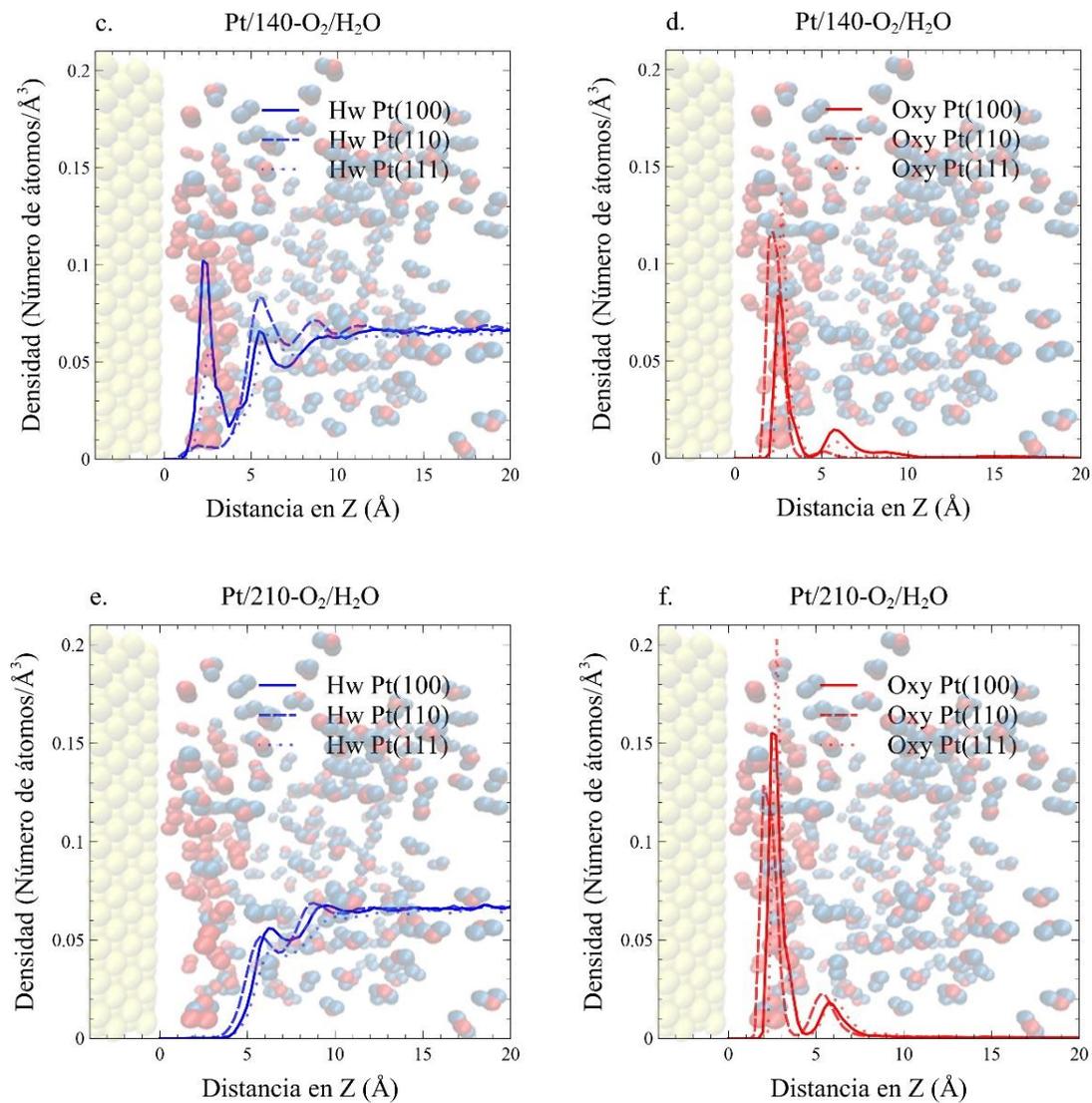


Figura 18. Perfiles de densidad de H_w y O_2 en la interfase $Pt/O_2/H_2O$ con concentraciones intermedias de O_2 con 70, 140 y 210 moléculas de O_2 .

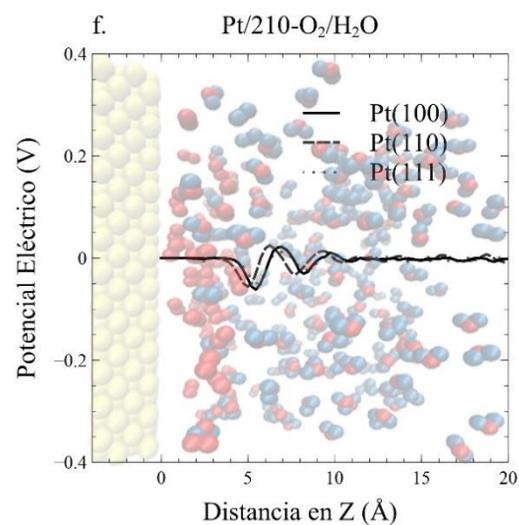
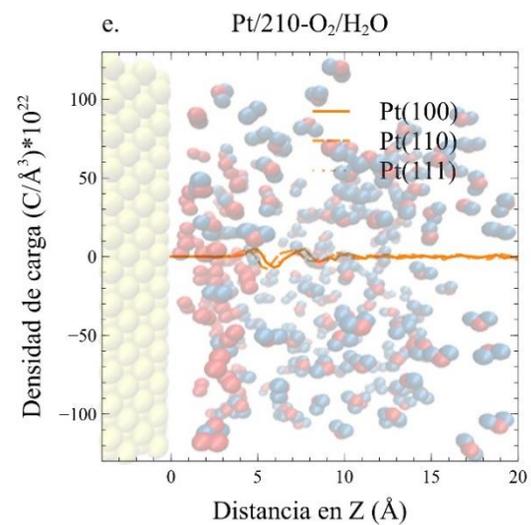
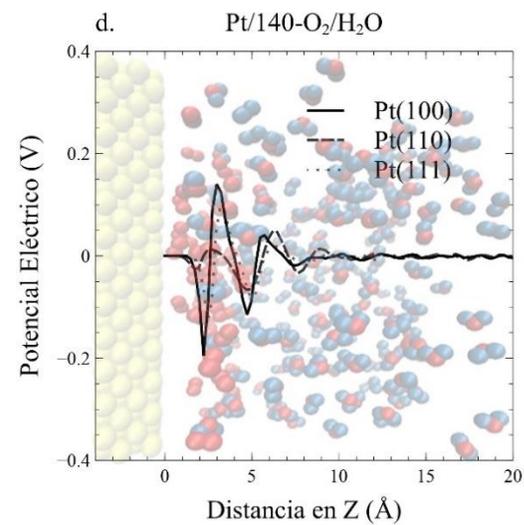
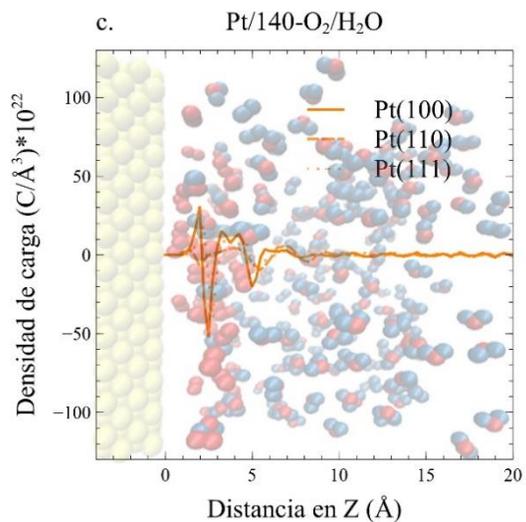
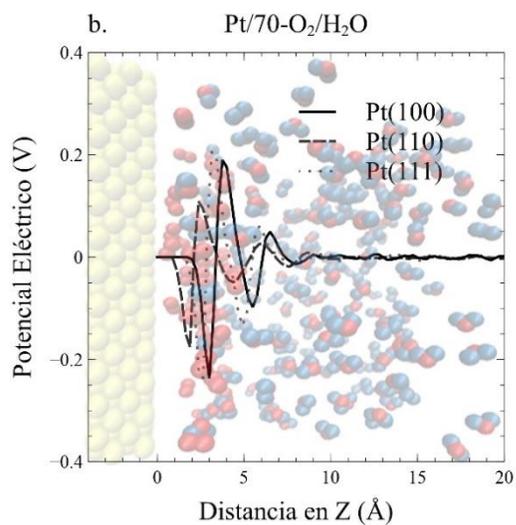
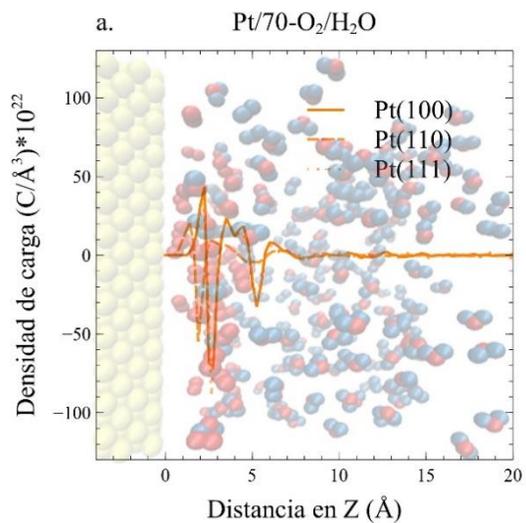


Figura 19. Perfiles de densidad de carga y potencial eléctrico de la interfase $Pt/O_2/H_2O$ con concentraciones intermedias de O_2 , con 70, 140 y 210 moléculas de O_2 .

6.3. Perfiles para $X_{O_2} = 0.0886$ a $X_{O_2} = 0.1273$

La **Figura 20 a), c) y e)** corresponden a cantidades de 280, 350 y 420 moléculas de O_2 causando una saturación de O_2 en la superficie. Los perfiles son muy similares con el aumento del número de moléculas y entre las diferentes superficies. No se observan picos de adsorción de agua, sino que esta empieza a aumentar hasta su valor de bulto, lo cual indica una separación de la fase de O_2 y el agua. Las **Figura 20 b), d) y f)** muestran un primer pico de adsorción de O_2 ya que la superficie ya está saturada, los picos tienen 0.2, 0.17 y 0.12 $atomos/\text{\AA}^3$ para Pt (111), Pt (100) y Pt (110) respectivamente. También aparece un segundo y tercer pico de O_2 el cual define una pequeña zona de solvatación de O_2 en agua entre 5-10 \AA , 7-12 \AA y 10-15 \AA para cada concentración.

Los picos de densidad de carga de la **Figura 21 a), c) y e)** siempre varían ligeramente alrededor de cero. Las sub figuras ampliadas muestran que el primer pico es siempre positivo y esto indica que existe aún un primer pico de H_w interactuando con el O_2 , luego de este pico aparece nuevamente un pico negativo de la misma magnitud que lo balancea. También se observa en la figura ampliada que existe una importante distorsión a 10 \AA , la cual es la distancia de la DCE para todos los casos de concentración.

Debido a la baja densidad de carga en la interface, el perfil de potencial de la **Figura 21 b), d) y f)** también varían alrededor de cero, sin embargo, las sub figuras muestran pozos de potencial muy pronunciados como resultado de la fluctuación de carga inicial; la extensión del pozo de potencial coincide con las zonas de solvatación definidas anteriormente, para 5-10 \AA , 7-12 \AA and 10-15 \AA , por lo tanto, el efecto observado es una transferencia de electrones externa.

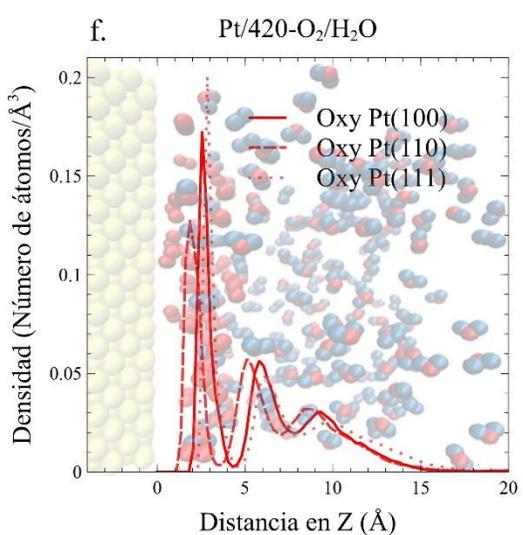
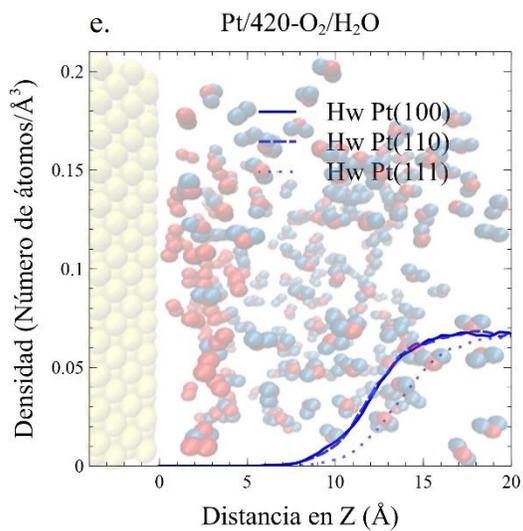
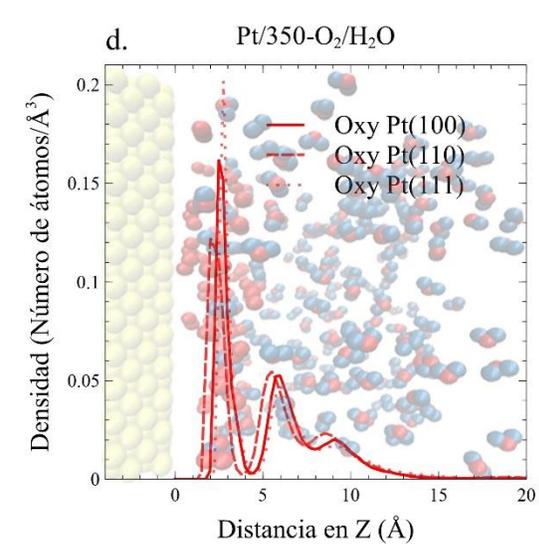
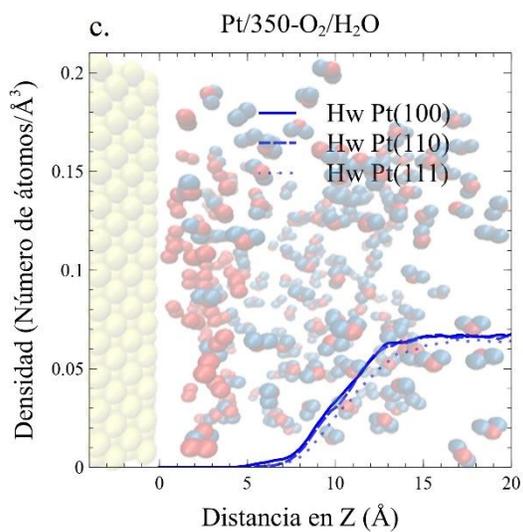
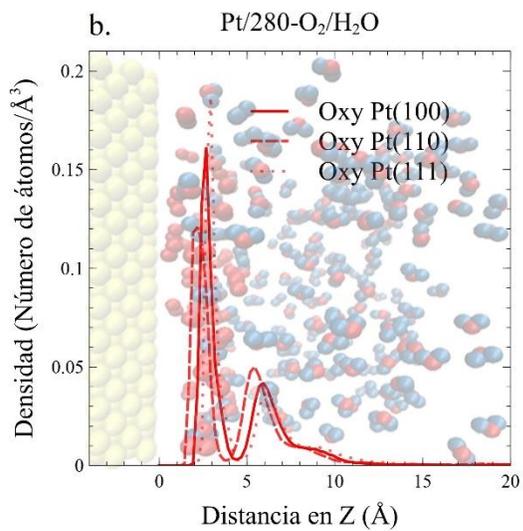
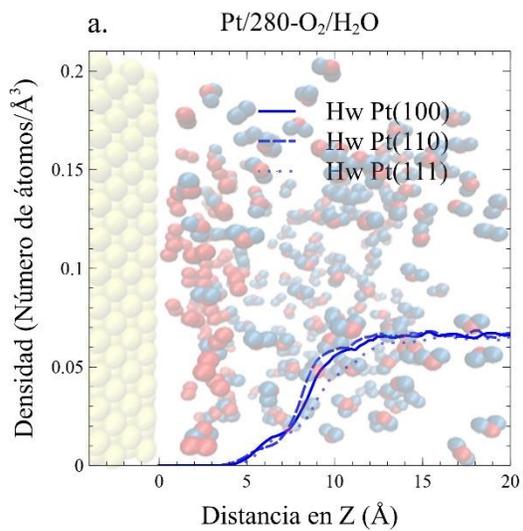
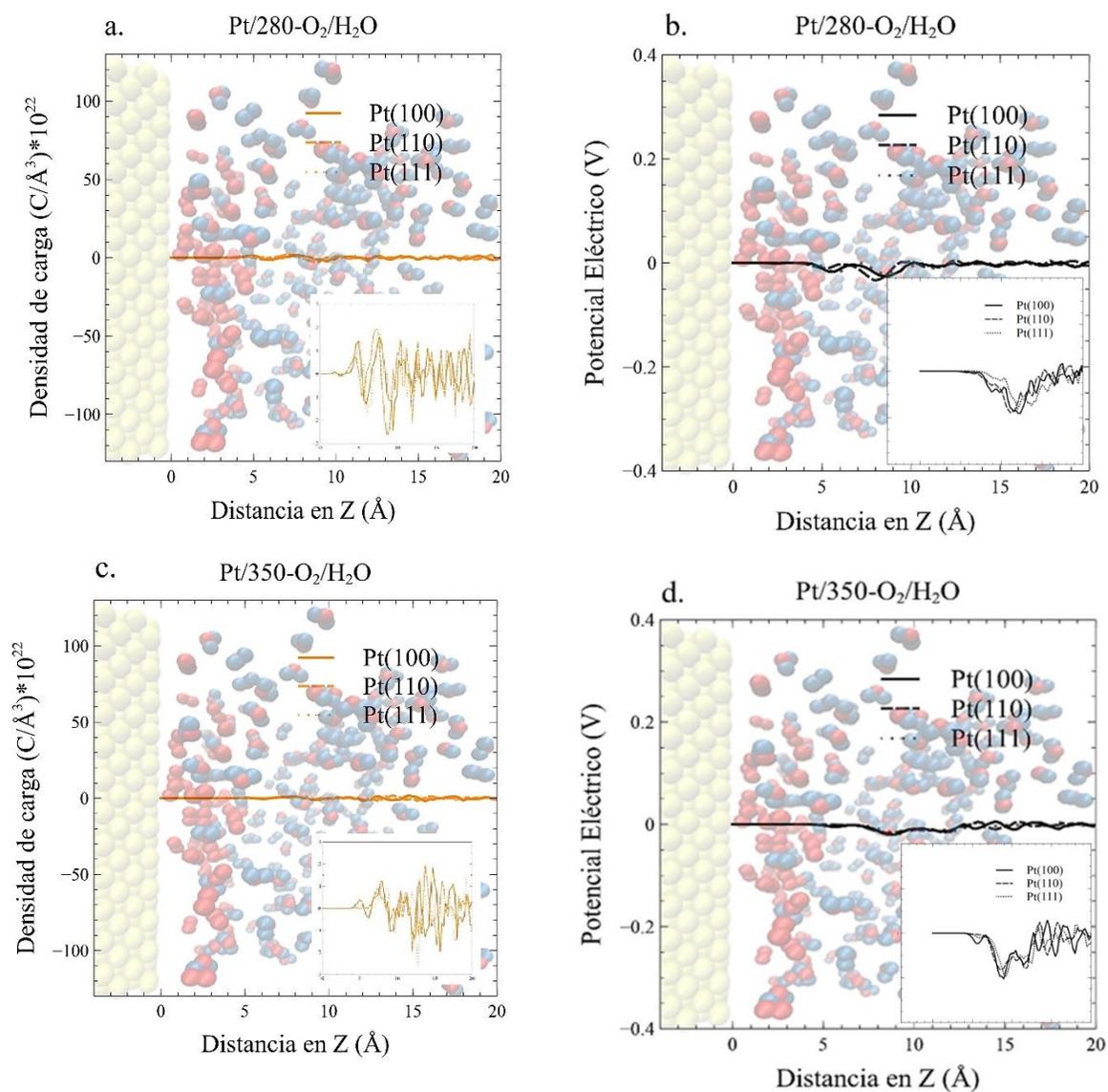


Figura 20. Perfiles de densidad de H_w y O_2 en la interfase $Pt/O_2/H_2O$ con altas concentraciones de O_2 con 280, 350 y 420 moléculas de O_2 .



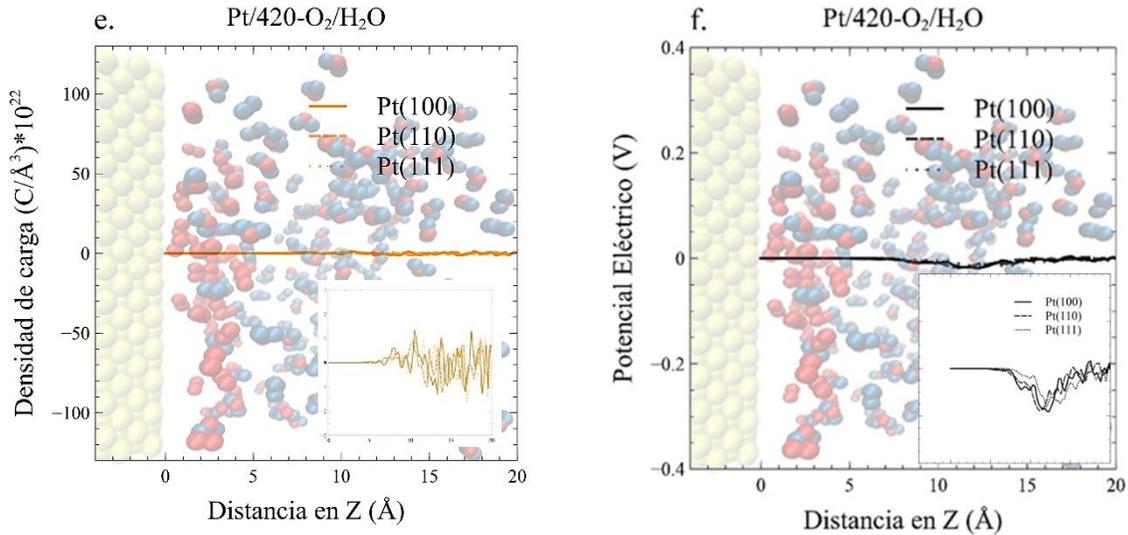


Figura 21. Perfiles de densidad de carga y potencial eléctrico para la interfase Pt/ O_2 / H_2O con altas concentraciones de O_2 con 280, 350 y 420 moléculas de O_2 .

Resumiendo, para las interfases sin concentración de O_2 , Pt(111) posee la mejor adsorción de agua, y, en consecuencia, los picos de densidad de átomos, de carga y potencial son más pronunciados para esta superficie; en este caso también se observó la adsorción de agua tanto por O_w como por H_w . Después, cuando se añade O_2 con concentraciones representativas de una PEMFC, existe una competición de la adsorción de agua y oxígeno, donde Pt (111) tiene la mejor adsorción de O_2 y Pt (100) tiene preferencia por H_2O . Respecto a Pt (110), esta es la superficie que tiene la menor afinidad por agua en presencia de O_2 .

También se observó una situación particular para Pt (100) con $X_{O_2} = 0.0247$ o 70 O_2 , el cual mejora la adsorción de agua debido a la presencia de O_2 . A medida que se aumenta la concentración de O_2 , aparece una zona donde el agua y el O_2 coexisten, hasta que se alcanza una saturación a $X_{O_2} = 0.0886$ o 280 O_2 , en la cual las fases de O_2 y H_2O empiezan a separarse y la interacción de las dos fases disminuye generando un comportamiento más suave en los perfiles de carga y potencial, desapareciendo así el comportamiento característico de la EDC, sin embargo, al realizar un zoom a los perfiles de altas concentraciones, se observaron aún fluctuaciones en la carga y el potencial, alrededor de 10 Å.

Las densidades de carga obtenidas hasta 10 Å están de acuerdo con la teoría de la DCE y también están relacionadas con interacciones tipo puente de hidrógeno entre moléculas de agua y entre agua, O_2 y Pt. Finalmente es importante notar que la forma no-monotónica de los perfiles de potencial se debe a la descripción molecular de este trabajo, teniendo en cuenta así la concentración y orientación de los dipolos de agua en cada caso, esta descripción

molecular es diferente al enfoque de campo promedio que usa la ecuación de Poisson Boltzmann la cual promedia el comportamiento del solvente.

Además de lo ya expuesto en relación con resultados experimentales, es notable la situación de la faceta $Pt(111)$, de la cual diversos estudios tanto teóricos como experimentales muestran que es la de mayor actividad para la ORR [44,136], esto debido a la afinidad de $Pt(111)$ por O_2 la cual se observó en todos los perfiles de densidad con un mayor pico de densidad para esta superficie. Es notable que esta es la superficie que tiene una mayor composición en las nanopartículas que se fabrican comercialmente para PEMFC, donde se logran nanopartículas con forma de cubo-octaedro [137,138] cuyas superficies tienen un 57% de la faceta $Pt(111)$ y un 43% de la faceta $Pt(100)$, esta información será usada más adelante al incluir el sobrepotencial η_f en el modelo multiescala.

Finalmente, estos resultados están de acuerdo con otros resultados de simulación rigurosos como el estudio de Li, et al [103], en donde estos autores estudiaron la interfase $Pt/O_2/H_2O$ con concentraciones arbitrarias de O_2 , sin relación con la concentración en una PEMFC, el alcance del trabajo citado son los perfiles de densidad de carga, sin dar detalle de la formación de la DCE y sin obtener perfiles de potencial eléctrico. Por lo tanto, el aporte de esta tesis consiste en la obtención e interpretación de los perfiles para las concentraciones operacionales de la PEMFC, y la obtención de perfiles de potencial, además, a través de los sobrepotenciales que engloban el efecto de la DCE se observa su efecto en el comportamiento de la celda PEMFC.

6.4. Sobrepotenciales η_f

La **Figura 22** muestra los sobrepotenciales calculados para cada superficie, estos se presentan como valores discretos y no como un ajuste de datos pues dependen de la configuración específica del sistema en cada caso, sin embargo, describen la naturaleza de la DCE en el límite de la capa difusa y el seno del fluido, es decir a 10 \AA de la superficie. Los datos de “ η_f prom” de la **Tabla 16** corresponden a un promedio con 43% de Pt (100) y 57% de Pt (111), debido a la fabricación comercial de nanopartículas de Pt [137,138]. La convención de signos de este trabajo significa que el sobrepotencial con un valor negativo es debido a la presencia de carga positiva, de igual forma el sobrepotencial positivo denota la presencia de cargas negativas.

Tabla 16. Sobrepotenciales promedio calculados para cada concentración.

Fracción molar de O_2	η_f prom (V)
0.0000	-0.001863

0.0247	-0.003407
0.0464	-0.001299
0.0680	-0.003557
0.0896	0.004808
0.1084	0.009289
0.1273	0.006006

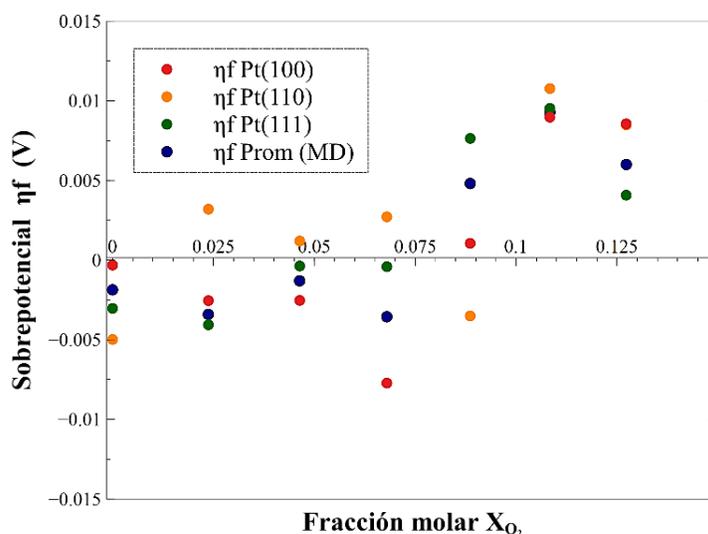


Figura 22. Sobrepotenciales calculados vs fracción molar de O_2 .

Los sobrepotenciales negativos denotan un trabajo hecho por el campo eléctrico, en la transferencia de electrones, debido a la presencia de carga neta positiva, es decir la prevalencia de densidad de H_w sobre O_w a 10\AA de la superficie. Este es el caso de Pt(111) y Pt (100) (puntos rojos y verdes en la **Figura 22**), las cuales tienen η_f negativos para $0 < X_{O_2} \leq 0.068$, pues estas son las superficies con mayor afinidad por el agua y por O_2 , en consecuencia favorecen la presencia de carga positiva de H_w , y se espera que estos H_w estén interactuando por medio de puentes de hidrógeno con los picos negativos de O_w , respecto a esto hay trabajos que muestran la gran importancia de la presencia de puentes de hidrógeno para la transferencia de H^+ y la transferencia de electrones en la ORR, desde el punto de vista de métodos de simulación cuántica para superficies de Pt (111) [139,140]. Por otro lado, para el intervalo de concentraciones $0 < X_{O_2} \leq 0.068$, la superficie de Pt (110) genera sobrepotenciales positivos debido al bajo efecto de esta superficie en la organización del agua, en comparación con las otras superficies, y la baja ocurrencia de picos de densidad de carga.

6.5. Resultados del modelo multiescala

Los resultados del modelo multiescala se obtuvieron en términos del coeficiente de arrastre electro osmótico “beta”, el cual fue obtenido variando la densidad de corriente, la humedad relativa del cátodo “RHC” y la humedad relativa del ánodo “RHA”. Beta representa el flujo de agua en la membrana, sobre el flujo de H^+ a través de esta. Si Beta es positiva y alta, esto denota un flujo de agua desde el ánodo hacia el cátodo, por ejemplo, a bajas densidades de corriente se espera una baja producción de agua en el cátodo, y eso genera un transporte difusional de agua desde el ánodo al cátodo. Por el contrario, el flujo de agua desde el cátodo hacia el ánodo debido a una alta producción de agua en el cátodo genera valores de beta bajos y negativos, de esta forma beta disminuye a medida que la densidad de corriente aumenta.

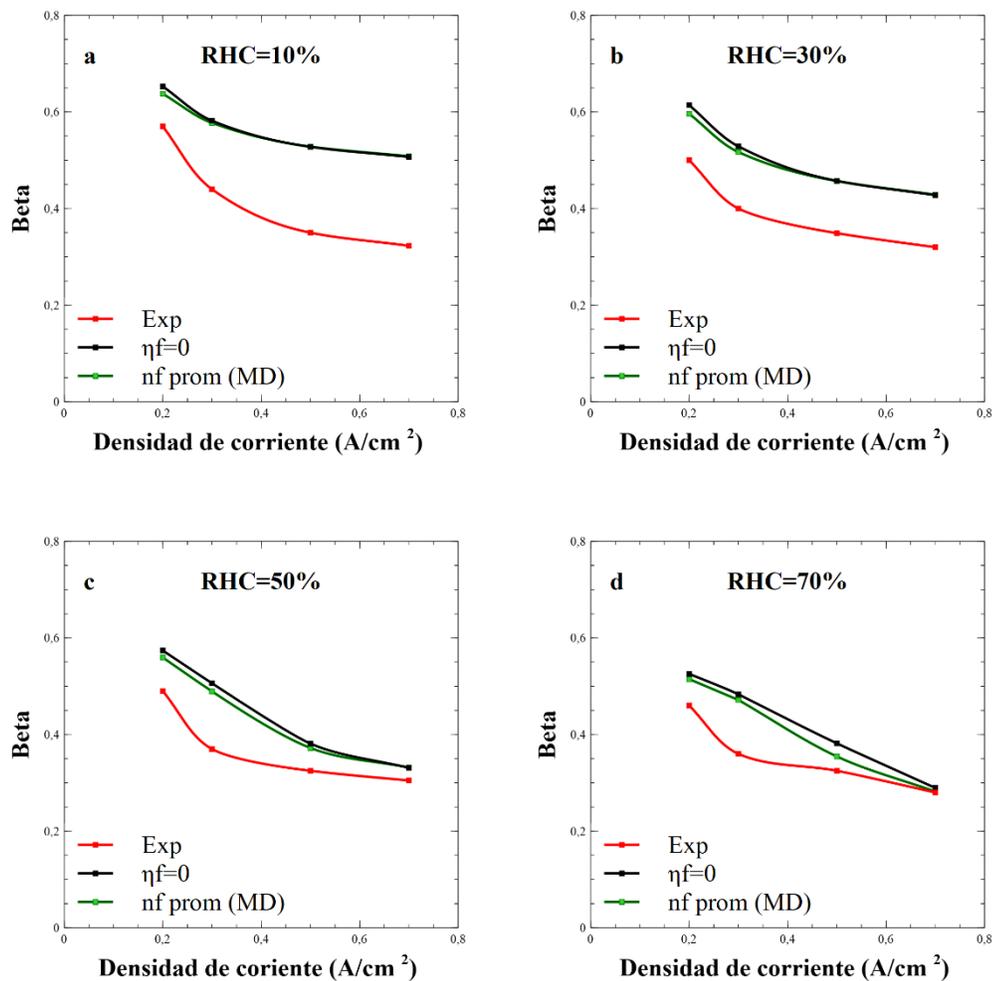


Figura 23 . Resultados del modelo multiescala variando la humedad relativa del cátodo y la densidad de corriente.

En la **Figura 23** y **Figura 24** “exp” muestra los resultados experimentales a las mismas condiciones de la simulación multiescala, tomados del trabajo de Yan et al. [141], “ $\eta_f = 0$ ” son los resultados de la simulación multiescala sin la inclusión de los sobrepotenciales, y “ $\eta_f prom (DM)$ ” son los resultados incluyendo los sobrepotenciales anteriormente calculados desde dinámica molecular en esta tesis, con 43% de Pt(100) y 57% de Pt(111); en todos los casos “ $\eta_f = 0$ ”, subestima la producción de agua en el cátodo. Los siguientes resultados muestran el efecto de la inclusión de “ $\eta_f prom (DM)$ ”, es decir del sistema $Pt/O_2/H_2O$, en el mejoramiento del modelo para reproducir el comportamiento experimental de la celda.

En la **Figura 23 a), b) y c)**, al aumentar la humidificación del aire en el cátodo desde 10% hasta el 70%, el modelo “ $\eta_f prom (DM)$ ”, muestra mejor comportamiento hasta bajas densidades de corriente inferiores a $0.3 A/cm^2$, esto es consecuente con el hecho de que el modelo molecular usando DM no considera la presencia de carga en la superficie del metal. Finalmente, en la **Figura 23 d)**, con un 70% de RHC, hay un mayor mejoramiento para todas las densidades de corriente debido al alto contenido de agua en la interface catódica. Este hecho revela la importancia de la presencia del agua y de la interface catódica $Pt/O_2/H_2O$, en el desempeño de la celda; también es notable en la **Figura 23 d)**, que el mejoramiento del modelo es de un 50% del modelo “exp”, para una densidad de corriente de $0.5 A/cm^2$.

Con base en lo anterior, en la **Figura 24** la densidad de corriente se mantuvo en $0.5 \frac{A}{cm^2}$ con dos valores de humedad relativa en el ánodo entre 70% y 90%, luego se varió el contenido de humedad del cátodo “RHC”. En estos casos, el modelo $\eta_f prom (MD)$ aumentó la exactitud del modelo para grados de humidificación superiores al 60%, esto demuestra una vez más la importancia de la presencia del agua en la interface.

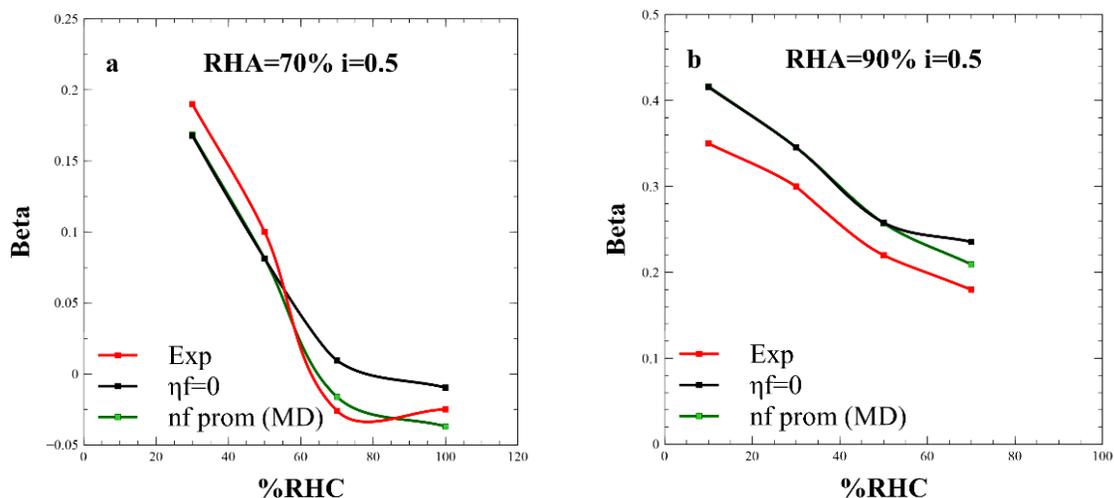


Figura 24. Resultados del modelo multiescala variando la humedad relativa del cátodo con una densidad de corriente fija $i = 0.5 \frac{A}{cm^2}$.

Los resultados para $RHC \geq 60\%$ consideran la presencia de la interfase $Pt/O_2/H_2O$ en el ensamble electrodo membrana de una PEMFC, a pesar de que no se considera la presencia del ionómero o membrana en las simulaciones DM. Sobre esto, los trabajos experimentales evidencian la existencia de Pt/H_2O por medio de experimentos de tomografía crioeléctrica STEM, donde se demostró que la interfase no es accesible para el ionómero en el caso de la estructura interna del catalizador de Pt en poros de 1 a 5 nm. También, el trabajo de Litster et al. [47] ha demostrado la ocurrencia de la ORR en la interfase Pt/H_2O debido al transporte de H^+ a altos contenidos de agua, sin la necesidad de participación del ionómero. Lo anterior demuestra la importancia de los altos contenidos de humedad en la exactitud del modelo, aún sin considerar otros factores como la presencia del ionómero.

Se espera que a altas densidades de corriente y bajos RHC, existan otros factores que afecten el valor del sobrepotencial y el comportamiento de la celda PEMFC, por ejemplo, la presencia de carga en el electrodo, la existencia de la “fase triple” con el ionómero ($Pt/O_2/H_2O - ionómero$), y también el efecto de la interfase anódica; se recomienda la evaluación de estos términos en un próximo trabajo, para observar si tienen efecto en el mejoramiento del modelo.

7. Conclusiones

- En esta tesis se evidenció el efecto de las superficies de $Pt(100)$, $Pt(110)$ y $Pt(111)$ en la configuración de la doble capa formada en el sistema $Pt/O_2/H_2O$, por medio de dinámica molecular. Se calcularon los perfiles de densidad de átomos, de densidad de carga y de potencial eléctrico y se verificó la formación de la DCE en una extensión de 10\AA debido a la presencia de capas sucesivas de carga positiva y negativa. La forma no monótona de los perfiles de potencial eléctrico fue característica de la gran cantidad de dipolos de agua en la interface, así mismo el efecto de estos perfiles de potencial se mantuvo hasta 10\AA .

En ausencia de O_2 la superficie de $Pt(111)$ mostró mejor afinidad por H_2O , mientras en presencia de O_2 la superficie de $Pt(100)$ mostró más afinidad por H_2O y la faceta $Pt(111)$ tuvo más afinidad con O_2 , en ausencia de otros efectos como la interacción con cadenas de la membrana. Por esta razón los perfiles de densidad, de densidad de carga y de potencial eléctrico fueron más pronunciados para estas superficies.

- A medida que se aumentaba la concentración de O_2 de acuerdo con las condiciones de operación de la PEMFC, La interfase mostró fenómenos de interés como: la adsorción de agua tanto por H_w como por O_w , la formación de una bicapa de agua, la adsorción competitiva entre H_2O y O_2 , la interacción entre O_2 y H_w mediada por puentes de hidrógeno, la saturación de la superficie con O_2 , y una separación de las fases de O_2 y H_2O .
- El comportamiento de la doble capa con la sucesión de cargas opuestas se mantuvo hasta una concentración de $X_{O_2} = 0.068$ o 280 moléculas, es decir para concentraciones intermedias justo antes de alcanzar la saturación de O_2 en la superficie. A concentraciones superiores el agua adquirió su configuración de bulto con pequeñas variaciones de densidad de carga, que sin embargo fueron significativas a la distancia de 10\AA .
- Los perfiles de carga y potencial muestran un comportamiento oscilatorio o no monótono, lo cual es característico de una distribución de cargas opuestas o dipolos, esto está en concordancia con las más recientes investigaciones de la doble capa eléctrica desde un punto de vista molecular.
- El comportamiento de la interfase fue representado por medio del sobrepotencial eléctrico, para las superficies de $Pt(100)$ y $Pt(111)$ y concentraciones inferiores a $X_{O_2} = 0.068$ o 280 moléculas de O_2 se obtuvieron valores negativos de

sobrepotencial los cuales favorecen la transferencia de carga en la interfase. Para concentraciones superiores se obtuvieron sobrepotenciales positivos debido a una menor presencia de H_w interactuando con O_2 , a una distancia de 10 Å.

- Adicionalmente a los objetivos de este trabajo, se usó un modelo multiescala con la inclusión de Pt (111) y Pt (100) en porcentajes del 57% y 43% respectivamente, a condiciones de operación de la PEMFC, el cual fue validado con información experimental del coeficiente de arrastre electroosmótico “ β ”. Este modelo permitió corroborar lo obtenido teóricamente con los datos experimentales disponibles. La inclusión de los sobrepotenciales afectó positivamente la reproducibilidad del modelo multiescala y mostró que la inclusión del sistema interfacial $Pt/O_2/H_2O$ tiene un importante efecto en el comportamiento de la celda para humedades relativas del cátodo superiores al 60%, lo cual concuerda con la alta cantidad de agua.
- Se espera que la exactitud del modelo multiescala mejore con la adición del efecto de las cadenas de monómero y la carga eléctrica en el metal. Adicionalmente, se espera que el presente trabajo genere un importante aporte al entendimiento de las interacciones del sistema $Pt - O_2 - H_2O$ y en especial su relevancia cuando se considera el efecto en el comportamiento global de una PEMFC.

8.Publicaciones

Artículo: Núñez-Toledo, L. E., Castañeda, S., & Orozco-Gallo, D. C. (2020). PEMFCs multiscale modeling: Determination of overpotential with description of electron transfer in cathodic EDL at different O₂ concentrations. *Electrochimica Acta*, 331. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135361>

Ponencia internacional: Núñez Toledo, L. E., Castañeda Ramírez, S., & Ribadeneira Paz, R. (2018). Multiscale Modeling of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell: Effect of Electric Double Layer in Cathodic Interface at Different O₂ Concentrations-Abstract MA2018-02 1360. *ECS Meeting Abstracts*. <http://ma.ecsdl.org/content/MA2018-02/41/1360.abstract>

Poster: Núñez Toledo, L. E., Castañeda Ramírez, S., Pérez Mendoza, A. E., & Ribadeneira Paz, R. (2016). *Estimation of the Cathodic Overpotential for the Double Layer Structure in Pemfcs Using MD-Abstract MA2016-02 4091*. <http://ma.ecsdl.org/content/MA2016-02/53/4091.abstract>

Poster: Núñez-Toledo, L. E., Ribadeneira, R. E., & Castañeda Ramírez, S. (2017). Estimación del sobrepotencial catódico para la estructura de la doble capa de PEMFC usando DM. *V Jornada Técnica de Ingeniería Química e Ingeniería Biológica*.

9. Bibliografía

- [1] United Nations Environment Programme, GOAL 7: Affordable and clean energy, (n.d.). <https://www.unenvironment.org/explore-topics/sustainable-development-goals/why-do-sustainable-development-goals-matter/goal-7>.
- [2] S. Shamim, K. Sudhakar, B. Choudhary, J. Anwar, A review on recent advances in proton exchange membrane fuel cells: Materials, technology and applications, (n.d.). <http://www.imedpub.com/articles/a-review-on-recent-advances-in-proton-exchange-membrane-fuel-cellsmaterials-technology-and-applications.pdf> (accessed September 6, 2017).
- [3] Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S.C. Cho, X.C. Adroher, A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Appl. Energy* 88 (2011) 981–1007. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.030>.
- [4] G.J. (Gordon J., Kearley, V.K. Peterson, Neutron applications in materials for energy, n.d.
- [5] K. Munoz-Ramos, J.W. Pratt, A.A. Akhil, B.L. Schenkman, L.E. Klebanoff, D.B. Curgus, Electrical analysis of proton exchange membrane fuel cells for electrical power generation on-board commercial airplanes, 2012 IEEE Transp. Electrifi. Conf. Expo, ITEC 2012. (2012). <https://doi.org/10.1109/ITEC.2012.6243429>.
- [6] T. Byer, E. Crousillat, M. Dussan, Latin America and the Caribbean Region Energy Sector – Retrospective Review and Challenges, ESMAP Tech. Pap. 123/09. (2009) 228.
- [7] B.O.T. Holton, J.W. Stevenson, The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, (2013) 259–271.
- [8] Max Planck institute for eisenforschung GMBH, Oxygen Reduction Reaction, (n.d.).
- [9] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17886–17892. <https://doi.org/10.1021/jp047349j>.
- [10] N.P. Subramanian, T.A. Greszler, J. Zhang, W. Gu, R. Makharia, Pt-Oxide Coverage-Dependent Oxygen Reduction Reaction (ORR) Kinetics, 159 (2012). <https://doi.org/10.1149/2.088205jes>.
- [11] J. Newman, K. Thomas Alyea, *Electrochemical systems*, John Wiley and sons, Hoboken, New Jersey, 2004.
- [12] S.K. Ratkje, The Overpotential as a Surface Singularity Described by Nonequilibrium Thermodynamics, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 779. <https://doi.org/10.1149/1.1836538>.
- [13] S. Castañeda Ramírez, A.E. Pérez Mendoza, J. Carmona, R.E. Ribadeneira Paz,

Multiscale Modeling of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell: Atomistic Fuel Cell Model, ECS Trans. MA2015-01 (2015) 1791. <https://doi.org/10.1149/06628.0019ecst>.

- [14] S. Castaneda Ramirez, a. E. Perez Mendoza, R.E. Ribadeneira Paz, Multiscale Modeling of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell: Macroscopic Fuel Cell Model and Experimental Validation, ECS Trans. 66 (2015) 19–39. <https://doi.org/10.1149/06628.0019ecst>.
- [15] A. Frumkin, WasserstoffÜberspannung und Struktur der Doppelschicht., Z Phys Chem. (1933) 121–133.
- [16] A.N. Frumkin, Some general questions of electrochemical kinetic and the theory of ionic reactions, 35 (1957) 1578.
- [17] Ren21, Renewables - Global futures report 2013, Ren21. (2013) 74.
- [18] Congreso de Colombia, Ley N° 1715 del 13 de mayo de 2014, Upme. (2014) 26. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>.
- [19] UPME, Plan Energetico Nacional Colombia: Ideario Energético 2050, Unidad Planeación Min. Energética, Repub. Colomb. (2015) 184. http://www.upme.gov.co/Docs/PEN/PEN_IdearioEnergetico2050.pdf.
- [20] A. Martínez, D. Barreneche, D. Bellon, D. Plata, D. Latorre, A. Porras, L. Rincón, Estudio De Factibilidad De La Economia Del Hidrógeno En Colombia, (n.d.).
- [21] E4tech, The Fuel Cell Industry Review 2018 2 FUEL CELL INDUSTRY REVIEW 2018 ACKNOWLEDGEMENTS, (2018). www.FuelCellIndustryReview.com.
- [22] Office of efficiency and renewable energy, Comparison fuel cell technologies, (n.d.). <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/comparison-fuel-cell-technologies>.
- [23] D. Ibrahim, Siddiqui Osamah, Ammonia Fuel Cells, Oliver Walter, 2020.
- [24] J.M. Ali Emadi, Mehrdad Ehsani, Vehicular electric power systems: Land, Sea, Air and Space vehicles, 2004.
- [25] S. Thomas, Fuel Cell and Battery Electric Vehicles compared, Natl. Hydrog. Association Conf. Hydrog. Expo. (2009) 1–12. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/downloads/fuel-cell-and-battery-electric-vehicles-compared>.
- [26] Y.M.A. Welaya, M.M. El Gohary, N.R. Ammar, A comparison between fuel cells and other alternatives for marine electric power generation, Int. J. Nav. Archit. Ocean Eng. 3 (2011) 141–149. <https://doi.org/10.2478/ijnaoe-2013-0057>.
- [27] Sunita Satyapal, U . S . Department of Energy Hydrogen and Fuel Cell Overview, U.S. Dep. Energy EERE. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.canlet.2014.07.023>.
- [28] H. Tawfik, Y. Hung, D. Mahajan, Bipolar Plate Durability and Challenges, Elsevier Inc., 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386936-4.10005-3>.
- [29] S.H. Akella, E. D, S.S. Sai, A. Ahire, N.K. Mal, Studies on structure property relations of efficient decal substrates for industrial grade membrane electrode assembly

development in pemfc, *Sci. Rep.* 8 (2018) 2–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30215-0>.

- [30] A. Jayakumar, S. Singamneni, M. Ramos, A.M. Al-Jumaily, S.S. Pethaiah, Manufacturing the gas diffusion layer for PEM fuel cell using a novel 3D printing technique and critical assessment of the challenges encountered, *Materials (Basel)*. 10 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.3390/ma10070796>.
- [31] S. Porstmann, T. Wannemacher, T. Richter, Overcoming the challenges for a mass manufacturing machine for the assembly of PEMFC stacks, *Machines*. 7 (2019). <https://doi.org/10.3390/machines7040066>.
- [32] S. Pasupathi, J.C. Calderon Gomez, H. Su, H. Reddy, P. Bujlo, C. Sita, HT-PEMFC Modeling and Design, *Recent Adv. High-Temperature PEM Fuel Cells*. (2016) 32–54. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809989-6.00004-9>.
- [33] T. Lochner, L. Hallitzky, M. Perchthaler, M. Obermaier, J. Sabawa, S. Enz, A.S. Bandarenka, Local degradation effects in automotive size membrane electrode assemblies under realistic operating conditions, *Appl. Energy*. 260 (2020) 114291. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114291>.
- [34] S. Shahgaldi, A. Ozden, X. Li, F. Hamdullahpur, A novel membrane electrode assembly design for proton exchange membrane fuel cells: Characterization and performance evaluation, *Electrochim. Acta*. 299 (2019) 809–819. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.064>.
- [35] E. Spohr, K. Heinzinger, A Molecular Dynamics Study on the Water / Metal Interfacial Potential, 1261 (1988) 1358–1363.
- [36] E. Spohr, Computer simulation of the water/platinum interface, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6171–6180. <https://doi.org/10.1021/j100353a043>.
- [37] R. Li, L. Wang, Q. Yue, H. Li, S. Xu, J. Liu, Insights into the adsorption of oxygen and water on low-index Pt surfaces by molecular dynamics simulations, *New J. Chem.* 38 (2014) 683–692. <https://doi.org/10.1039/C3NJ01314F>.
- [38] M. Paluch, Surface potential at the water-air interface, *Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska, Sect. AA--Chemia*. 70 (2016).
- [39] D.J. Gavaghan, S.W. Feldberg, Extended electron transfer and the Frumkin correction, *J. Electroanal. Chem.* 491 (2000) 103–110. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00210-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00210-2).
- [40] S.W. Feldberg, Implications of extended heterogeneous electron transfer, *J. Electroanal. Chem.* 198 (1986) 1689–1699. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [41] A. Satoh, *Introduction to Practice of Molecular Simulation*, Elsevier, 2011.
- [42] R. Nave, M. Olmo, Repulsión de Pauli en moléculas iónicas, (n.d.). <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/molecul/Paulirep.html#:~:text=Repulsión de Pauli en Moléculas Iónicas&text=Esta fuerza de repulsión es,por el principio de exclusión%22>. (accessed March 11, 2020).

- [43] Royal Society of Chemistry, Oxygen Reduction Reaction, (2020). <http://www.rsc.org/suppdata/c6/ra/c6ra23100d/c6ra23100d1.pdf>.
- [44] A.M. Gómez-Marín, R. Rizo, J.M. Feliu, Some reflections on the understanding of the oxygen reduction reaction at Pt(111), *Beilstein J. Nanotechnol.* 4 (2013) 956–967. <https://doi.org/10.3762/bjnano.4.108>.
- [45] M.A. Quiroga, K.-H. Xue, T.-K. Nguyen, M. Tu odziecki, H. Huang, A.A. Franco, A Multiscale Model of Electrochemical Double Layers in Energy Conversion and Storage Devices, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) E3302–E3310. <https://doi.org/10.1149/2.029408jes>.
- [46] E. Padgett, N. Andrejevic, Z. Liu, A. Kongkanand, W. Gu, K. Moriyama, Y. Jiang, S. Kumaraguru, T.E. Moylan, R. Kukreja, D.A. Muller, Connecting fuel cell catalyst nanostructure and accessibility using quantitative cryo-stem tomography, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F173–F180. <https://doi.org/10.1149/2.0541803jes>.
- [47] L. Hu, M. Zhang, S. Komini Babu, A. Kongkanand, S. Litster, Ionic Conductivity over Metal/Water Interfaces in Ionomer-Free Fuel Cell Electrodes, *ChemElectroChem.* 6 (2019) 2659–2666. <https://doi.org/10.1002/celec.201900124>.
- [48] G. Lippmann, Relations entre les phenomenes electriques et capillaires, *Ann. Chim. Phys.* (1875).
- [49] H. Helmholtz, Studien über electrische Grenzschichten, *Ann. Phys.* 243 (1879). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.18792430702>.
- [50] M. GOUY., De La Charge Électrique a La Surface D'Un Électrolyte, *J.de Phys.* (1910) 457–468.
- [51] D.L. Chapman, A contribution to the theory of Electrocapillarity, *Theor. Comput. Sci.* 37 (1985) 475. [https://doi.org/10.1016/0304-3975\(85\)90090-8](https://doi.org/10.1016/0304-3975(85)90090-8).
- [52] J.O.M. Bockris, E.C. Potter, The mechanism of hydrogen evolution at nickel cathodes in aqueous solutions, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 614–628. <https://doi.org/10.1063/1.1700503>.
- [53] J.O.M. Bockris, B.E. Conway, Determination of the faradaic impedance at solid electrodes and the electrodeposition of copper, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 707–716. <https://doi.org/10.1063/1.1744219>.
- [54] R.J. Watts-Tobin, The interface between a metal and an electrolytic solution, *Philos. Mag.* 6 (1961) 133–153. <https://doi.org/10.1080/14786436108238358>.
- [55] J.O.M. Bockris, M.A. V Devanathan, K. Muller, On the structure of charged interfaces, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 274 (1963) 55–79. <https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0114>.
- [56] L.B. Bhuiyan, C.W. Outhwaite, Comparison of the modified Poisson-Boltzmann theory with recent density functional theory and simulation results in the planar electric double layer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 3467–3473. <https://doi.org/10.1039/b316098j>.
- [57] E.O. Ulloa-Dávila, L.B. Bhuiyan, An analysis of the fluctuation potential in the

- modified Poisson-Boltzmann theory for restricted primitive model electrolytes, *Condens. Matter Phys.* 20 (2017) 1–16. <https://doi.org/10.5488/CMP.20.43801>.
- [58] G.M. Torrie, J.P. Valleau, Electrical double layers. I. Monte Carlo study of a uniformly charged surface, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 5807–5816. <https://doi.org/10.1063/1.440065>.
- [59] D. Henderson, D. Boda, Insights from theory and simulation on the electrical double layer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 3822–3830. <https://doi.org/10.1039/b815946g>.
- [60] O. V. Semashko, S. V. Burov, E.N. Brodskaya, Simulation of the electrical double layer of a spherical micelle of an anionic substance with regard to the solvent structure, *Colloid J.* 71 (2009) 846–851. <https://doi.org/10.1134/S1061933X09060143>.
- [61] E.N. Brodskaya, A.A. Vanin, Effect of water on the local electric potential of simulated ionic micelles, *J. Chem. Phys.* 143 (2015) 044707. <https://doi.org/10.1063/1.4927089>.
- [62] A. Nouri-Khorasani, K. Malek, A. Malek, T. Mashio, D.P. Wilkinson, M.H. Eikerling, Molecular modeling of the proton density distribution in a water-filled slab-like nanopore bounded by Pt oxide and ionomer, (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586115006781#fig0075> (accessed November 11, 2019).
- [63] A.N. Khorasani, *Nanoscale Phenomena in Ultrathin Catalyst Layers of PEM Fuel Cells: Insights from Molecular Dynamics*, Simon Fraser University, 2013. <http://summit.sfu.ca/item/12955>.
- [64] N.I. Christou, J.S. Whitehouse, D. Nicholson, N. Parsonage, A Monte Carlo Study of Fluid Water in Contact with Structureless Walls, *Dep. Chemisry, Imp. Coll.* (1981).
- [65] K. Heinzinger, E. Spohr, Computer simulations of water-metal interfaces, *Electrochim. Acta.* 34 (1989) 1849–1856. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(89\)85071-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)85071-6).
- [66] X. Xia, L. Perera, U. Essmann, M.L. Berkowitz, The structure of water at platinum / water interfaces Molecular dynamics computer simulations, *Surf. Sci.* 335 (1995) 401–415.
- [67] G. Nagy, K. Heinzinger, A Molecular Dynamics simulation of electrified platinum/water interfaces *, *J. Electroanal. Chem. Elsevier Sequoia S.A.* 296 (1990) 549–558. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)87271-K](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)87271-K).
- [68] M.L. Berkowitz, L. Perera, C. Hill, Molecular dynamics computer simulations of aqueous solution/platinum interface, (1994).
- [69] Y.I. Jhon, H.G. Kim, M.S. Jhon, The structure of water near platinum and its significance in water-adsorbent system: Molecular dynamics study, *J. Colloid Interface Sci.* 260 (2003) 9–18. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00250-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00250-3).
- [70] A. Nouri-Khorasani, K. Malek, A. Malek, T. Mashio, D.P. Wilkinson, M.H. Eikerling, Molecular modeling of the proton density distribution in a water-filled slab-like nanopore bounded by Pt oxide and ionomer, *Catal. Today.* 262 (2016) 133–140.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.020>.

- [71] R. Callejas-Tovar, P.B. Balbuena, Molecular dynamics simulations of surface oxide-water interactions on Pt(111) and Pt/PtCo/Pt3Co(111), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 20461–20470. <https://doi.org/10.1039/c1cp22490e>.
- [72] Y. Wang, P.B. Balbuena, Roles of Proton and Electric Field in the Electroreduction of O₂ on Pt(111) Surfaces: Results of an Ab-Initio Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 4376–4384. <https://doi.org/10.1021/jp037323c>.
- [73] Y. Gong, M. Zhou, Water adsorption on platinum dioxide and dioxygen complex: Matrix isolation infrared spectroscopic and theoretical study of three PtO₂-H₂O complexes, *ChemPhysChem.* 11 (2010) 1888–1894. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000104>.
- [74] F. Sedlmeier, J. Janecek, C. Sendner, L. Bocquet, R.R. Netz, D. Horinek, Water at polar and nonpolar solid walls (Review), *Biointerphases.* 3 (2008) FC23–FC39. <https://doi.org/10.1116/1.2999559>.
- [75] B. Timmer, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, Electrode kinetics and double layer structure, *Surf. Sci.* 18 (1969) 44–61. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(69\)90266-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(69)90266-0).
- [76] E. Yeager, E. Yeager, AN OVERVIEW OF THE ELECTROCHEMICAL INTERFACE AND OPTICAL SPECTROSCOPIC STUDIES To cite this version : HAL Id: jpa-00217148, *J. Phys. Colloq.* 38 (1977) C5-1-C5-17. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0039602869902660>.
- [77] M.Z. Bazant, K.T. Chu, B.J. Bayly, Current-Voltage Relations for Electrochemical Thin Films, 65 (2004) 1463–1484. <https://doi.org/10.1137/040609938>.
- [78] S.W. Feldberg, N. Sutin, Distance dependence of heterogeneous electron transfer through the nonadiabatic and adiabatic regimes, *Chem. Phys.* 324 (2006) 216–225. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.12.016>.
- [79] N.I. Christou, J.S. Whitehouse, D. Nicholson, N.G. Parsonage, Studies of high density water films by computer simulation, *Mol. Phys.* 55 (1985) 397–410. <https://doi.org/10.1080/00268978500101421>.
- [80] A. De Battisti, S. Trasatti, The Surface Potential of Water at Metal-Solution Interfaces, *Croat. Chem. Acta.* 48 (1976) 607–622.
- [81] F. Franks, *Water: a comprehensive treatise*, 1975.
- [82] P. Rama, Y. Liu, R. Chen, H. Ostadi, K. Jiang, Y. Gao, X. Zhang, R. Fisher, M. Jeschke, Multiscale modeling of single-phase multicomponent transport in the cathode gas diffusion layer of a polymer electrolyte fuel cell, *Energy and Fuels.* 24 (2010) 3130–3143. <https://doi.org/10.1021/ef100190c>.
- [83] L. Chen, Y.L. Feng, C.X. Song, L. Chen, Y.L. He, W.Q. Tao, Multi-scale modeling of proton exchange membrane fuel cell by coupling finite volume method and lattice Boltzmann method, *Int. J. Heat Mass Transf.* 63 (2013) 268–283. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.03.048>.
- [84] A.A. Franco, P. Schott, C. Jallut, B. Maschke, A Dynamic Mechanistic Model of an

- Electrochemical Interface, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1053. <https://doi.org/10.1149/1.2188353>.
- [85] A.A. Franco, P. Schott, C. Jallut, B. Maschke, A multi-scale dynamic mechanistic model for the transient analysis of PEFCs, *Fuel Cells*. 7 (2007) 99–117. <https://doi.org/10.1002/fuce.200500204>.
- [86] R.F. De Morais, P. Sautet, D. Loffreda, A.A. Franco, A multiscale theoretical methodology for the calculation of electrochemical observables from ab initio data: Application to the oxygen reduction reaction in a Pt(1 1 1)-based polymer electrolyte membrane fuel cell, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 10842–10856. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.109>.
- [87] S. Strahl, A. Husar, A.A. Franco, Electrode structure effects on the performance of open-cathode proton exchange membrane fuel cells: A multiscale modeling approach, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 9752–9767. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.218>.
- [88] C. Robin, M. Gerard, A.A. Franco, P. Schott, Multi-scale coupling between two dynamical models for PEMFC aging prediction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 4675–4688. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.040>.
- [89] L.F.L. Oliveira, C. Jallut, A.A. Franco, A multiscale physical model of a polymer electrolyte membrane water electrolyzer, *Electrochim. Acta*. 110 (2013) 363–374. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.214>.
- [90] S. Shimpalee, P. Satjaritanun, J.W. Weidner, S. Hirano, N. Tippayawong, Multiscale Modeling of PEMFC Using Co-Simulation Approach, 166 (2019) 534–543. <https://doi.org/10.1149/2.0291911jes>.
- [91] J. Bocker, R. Nazmutdinov, E. Spohr, K. Heinziger, Molecular dynamics simulation studies of the mercury-water interface, *Surf. Sci.* 335 (1995) 372. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00408-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00408-4).
- [92] E. Spohr, Molecular simulation of the electrochemical double layer, *Electrochim. Acta*. 44 (1999) 1697–1705. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00289-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00289-8).
- [93] E. Spohr, Molecular dynamics simulations of water and ion dynamics in the electrochemical double layer, *Solid State Ionics*. 150 (2002) 1–12. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00275-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00275-8).
- [94] E. Spohr, Effect of electrostatic boundary conditions and system size on the interfacial properties of water and aqueous solutions, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 6342–6348. <https://doi.org/10.1063/1.474295>.
- [95] E. Spohr, Molecular dynamics simulations of water and ion dynamics in the electrochemical double layer, 150 (2002) 1–12.
- [96] M.E. Selvan, Q. He, E.M. Calvo-Muñoz, D.J. Keffer, Molecular Dynamic Simulations of the Effect on the Hydration of Nafion in the Presence of a Platinum Nanoparticle, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 12848–12855. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02876>.
- [97] R. Jinnouchi, K. Kudo, N. Kitano, Y. Morimoto, Molecular Dynamics Simulations on

- O₂ Permeation through Nafion Ionomer on Platinum Surface, *Electrochim. Acta.* 188 (2016) 767–776. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.031>.
- [98] R. Callejas-Tovar, P.B. Balbuena, Molecular dynamics simulations of surface oxide-water interactions on Pt(111) and Pt/PtCo/Pt₃Co(111), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 20461–20470. <https://doi.org/10.1039/c1cp22490e>.
- [99] K.Y. Yeh, M. V Glasspool, J.M. J, J.K. Maranas, Multi-scale modeling of a cathode/electrolyte interface in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), in: 2011 AIChE Annu. Meet. Conf. Proceeding, Elsevier B.V., 2011.
- [100] G.F. Brunello, J.H. Lee, S.G. Lee, J. Il Choi, D. Harvey, S.S. Jang, Interactions of Pt nanoparticles with molecular components in polymer electrolyte membrane fuel cells: Multi-scale modeling approach, *RSC Adv.* 6 (2016) 69670–69676. <https://doi.org/10.1039/c6ra09274h>.
- [101] K. Makino, M. Chiba, T. Koido, Size-Dependent Activity of Platinum Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction in a PEFC with a Multiscale Approach, *ECS Trans.* 53 (2010) 1689–1699. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [102] R. Callejas-tovar, W. Liao, J.M. Martinez, D. Hoz, P.B. Balbuena, Molecular Dynamics Simulations of Surface Oxidation on Pt (111) and Pt / PtCo / Pt 3 Co (111), *Simulation.* (2011) 4104–4113.
- [103] R. Li, L. Wang, Q. Yue, H. Li, S. Xu, J. Liu, Insights into the adsorption of oxygen and water on low-index Pt surfaces by molecular dynamics simulations, *New J. Chem.* 38 (2014) 683–692. <https://doi.org/10.1039/c3nj01314f>.
- [104] C. O` Brien, Working with water in lammps, (n.d.). <https://sites.google.com/a/ncsu.edu/cjobrien/tutorials-and-guides/working-with-water-in-lammps>.
- [105] D.T. Limmer, A.P. Willard, P. Madden, D. Chandler, Hydration of metal surfaces can be dynamically heterogeneous and hydrophobic, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110 (2013) 4200–4205. <https://doi.org/10.1073/pnas.1301596110>.
- [106] S. Dewan, V. Carnevale, A. Bankura, A. Eftekhari-Bafrooei, G. Fiorin, M.L. Klein, E. Borguet, Structure of water at charged interfaces: A molecular dynamics study, *Langmuir.* 30 (2014) 8056–8065. <https://doi.org/10.1021/la5011055>.
- [107] M.F. Harrach, B. Drossel, Structure and dynamics of TIP3P, TIP4P, and TIP5P water near smooth and atomistic walls of different hydroaffinity, *J. Chem. Phys.* 140 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4872239>.
- [108] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, J. Hermans, Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration (1981), *Intermol. Forces.* 3 (1981) 331–342. https://doi.org/10.1007/978-94-015-7658-1_21.
- [109] W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein, Comparison of simple potential functions for simulating liquid water, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 926–935. <https://doi.org/10.1063/1.445869>.
- [110] T.A. Ho, A. Striolo, Molecular dynamics simulation of the graphene-water interface: Comparing water models, *Mol. Simul.* 40 (2014) 1190–1200.

<https://doi.org/10.1080/08927022.2013.854893>.

- [111] A. Striolo, From interfacial water to macroscopic observables: A review, *Adsorpt. Sci. Technol.* 29 (2011) 211–258. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.29.3.211>.
- [112] P.G. Kusalik, I.M. Svishchev, The spatial structure in liquid water, *Science* (80-.). 265 (1994) 1219–1221. <https://doi.org/10.1126/science.265.5176.1219>.
- [113] K. Foster, K. Raghavan, M. Berkowitz, A molecular dynamics study of the effect of temperature on the structure and dynamics of water between Pt walls, *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989) 32–38. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)85061-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)85061-4).
- [114] M. Chaplin, Water models, (n.d.). http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_models.html (accessed November 6, 2019).
- [115] S. Plimpton, Lammmps, (1995) 1–19. <http://lammmps.sandia.gov>.
- [116] S.Y. Liem, K.Y. Chan, Simulation study of platinum adsorption on graphite using the Sutton-Chen potential, *Surf. Sci.* 328 (1995) 119–128. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00016-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00016-X).
- [117] G. Doubek, E. Robalinho, E.F. Cunha, E. Cekinski, M. Linardi, Application of CFD techniques in the modelling and simulation of PBI PEMFC, *Fuel Cells.* 11 (2011) 764–774. <https://doi.org/10.1002/fuce.201000179>.
- [118] R.C. Samuel Cruz-Manzo Pratap Rame, Study of current distribution and oxygen diffusion in fuel cell cathode catalyst layer through electrochemical impedance spectroscopy, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 1702–1713.
- [119] A.A. Kulikovskiy, A simple equation for in situ measurement of the catalyst layer oxygen diffusivity in PEM fuel cell, *J. Electroanal. Chem.* 720–721 (2014) 47–51. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.03.005>.
- [120] S. Takaichi, H. Uchida, M. Watanabe, In situ analysis of oxygen partial pressure at the cathode catalyst layer/membrane interface during PEFC operation, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 4699–4705. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.094>.
- [121] S. Uemura, T. Yoshidaa, T.-C. Jaoa, S. Takashi, S. Hiraia, Non-Destructive Optical Measurement of Oxygen Concentration on PEFC Catalyst Layer, *Trans. Electrochem. Soc.* 75 (2016) 355–359.
- [122] S. Castañeda Ramírez, A.E. Pérez Mendoza, R.E. Ribadeneira Paz, Multiscale Modeling of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell: Macroscopic Fuel Cell Model and Experimental Validation, *ECS Trans.* 66 (2015) 19–39.
- [123] K. Motobayashi, L. Árnadóttir, M. Chikako, E.M. Stuve, H. Jónsson, Y. Kim, M. Kawai, Adsorption of Water Dimer on Platinum (111): Identification of the -OH-Pt Hydrogen Bond, *ACS Nano.* 8 (2014) 11583–11590.
- [124] J. Carrasco, A. Hodgson, A. Michaelides, A molecular perspective of water at metal interfaces, *Nat. Mater.* 11 (2012) 667–674. <https://doi.org/10.1038/nmat3354>.
- [125] M.J. Ungerer, D. Santos-Carballal, A. Cadi-Essadek, C.G.C.E. Van Sittert, N.H. De Leeuw, Interaction of H₂O with the Platinum Pt (001), (011), and (111) Surfaces: A Density Functional Theory Study with Long-Range Dispersion Corrections, *J. Phys.*

- Chem. C. (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06136>.
- [126] R. Wang, Z.G. Wang, On the theoretical description of weakly charged surfaces, *J. Chem. Phys.* 142 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4914170>.
- [127] R. Qiao, N.R. Aluru, Charge inversion and flow reversal in a nanochannel electro-osmotic flow, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.198301>.
- [128] R. Hartkamp, A.L. Biance, L. Fu, J.F. Dufrêche, O. Bonhomme, L. Joly, Measuring surface charge: Why experimental characterization and molecular modeling should be coupled, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 37 (2018) 101–114. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2018.08.001>.
- [129] R.A. Serway, J.J.W. Jewett, Electric Potential and Potential Energy Due to Point Charges, in: Thomson Learning (Ed.), *Phys. Sci. Eng.*, 7th ed., 2008: p. 698.
- [130] R. Vácha, O. Marsalek, A.P. Willard, D.J. Bonthuis, R.R. Netz, P. Jungwirth, Charge transfer between water molecules as the possible origin of the observed charging at the surface of pure water, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 107–111. <https://doi.org/10.1021/jz2014852>.
- [131] G. Bin, Z. Feng-shou, H. Yu-gai, Y. Maekawa, Y. Shibuta, T.S. Å, Charge Behaviors around Oxide Device / Pseudo-Physiological Solution Interface with Molecular Dynamic Simulations Changes in Work Function and Electrical Resistance of Pt Thin Films in the Presence of Hydrogen Gas Charge Behaviors around Oxide Device / Ps, 127001 (n.d.).
- [132] B.M. Lowe, C.K. Skylaris, N.G. Green, Y. Shibuta, T. Sakata, Calculation of surface potentials at the silica-water interface using molecular dynamics: Challenges and opportunities, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018). <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.04FM02>.
- [133] O.P. Thakur, A.K. Singh, Application of various physical laws and its suitability at Interface in Nanometric Dielectrics, *Int. J. Mater. Sci.* 3 (2008) 105–111.
- [134] J.F. Smalley, M.D. Newton, S.W. Feldberg, A simple comparison of interfacial electron-transfer rates for surface-attached and bulk solution-dissolved redox moieties, *J. Electroanal. Chem.* 589 (2006) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.11.036>.
- [135] Y. Liu, S. Chen, Theory of interfacial electron transfer kinetics at nanometer-sized electrodes, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 13594–13602. <https://doi.org/10.1021/jp300696u>.
- [136] X. Wang, Z. Li, Y. Qu, T. Yuan, W. Wang, Y. Wu, Y. Li, Review of Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: From Nanoscale Engineering to Atomic Design, *Chem.* 5 (2019) 1486–1511. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.03.002>.
- [137] M.L. Sattler, P.N. Ross, The surface structure of Pt crystallites supported on carbon black, *Ultramicroscopy.* 20 (1986) 21–28. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(86\)90163-4](https://doi.org/10.1016/0304-3991(86)90163-4).
- [138] S. Patel, Synthesis and Characterization of Platinum Based Catalysts, University of

Texas at Arlington, 2011.

- [139] Y. Wang, P.B. Balbuena, Ab Initio Molecular Dynamics Simulations of the Oxygen Reduction Reaction on a Pt(111) Surface in the Presence of Hydrated Hydronium (H₃O)⁺(H₂O)₂: Direct or Series Pathway?, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 14896–14907.
- [140] K.Y. Yeh, S.A. Wasileski, M.J. Janik, Electronic structure models of oxygen adsorption at the solvated, electrified Pt(111) interface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 10108–10117. <https://doi.org/10.1039/b909233a>.
- [141] Q. Yan, H. Toghiani, J. Wu, Investigation of water transport through membrane in a PEM fuel cell by water balance experiments, *J. Power Sources.* 158 (2006) 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.09.013>.