



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



GRUPO DE INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA Y CORROSIÓN

INSTITUTO DE SEGURIDAD INDUSTRIAL, RADIOFÍSICA Y MEDIOAMBIENTAL

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Modelado semiempírico de una monocelda de una pila de combustible comercial de tipo PEM de 300W

Julio de 2017

Tesis doctoral

Doctorando

Juan José Giner Sanz

Directores

Dr. Valentín Pérez Herranz

Dra. Emma M. Ortega Navarro



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



GRUPO DE INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA Y CORROSIÓN
INSTITUTO DE SEGURIDAD INDUSTRIAL, RADIOFÍSICA Y MEDIOAMBIENTAL
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

MODELADO SEMIEMPÍRICO DE UNA MONOCELDA DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE COMERCIAL DE TIPO PEM DE 300W

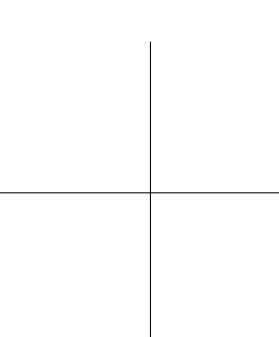
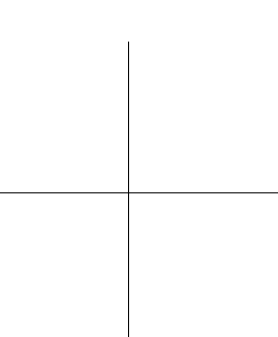
Tesis doctoral presentada por Juan José Giner Sanz
dentro del programa oficial de postgrado Ingeniería y Producción Industrial

Dirigida por el Dr. Valentín Pérez Herranz
y la Dra. Emma María Ortega Navarro

Esta tesis se presenta como cumplimiento parcial de los requisitos para la obtención del título de Doctor con mención “Doctor Internacional”

Valencia, 2017

©Universitat Politècnica de València 2017. Todos los derechos reservados. Ninguna parte de este trabajo puede ser reproducida sin el permiso escrito del propietario del copyright



*“The most exciting phrase to hear
in science, the one that heralds new
discoveries, is not “Eureka” but
“That’s funny...”.”*

Isaac Asimov



Publicaciones relacionadas con la presente tesis

Artículos en revistas internacionales

1. *Hydrogen crossover and internal short circuit currents experimental characterization and modelling in a proton exchange membrane fuel cell.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 13206 – 13216.
2. *Semi empirical steady state modelling of an individual cell of a commercial 300W PEMFC stack.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
Fuel Cells 15 (2015) 479 – 493.
3. *Montecarlo based quantitative Kramers-Kronig test for PEMFC impedance spectrum validation.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) 11279 – 11293.
4. *Optimization of the electrochemical impedance spectroscopy measurement parameters for PEM fuel cell spectrum determination.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
Electrochimica Acta 174 (2015) 1290 – 1298.
5. *Total harmonic distortion based method for linearity assessment in electrochemical systems in the context of EIS.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
Electrochimica Acta 186 (2015) 598 – 612.
6. *Optimization of the perturbation amplitude for impedance measurements in a commercial PEM fuel cell using total harmonic distortion.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
Fuel Cells 16 (2016) 469 – 479.
7. *Application of a Montecarlo based quantitative Kramers-Kronig test for linearity assessment of EIS measurements.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
Electrochimica Acta 209 (2016) 254 – 268.
8. *Harmonic analysis based method for linearity assessment and noise quantification in EIS measurements: Theoretical formulation and experimental validation for Tafelian systems.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
Electrochimica Acta 211 (2016) 1076 – 1091.

-
9. *Experimental quantification of the effect of nonlinearities on the EIS spectra of the cathodic electrode of an alkaline electrolyser.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
Fuel Cells 17 (2017) 391 – 401.
 10. *Statistical analysis of the effect of temperature and inlet humidities on the parameters of an empirical model of the internal resistance of a PEMFC.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
Journal of Power Sources En proceso de revisión.
 11. *Harmonic analysis based method for perturbation amplitude optimization for EIS measurements.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
Journal of the Electrochemical Society En proceso de revisión.
 12. *Mechanistic equivalent circuit modelling of a commercial PEM fuel cell.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
Journal of the Electrochemical Society En proceso de revisión.

Comunicaciones en congresos internacionales

1. *Statistical Analysis Of The Effect Of The Temperature And Inlet Humidities On The Parameters Of A Semi-Empirical Steady State PEM Fuel Cell Model.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
5th International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells (FDFC2013).
Karlsruhe (Alemania). Del 16/04/2013 al 18/04/2013.
Póster.
2. *Factorial Experimental Design Study of a Parametric Semi-Empirical PEM Fuel Cell Model.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
XXXIV Reunión del Grupo de Electroquímica de la real Sociedad Española de Química y XV Encuentro Ibérico de Electroquímica.
Valencia (España). Del 15/07/2013 al 18/07/2013.
Póster.
3. *Hydrogen crossover and internal short circuits experimental characterization in a commercial individual PEM fuel cell.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
Fuel Cells Science and Technology 2014 (FUCE2014).
Amsterdam (Holanda). Del 03/04/2014 al 04/04/2014.
Póster.
4. *Hydrogen Crossover and Internal Short Circuit Modelling in a Commercial Individual PEM Fuel Cell.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (65th ISE).
Lausanne (Suiza). Del 31/08/2014 al 05/09/2014.
Póster.
5. *Montecarlo based quantitative Kramers-Kronig test for PEMFC impedance spectrum validation.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible 2014 (Iber-Connapice2014).
Barcelona (España). Del 15/10/2014 al 17/10/2014.
Oral.

-
6. *Optimization of the electrochemical impedance spectroscopy measurement parameters for PEM fuel cell spectrum determination.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible 2014 (Iber-Connapice2014).
Barcelona (España). Del 15/10/2014 al 17/10/2014.
Oral.
 7. *Optimization of the perturbation amplitude for impedance measurements in a commercial PEM fuel cell using total harmonic distortion.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
6th International Conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells (FDFC2015).
Toulouse (Francia). Del 03/02/2015 al 05/02/2015.
Oral.
 8. *Frequency dependent perturbation amplitude EIS measurement optimization for impedance measurements in a commercial PEM fuel cell.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
5th European PEFC and H2 forum (EFCF2015).
Lucerne (Suiza). Del 30/06/2015 al 03/07/2015.
Póster.
 9. *FFT based linearity study of a commercial PEM fuel cell.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
5th European PEFC and H2 forum (EFCF2015).
Lucerne (Suiza). Del 30/06/2015 al 03/07/2015.
Póster.
 10. *Empirical model of the internal resistance of a PEM fuel cell.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible 2016 (Iber-Connapice2016).
Torremolinos (España). Del 20/04/2016 al 22/04/2016.
Oral.
 11. *Statistical analysis of the effect of temperature and inlet humidities on the parameters of an empirical model of the internal resistance of a PEMFC.*
J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible 2016 (Iber-Connapice2016).
Torremolinos (España). Del 20/04/2016 al 22/04/2016.
Oral.

-
12. *Harmonic analysis based method for perturbation amplitude optimization for EIS measurements.*

J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.

10th International Symposium on Electrochemical Impedance spectroscopy (EIS2016).

A Toxa (España). Del 19/06/2016 al 24/06/2016.

Oral.

13. *Mechanistic equivalent circuit modelling of a commercial PEM fuel cell.*

J.J. Giner-Sanz, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.

10th International Symposium on Electrochemical Impedance spectroscopy (EIS2016).

A Toxa (España). Del 19/06/2016 al 24/06/2016.

Póster.

Estancia predoctoral

Se realizó una estancia predoctoral en el Institute for Research and Technology Transfer (IRTT), con sede en New York y perteneciente a la State University of New York (SUNY), del 1 de septiembre de 2015 al 21 de diciembre de 2015. La estancia se realizó bajo la dirección del Dr. Hazem Tawfik, profesor distinguido de Farmingdale University y director del IRTT. El Dr. Tawfik es miembro distinguido de la Society of Manufacturing Engineers (SME), la New York State Engineering Technology Association (NYSETA), la American Society of Mechanical Engineers (ASME), la American Society for Quality Control (ASQC), y la American Society for Engineering Education (ASEE). Durante la estancia, titulada “Estudio experimental y modelado del envenenamiento por dióxido de carbono de los catalizadores de metales preciosos en los electrodos de celdas de combustible de tipo PEM y de alta temperatura”, se realizaron las siguientes tareas:

- Estudio experimental del efecto de la presencia de CO_2 en la corriente de alimentación de hidrógeno sobre la curva de polarización de una monocelda de combustible de tipo PEM.
- Estudio experimental del efecto de la presencia de CO_2 en la corriente de alimentación de hidrógeno sobre la curva de polarización de una monocelda de combustible de alta temperatura.
- Estudio del efecto del envenenamiento por CO_2 sobre los parámetros de un modelo empírico de la curva de polarización de una monocelda de combustible.
- Elaboración de un modelo empírico para simular el envenenamiento por CO_2 del catalizador precioso de una monocelda de combustible y su efecto sobre la curva de polarización de dicha monocelda de combustible.

Además, en paralelo al proyecto principal anteriormente descrito, se realizaron varios proyectos satélites:

- Estudio de viabilidad de un sistema de conversión de CO a CO_2 mediante el empleo de polioxometalatos.
- Estudio de viabilidad de un sistema de generación de energía eléctrica mediante una batería de flujo redox basada en polioxometalatos.
- Diseño e implantación de un sistema de sensores inalámbricos para la medida en tiempo real de la temperatura en diferentes puntos de un sistema de gasificación de biomasa.
- Estudio de optimización de la durabilidad de MEAs para pilas de combustible de tipo PEM.

Los resultados obtenidos durante la estancia no han sido incluidos en la presente memoria, puesto que no están directamente relacionados con la presente Tesis. No obstante, dichos resultados son los suficientemente novedosos y originales para ser materia de publicación. De hecho, parte de ellos ya han sido presentados en un congreso internacional:

1. *Experimental study of the effect of CO₂ poisoning on the polarization curve of a PEMFC.*
J.J. Giner-Sanz, D. Boss, H. Tawfik, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
International Energy and Sustainability Conference 2015 (IESC2015).
Farmingdale (EEUU). Del 12/11/2015 al 13/11/2015.
Póster.
2. *Effect of CO₂ poisoning on the parameters of a PEM fuel cell empirical model.*
J.J. Giner-Sanz, D. Boss, H. Tawfik, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
International Energy and Sustainability Conference 2015 (IESC2015).
Farmingdale (EEUU). Del 12/11/2015 al 13/11/2015.
Póster.
3. *Empirical modelling of the effect of CO₂ poisoning on the polarization curve of a PEMFC.*
J.J. Giner-Sanz, D. Boss, H. Tawfik, E.M. Ortega y V. Pérez-Herranz.
International Energy and Sustainability Conference 2015 (IESC2015).
Farmingdale (EEUU). Del 12/11/2015 al 13/11/2015.
Póster.

Becas disfrutadas

Durante la realización de la presente Tesis se disfrutó de 3 becas obtenidas en convocatorias competitivas: una beca de Excelencia otorgada por la Universitat Politècnica de València (UPV), una beca predoctoral Vali+d y una beca para estancias predoctorales en centros de investigación fuera de la Comunidad Valenciana, ambas concedidas por la Consellería de Educación, Cultura y Deporte de la Generalitat Valenciana. Por una parte, la beca de Excelencia es una beca concedida por el Vicerectorado de Investigación de la Universitat Politècnica de València a los mejores expedientes de cada titulación, con el fin de introducir a dichos alumnos en el campo de la investigación en uno de los centros de I+D de la UPV. La beca de excelencia con referencia PAID-09-11-6245, concedida por la resolución del 23 de diciembre de 2011 del Vicerectorado de Investigación de la UPV, consistió en un contrato del 1 de enero de 2012 al 31 de diciembre de 2012 como técnico superior de investigación asignado al Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM) de la UPV. Por otro lado, la beca predoctoral Vali+d es una beca concedida por la Consellería de Educación, Cultura y Deporte de la Generalitat Valenciana para la realización de los estudios de doctorado en centros de investigación situados en la Comunidad Valenciana. La beca predoctoral Vali+d con referencia ACIF-2013-268, concedida por la resolución del 27 de mayo de 2013, del director general de Universidad, Estudios Superiores y Ciencia de la Consellería de Educación, Cultura y Deporte de la Generalitat Valenciana, consistió en un contrato del 1 de junio de 2013 al 31 de mayo de 2016 como técnico superior de investigación asignado al ISIRYM de la UPV. Finalmente, la beca para estancias predoctorales en centros de investigación fuera de la Comunidad Valenciana con referencia BEFPI-2015-007, concedida por la resolución del 15 de junio de 2015, del director general de Universidad, Estudios Superiores y Ciencia de la Consellería de Educación, Cultura y Deporte de la Generalitat Valenciana, consistió en una ayuda económica para la realización de una estancia de investigación de 3 meses en el Institute for Research and Technology Transfer (IRTT).

Índice general

Índice general	XVII
Resumen	XXIX
Resum	XXXI
Abstract	XXXIII
Agradecimientos	XXXV
Prefacio	XXXIX
Nota al lector	XLI
Índice de figuras	XLIII
Índice de tablas	LXI
Lista de símbolos	LXXI

I	Introducción	1
1	Introducción	3
1.1	La crisis energética y el hidrógeno	3
1.2	La economía del hidrógeno.	5
1.3	Breve historia de las pilas de combustible	9
1.4	Aplicaciones de las pilas de combustible.	23
1.5	Tipos de pilas de combustible	28
1.6	Principio de funcionamiento de una PEMFC	35
1.7	Componentes de una monocelda PEM	38
1.7.1	Placas bipolares	39
1.7.2	Conjunto de electrodos de membrana	43
1.7.3	Sellos y juntas	61
1.8	Stack de monoceldas de combustible	64
	Referencias.	70
2	Objetivos, estructura y convenciones	77
2.1	Objetivos	77
2.1.1	Utilidad y tipo de modelo	78
2.1.2	¿Porqué una monocelda individual de un stack?	80
2.2	Estructura	81
2.3	Convenciones.	83
2.3.1	Vectores y matrices	83
2.3.2	Notación de resultados	83
2.3.3	Nivel de confianza	85
	Referencias.	85
3	Descripción del sistema experimental	89
3.1	Introducción	89
3.2	La pila de combustible	92
3.3	Sistema de alimentación de gases	93
3.4	Sistema de humidificación de gases.	96
3.5	Sistema de refrigeración	97
3.6	Sistema de adquisición de datos y control	98

3.7 Variables del sistema	104
3.8 Modo de operación	106
3.9 Selección de la monocelda	108
Referencias.	108
4 Ensayos preliminares	111
4.1 Introducción	111
4.2 Trabajo experimental	112
4.2.1 Experimentos de presiones	112
4.2.2 Experimentos de humedades	116
4.3 Resultados experimentales	121
4.3.1 Experimentos de presiones	121
4.3.2 Experimentos de humedades	131
4.4 Conclusiones	140
Referencias.	140
II Elaboración del modelo estacionario	141
5 Modelo de pérdidas de circuito abierto	143
5.1 Introducción	143
5.2 Selección de la metodología	145
5.2.1 Métodos disponibles para la determinación de crossovers	145
5.2.2 Selección del método.	146
5.3 Trabajo experimental	147
5.3.1 Montaje experimental	147
5.3.2 Procedimiento experimental.	150
5.4 Diseño experimental.	150
5.5 Metodología	153
5.5.1 Fundamento de la metodología	153
5.5.2 Metodología para el análisis de resultados	166
5.6 Resultados experimentales	180
5.6.1 Curvas de voltamperometría de barrido lineal	180
5.6.2 Curvas de I_{Cross}	182

5.7 Crossovers de hidrógeno	184
5.7.1 Elaboración de un modelo teórico	184
5.7.2 Resultados experimentales de flux de crossovers.	191
5.7.3 Resultados experimentales para el coeficiente de permeabilidad	192
5.7.4 Análisis estadístico del efecto de las presiones sobre el coeficiente de permeabilidad.	194
5.8 Corrientes de cortocircuito interno	197
5.8.1 Resultados experimentales de R_{CC}	197
5.8.2 Análisis estadístico del efecto de las presiones sobre R_{CC}	198
5.8.3 Modelo empírico de R_{CC}	198
5.9 Modelo de pérdidas de circuito abierto	202
5.10 Conclusiones	209
Referencias.	210
6 Modelo estacionario	213
6.1 Introducción	213
6.2 Definiciones previas	218
6.2.1 Nomenclatura	218
6.2.2 Tipo de modelo	220
6.3 Balance de materia.	220
6.3.1 Compartimento anódico	221
6.3.2 Compartimento catódico.	223
6.3.3 Presiones en los compartimentos	225
6.4 Balance de energía.	227
6.5 Termodinámica de la celda de combustible	235
6.6 Electroquímica de la celda de combustible.	242
6.6.1 Sobretensión de activación	243
6.6.2 Sobretensión óhmica	248
6.6.3 Sobretensión de concentración	249
6.7 Pérdidas de circuito abierto.	250
6.8 Modelo de transporte	251
6.8.1 Transporte del oxígeno.	252
6.8.2 Transporte del hidrógeno	268
6.9 Conclusiones	269
Referencias.	271

III Espectroscopía de impedancias electroquímicas: Desarrollo de métodos de validación y optimización	275
7 Introducción a las impedancias	277
7.1 Introducción	277
7.2 Breve historia del EIS	280
7.3 Principios básicos de la técnica	290
7.4 Hipótesis fundamentales	298
7.5 Montaje experimental	300
7.6 Análisis de resultados de EIS	304
7.6.1 Representación gráfica	304
7.6.2 Tipos de análisis	310
7.7 Ajuste a circuitos eléctricos equivalentes	312
7.7.1 Elementos constituyentes de los circuitos equivalentes	312
7.7.2 Ajuste de datos	315
7.8 Resistencia de polarización	325
7.9 Figuras de Lissajous	335
7.9.1 Introducción histórica	335
7.9.2 Base matemática	340
7.9.3 Figuras de Lissajous en EIS	350
Referencias	359
8 Método FFT	367
8.1 Introducción	367
8.1.1 Necesidad de un método de evaluación de la linealidad	367
8.1.2 Métodos de evaluación de la linealidad	368
8.2 Transformada de Fourier y FFT	370
8.2.1 Introducción	370
8.2.2 Transformada de Fourier	370
8.2.3 Transformada de Fourier discreta y FFT	373
8.2.4 Implementación práctica	379
8.3 Indicadores de síntesis de información	383
8.3.1 Ratio señal-componente	383
8.3.2 Distorsión armónica total	389

8.4	Método de evaluación de la linealidad basado en el análisis FFT	396
8.5	Montaje experimental para la validación del método	399
8.5.1	Selección del sistema a emplear para la validación experimental	399
8.5.2	Montaje y procedimiento experimental	400
8.5.3	Diseño experimental	402
8.6	Resultados experimentales	405
8.6.1	Espectros	405
8.6.2	Ajustes	407
8.6.3	Señales AC y figuras de Lissajous	412
8.6.4	Análisis FFT	416
8.7	Análisis de resultados	428
8.7.1	Definición del modelo	428
8.7.2	Caso 1: Zona de comportamiento lineal	430
8.7.3	Caso 2: Zona de comportamiento no lineal	435
8.7.4	Transiciones	459
8.7.5	Amplitud crítica	464
8.7.6	Discusión.	465
8.8	Conclusiones	468
	Referencias.	469
9	Método KKT-Montecarlo	473
9.1	Introducción	473
9.1.1	Problemática.	473
9.1.2	Relaciones de Kramers-Kronig	474
9.2	Métodos de aplicación de las relaciones de Kramers-Kronig	478
9.2.1	Integración directa	479
9.2.2	Evaluación experimental de la consistencia	481
9.2.3	Ajuste a circuitos equivalentes	482
9.2.4	Selección del método.	482
9.3	Metodología KKT-Montecarlo.	483
9.3.1	Ajuste al circuito equivalente	483
9.3.2	Algoritmo de Montecarlo	501
9.3.3	Resumen del método KKT-Montecarlo	515
9.3.4	Implementación práctica.	518

9.4 Validación del método respecto a la linealidad	519
9.4.1 Procedimiento experimental.	519
9.4.2 Resultados experimentales.	520
9.5 Validación del método respecto a la estabilidad.	527
9.5.1 Procedimiento experimental.	527
9.5.2 Resultados experimentales.	529
9.6 Conclusiones	534
Referencias.	534
10 Optimización de los parámetros de medida	539
10.1 Introducción.	539
10.1.1 Procedimiento de medida de un espectro EIS.	539
10.1.2 Problemática	543
10.1.3 Metodología	543
10.2 Espectro de referencia y circuito de referencia.	544
10.2.1 Espectro de referencia	544
10.2.2 Circuito equivalente para la zona de frecuencias medias	547
10.3 Diseño experimental	554
10.3.1 Selección del tipo de diseño experimental	554
10.3.2 Factores y niveles	555
10.3.3 Tratamientos	557
10.3.4 Orden de experimentos	559
10.3.5 Variables output	559
10.4 Metodología.	561
10.5 Resultados y discusión	563
10.5.1 Resultados experimentales.	563
10.5.2 Estudio estadístico del efecto de los factores del diseño experimental.	566
10.5.3 Estudio estadístico del efecto de los factores día y orden	568
10.5.4 Modelo de regresión	569
10.6 Optimización de los parámetros de medida.	574
10.7 Selección de los parámetros de definición de la lista de frecuencias	577
10.8 Comparación de los parámetros óptimos con los parámetros por defecto	579
10.9 Conclusiones	585
Referencias.	586

11 Optimización de la amplitud de perturbación	589
11.1 Introducción	589
11.2 Metodología.	591
11.3 Análisis inicial	593
11.3.1 Curvas ϕU	593
11.3.2 Curvas críticas	598
11.4 Caracterización y minimización del ruido	602
11.4.1 Caracterización del ruido.	602
11.4.2 Minimización del ruido.	605
11.4.3 Cuantificación de la mejora	605
11.5 Estrategia de amplitud constante	610
11.6 Estrategia de amplitud variable.	614
11.7 Conclusiones	619
Referencias.	620
IV Elaboración del modelo dinámico	621
12 Selección del circuito equivalente	623
12.1 Introducción.	623
12.2 Metodología.	624
12.3 Identificación preliminar	625
12.4 Circuitos eléctricos candidatos	629
12.4.1 Suposiciones generales	629
12.4.2 Circuito 1.	631
12.4.3 Circuito 2.	632
12.4.4 Circuito 3.	633
12.4.5 Circuito 4.	634
12.4.6 Circuito 5.	635
12.4.7 Circuito 6.	635
12.4.8 Circuito 7.	636
12.4.9 Circuito 8.	637
12.4.10 Circuito 9	638
12.4.11 Circuito 10	638
12.4.12 Circuito 11	639

12.4.13 Circuito 12	640
12.5 Selección del circuito equivalente	640
12.5.1 Selección preliminar	640
12.5.2 Refinado de la selección	642
12.5.3 Circuito seleccionado	645
12.6 Estudio de sensibilidad del espectro EIS a los parámetros del circuito	647
12.7 Interpretación física de los parámetros del circuito	662
12.8 Conclusiones	672
Referencias.	673
13 Modelado del efecto de la corriente de operación	677
13.1 Introducción.	677
13.2 Metodología.	678
13.3 Resultados experimentales	679
13.4 Modelos auxiliares	688
13.4.1 Constante dieléctrica del Nafion®	688
13.4.2 Coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida	694
13.5 Análisis de los resultados experimentales.	697
13.5.1 Parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$	697
13.5.2 Parámetro L_{cables}	698
13.5.3 Parámetro R_{dr}	699
13.5.4 Parámetro τ_{dr}	701
13.5.5 Parámetro α_{dr}	702
13.5.6 Parámetro δ_{dl}	703
13.5.7 Parámetro δ_w	704
13.5.8 Parámetro $C_{\text{O}_2}^*$	706
13.5.9 Parámetro R_∞	708
13.5.10 Parámetro L	710
13.5.11 Parámetro R_0	711
13.6 Conclusiones	712
Referencias.	713

V	Análisis estadístico del efecto de las condiciones de operación sobre los parámetros de los modelos	717
14	Análisis estadístico del efecto de las condiciones de operación	719
14.1	Introducción	719
14.2	Diseño experimental	720
14.2.1	Selección del tipo de diseño experimental	720
14.2.2	Factores y niveles	720
14.2.3	Tratamientos	723
14.2.4	Orden de experimentos	725
14.3	Metodología	726
14.4	Resultados experimentales	731
14.5	Análisis estadístico de los resultados	736
14.5.1	Parámetros del modelo estacionario	736
14.5.2	Parámetros del modelo dinámico	744
14.6	Conclusiones	781
	Referencias	782
VI	Conclusiones	785
15	Conclusiones / Conclusions	787
15.1	Conclusiones	787
15.1.1	Modelo estacionario-dinámico	788
15.1.2	Métodos de validación y optimización de la medida EIS	792
15.2	Conclusions	796
15.2.1	Steady state-dynamic model	797
15.2.2	Validation methods and optimization of EIS measurements	801
16	Trabajo futuro	805
16.1	Mejora del modelo de pérdidas de circuito abierto	805
16.2	Estudio del efecto de factores suplementarios	807
16.3	Modelo de stack completo	808
16.4	Ampliación del método FFT	808

16.5 Aplicación del modelo a la optimización	810
16.6 Aplicación del modelo al diagnóstico	811
Referencias.	811

Apéndices813

A Resultados de los estudios estadísticos 815

A.1 Introducción	815
A.2 Estudios estadísticos del capítulo 5.	816
A.2.1 Análisis estadístico del efecto de las presiones sobre $\psi_{H_2}^{PEM}$	816
A.2.2 Análisis estadístico del efecto de las presiones sobre R_{CC}	819
A.3 Estudios estadísticos del capítulo 10	821
A.3.1 Estudios estadísticos del efecto de los factores del diseño experimental	821
A.3.2 Estudios estadísticos del efecto de los factores día y orden	829
A.4 Estudios estadísticos del capítulo 14	834
A.4.1 Parámetro β_1	834
A.4.2 Parámetro β_2	839
A.4.3 Parámetro α_{cat}	845
A.4.4 Parámetro η_{mixed}	849
A.4.5 Parámetro λ_{H_2O/SO_3}^0	855
A.4.6 Parámetro $\lambda_{H_2O/SO_3}^\infty$	862
A.4.7 Parámetro κ_λ	868
A.4.8 Parámetro L_{cables}	874
A.4.9 Parámetro R_{dr}^0	878
A.4.10 Parámetro R_{dr}^∞	884
A.4.11 Parámetro $\kappa_{R_{dr}}$	891
A.4.12 Parámetro τ_{dr}^0	895
A.4.13 Parámetro τ_{dr}^∞	902
A.4.14 Parámetro $\kappa_{\tau_{dr}}$	909
A.4.15 Parámetro α_{dr}	913
A.4.16 Parámetro δ_{dl}^0	917
A.4.17 Parámetro δ_{dl}^∞	924
A.4.18 Parámetro $\kappa_{\delta_{dl}}$	930
A.4.19 Parámetro δ_w^0	937

A.4.20	Parámetro κ_{δ_w}	942
A.4.21	Parámetro I_{lim}	946
A.4.22	Parámetro R_{∞}^{\ddagger}	950
A.4.23	Parámetro $\kappa_{R_{\infty}}$	954
A.4.24	Parámetro L^{\ddagger}	958
A.4.25	Parámetro κ_L	962
A.4.26	Parámetro R_0^{\ddagger}	966
A.4.27	Parámetro κ_{R_0}	970
	Referencias	974
B	Protocolos experimentales	975
B.1	Introducción	975
B.2	Protocolo de los experimentos preliminares	976
B.3	Protocolo de caracterización de crossovers y cortocircuitos internos	978
B.4	Protocolo de los experimentos con el electrolizador alcalino	981
B.5	Protocolo de medida de la curva de polarización	983
B.6	Protocolo de medida de espectros EIS	986
	Índices alfabéticos	991
	Índice de cuadros de biografías	993
	Índice de cuadros de información básica	995

Resumen

El concepto de Economía del Hidrógeno, acuñado en la segunda mitad del siglo XX, ha ido cobrando fuerza como solución a los problemas derivados del consumo de combustibles fósiles. La idea central de la Economía del Hidrógeno es el empleo del hidrógeno como vector energético. Las pilas de combustible tienen un papel protagonista en dicha Economía, siendo la tecnología de conversión final de hidrógeno más atractiva en la actualidad. Esta tecnología, inventada hace más de 150 años, está bien establecida actualmente. Sin embargo, aún quedan líneas de investigación abiertas en el campo de las pilas de combustible, para conseguir que sean rentables frente a las tecnologías competidoras. Una de dichas líneas de investigación es la problemática de su diagnóstico y control. Y es precisamente en esta línea de investigación donde se enmarca la presente Tesis. El objetivo central es la elaboración de un modelo semiempírico de una monocelda individual de un stack comercial de tipo PEM de 300 W. La finalidad del modelo desarrollado es su empleo en sistemas de diagnóstico y control. Para conseguir dicho objetivo se elaboró tanto un modelo estacionario del sistema, como uno dinámico. Por una parte, el modelo estacionario corresponde con un modelo semiempírico estacionario acoplado con un modelo de pérdidas de circuito abierto, este último desarrollado a partir de la caracterización experimental de dichas pérdidas. Por otra parte, el modelo dinámico propuesto corresponde con un circuito eléctrico equivalente con sentido mecanístico, dotado de un modelo empírico para representar la evolución de los parámetros del circuito equivalente con la corriente de operación. Puesto que dicho modelo se construyó empleando la técnica de espectroscopia de impedancias electroquímicas, se decidió desarrollar métodos de validación de espectros de impedancias electroquímicas obtenidos experimentalmente; y se optimizó el método de medida de los espectros, tanto los parámetros de medida como la amplitud de la perturbación. Finalmente, se realizó un estudio estadístico para determinar el efecto de las condiciones de operación (temperatura de operación y humedad de los gases de entrada) sobre cada uno de los parámetros de los modelos estacionario y dinámico acoplados.

Palabras clave: *Monocelda de combustible tipo PEM, Modelado semiempírico estacionario y dinámico, Espectroscopia de impedancias electroquímicas, Métodos de validación, Estudio estadístico del efecto de las condiciones de operación.*

Resum

El concepte d'Economia de l'Hidrogen, encunyat en la segona mitat del segle XX, ha anat cobrant força com a solució als problemes derivats del consum de combustibles fòssils. La idea central de l'Economia de l'Hidrogen és la utilització de l'hidrogen com a vector energètic. Les piles de combustible tenen un paper protagonista en dita Economia, sent la tecnologia de conversió final d'hidrogen més atractiva en l'actualitat. Esta tecnologia, inventada fa més de 150 anys, està ben establida actualment. No obstant això, encara queden línies d'investigació obertes en el camp de les piles de combustible, per a aconseguir que sigan rendibles enfront de les tecnologies competidores. Una de dites línies d'investigació és la problemàtica del seu diagnòstic i control. I és precisament en esta línia d'investigació on s'emmarca la present Tesi. L'objectiu central és l'elaboració d'un model semiempíric d'una monocel·la individual d'un stack comercial de tipus PEM de 300 W. La finalitat d'aquest model és la seua utilització en sistemes de diagnòstic i control. Per a aconseguir dit objectiu es va elaborar tant un model estacionari del sistema, com un dinàmic. D'una banda, el model estacionari desenrotllat correspon amb un model semiempíric estacionari acoplat amb un model de pèrdues de circuit obert, desenrotllat a partir de la caracterització experimental de dites pèrdues. D'altra banda, el model dinàmic proposat correspon amb un circuit elèctric equivalent amb sentit mecànic, dotat d'un model empíric per a representar l'evolució dels paràmetres del circuit equivalent amb el corrent d'operació. Ja que dit model es va construir emprant la tècnica d'espectroscòpia d'impedàncies electroquímiques, es va decidir desenrotllar mètodes de validació que permeten validar els espectres d'impedàncies electroquímiques obtinguts experimentalment; i es va optimitzar el mètode de mesura dels espectres, tant els paràmetres de mesura com l'amplitud de la pertorbació. Finalment, es va realitzar un estudi estadístic per a determinar l'efecte de les condicions d'operació (temperatura d'operació i humitat dels gasos d'entrada) sobre cada un dels paràmetres dels models estacionari i dinàmic acoplats.

Paraules clau: *Monocel·la de combustible tipus PEM, Modelatge semiempíric estacionari i dinàmic, Espectroscòpia d'impedàncies electroquímiques, Mètodes de validació, Estudi estadístic de l'efecte de les condicions d'operació.*

Abstract

The concept of Hydrogen Economy, coined in the second half of the twentieth century, has gained strength as a solution to the problems derived from the consumption of fossil fuels. The main idea of the Hydrogen Economy is the use of hydrogen as an energy vector. Fuel cells play a leading role in this economy, since today, fuel cells are the most attractive hydrogen final conversion technology. This technology, invented more than 150 years ago, is well established nowadays. However, there is still research to be done in the fuel cell field, in order to make them economically profitable in comparison to the competing technologies. One of the research lines that have attracted a great attention in recent years, is the development of diagnosis and control tools for fuel cells. This Thesis is framed in this research line. This work's main goal is to obtain a semiempirical model of an individual cell of a commercial 300 W PEM fuel cell stack. The developed model is meant to be used in diagnosis and control systems. In order to fulfill this goal, a steady state model and a dynamic model were developed. On the one hand, the developed steady state model consists in a semiempirical steady state model coupled with an open circuit loss model, obtained from the open circuit loss experimental characterization. On the other hand, the proposed dynamic model consists in an electric equivalent circuit with a mechanistic meaning, coupled with an empirical model to represent the evolution of the equivalent circuit parameters with the operation current. Since the dynamic model was built using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) spectra, two experimental EIS spectra validation methods were developed in this work. Moreover, the EIS measurement was optimized in order to minimize the experimental error related to EIS measurements. Both, the measurement parameters and the perturbation amplitude, were optimized in this work. Finally, a statistical study was performed in order to determine the effect of the operation conditions (operation temperature and humidity of the inlet gases) on each one of the parameters of the stationary and dynamic models.

Keywords: *PEM fuel cell, Semiempirical steady state and dynamic model, Electrochemical impedance spectroscopy, Validation methods, Statistical study of the effect of the operation conditions.*

Agradecimientos

Como bien dice el refranero español, “De bien nacidos es ser agradecidos”. Siguiendo esta premisa, considero que es justo y necesario agradecer la ayuda de todas las personas e instituciones que han hecho posible que este trabajo sea una realidad.

Como no podía ser de otra manera, en primer lugar, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores de Tesis: el Dr. Valentín Pérez Herranz y la Dra. Emma M. Ortega Navarro. Me gustaría agradecerles a ambos su enorme dedicación, su infinita paciencia, y sus consejos para conseguir que este trabajo llegará a buen puerto. Supongo que todos los doctorandos consideran que sus directores de Tesis son los mejores del Mundo. Siento decirles que todos ellos están equivocados, puesto que los mejores son los míos. Y no lo digo como un tópico más de los que pueblan los apartados de Agradecimientos, sino que estoy profundamente convencido de ello. Mi personalidad, un tanto peculiar, sólo me permite trabajar para personas a las que admiro y respeto. Mi experiencia personal me indica que ese tipo de personas se pueden contar con los dedos de una mano. Mis directores han conseguido ganarse tanto mi admiración, como mi más sincero respecto, por sus enormes conocimientos técnicos, su forma ordenada y rigurosa de trabajar, y su calidad humana sin parangón. También quiero agradecerles el tiempo que han invertido en corregir este trabajo. Si bien la versión final ya es extensa, puedo asegurar al lector que las primeras versiones lo eran más aún. Tanto el Dr. Pérez Herranz, como la Dra. Ortega Navarro, han tenido la profesionalidad de leerse en detalle todas las versiones de esta Tesis, lo que en total debe corresponder con más de 4000 páginas. Finalmente, también debo darles las gracias por las ideas clave (algunas de ellas, geniales) que han aportado en los momentos de ofuscación más completa y absoluta. Siempre recordaré las visitas al despacho de la Dra. Ortega Navarro, iniciadas con mis típicos “Tengo una duda existencial”, o “Tengo una mala noticia”.

En segundo lugar, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Montserrat García Gabaldón por haberme convencido de tomar este camino, que ha superado con creces las expectativas iniciales, y que ha resultado extremadamente gratificante. Además, me gustaría darle las gracias por resolver las inquietudes y dilemas existenciales que me han ido surgiendo a lo largo de los más de 10 años que nos conocemos.

En tercer lugar, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. José García Antón por la agilización, en calidad de miembro de la comisión académica del programa de Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial, de los trámites de validación de las actividades transversales asociadas a la presente Tesis. Además, también me gustaría agradecerle sus palabras de ánimo y apoyo, al cruzarnos por los pasillos del Departamento, o cuando pasaba por el laboratorio a altas horas de la tarde y decía su famoso “Te dejo de amo del castillo”.

En cuarto lugar, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Dionisio M. García García por su buena gestión del laboratorio. Gracias a su labor no he tenido que invertir ni un segundo en hablar con los diferentes proveedores. Además, su gran eficiencia ha permitido agilizar al máximo el trabajo experimental realizado en el marco de la presente Tesis, minimizando los tiempos muertos. Así por ejemplo, sólo con decirselo, la bala de hidrógeno estaba cambiada y lista para ser empleada, a la mañana siguiente. También me gustaría agradecerle su diligencia en la resolución de los pequeños problemas que han ido surgiendo en el día a día del laboratorio: una válvula que deja pasar flujo aún estando cerrada, cortes misteriosos de suministro eléctrico, y una larguísima lista de otras diabluras de los duendes del laboratorio. En ese aspecto, el Dr. García García es un gran cazador de duendes del laboratorio.

Llegados a este punto me voy a tomar la licencia de pasarme a la lengua de Shakespeare puesto que, ¿de qué sirven las palabras de agradecimiento, si el destinatario no las entiende? I am really thankful to Dr. Hazem Tawfik for accepting me in his research institute, during my 3 month research stay. I would like to thank him for giving me the opportunity to work in an extremely stimulating environment, and to take part in cutting edge research projects. Dr. Tawfik is an outstanding researcher, but he is an even better person. I really appreciated that he made me feel at home though being more than 6000 km away. For all these reasons, I can only say: Thank you very much Dr. Tawfik!

En sexto lugar, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Luis M. García Raffi por la ayuda prestada con diversos problemas matemáticos que han ido surgiendo en diferentes puntos de la presente Tesis. Así por ejemplo, sin su inestimable ayuda no se podría haber elaborado el modelo teórico presentado en el capítulo 8, ni se podría haber resuelto el problema de optimización que aparece en el capítulo 10. Además, también me gustaría darle las gracias al Dr. García Raffi por orientarme en temas existenciales.

En séptimo lugar, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Sergio Gallardo Bermell por la paciencia que ha tenido conmigo, y por permitirme compaginar esta Tesis con la elaboración de la Tesina del Máster de Protección Radiológica. Como le he dicho en las numerosas ocasiones que nos hemos cruzado por los pasillos del departamento: “Me acuerdo de lo suyo”, de hecho me pondré con ello en un plazo de tiempo muy breve.

En octavo lugar, no me puedo olvidar de Doriusiana, el pequeño pescadito desmemoriado. Si bien finalmente no ha podido leerse la Tesis, cosa bastante entendible por la extensión del documento, me gustaría agradecerle su apoyo incondicional durante estos años. Siempre ha estado a mi lado, ayudándome en todo lo que he necesitado, y aguantando mis excentricidades, ¡que no son pocas! La verdad es que he tenido mucha suerte por encontrar a una persona con la que puedo compartir absolutamente todas mis aficiones: desde el diseño (y espero que futuro montaje) de nuestro barco de radio control, hasta nuestro nuevo proyecto de ludoteca, pasando por la infinidad de planes apuntados en nuestra lista que crece día a día. También me gustaría agradecerle la ayuda prestada con el resumen en “chino” local, ya que si bien domino el inglés y el francés, soy un desastre con la lengua regional.

Papí, finalmente ha llegado el día que tanto ansiabas, pero desgraciadamente no estas aquí para verlo. Sólo espero que allá donde te encuentres, estés tan orgulloso de mi como lo estoy yo de ti. Tengo muchas cosas que agradecer a mi Padre, las más importantes siendo la Educación que me ha dado, y los Valores que me ha inculcado. Aunque siempre estará presente en mis pensamientos, estas líneas son el humilde homenaje que puedo hacerle para agradecerle todo lo que ha hecho por mi.

En décimo lugar, creo que es justo acordarme de Antoñet, al que considero como mi segundo padre. Me gustaría agradecerle que me haya tratado como un hijo, en estos más de 28 años que hemos compartido. Siempre que he necesitado algo, él ha estado ahí para ayudarme. No tengo más que palabras de agradecimiento para una de las personas que considero un ejemplo a seguir.

Evidentemente no puedo olvidarme de mi Madre. Antes de nada debo agradecerle que se haya leído la integridad de la Tesis, corrigiendo muchas de las faltas de ortografía y erratas de las primeras versiones del documento. Llegar a casa y verla leer en voz alta algo que se nota que no entiende en absoluto, era una escena de lo más cómica; pero el esfuerzo asociado es digno de halago. También me gustaría agradecerle la Educación que me ha dado, sin la cual no sería la persona, y el investigador, que soy hoy. Supongo que es otro tópico común en los apartados de Agradecimientos, pero la verdad es que considero que tengo la mejor madre del Mundo. Debo agradecerle todo lo que ha hecho por mí, empezando por darme la Vida, y terminando por que me haya dado todo aquello que he necesitado. Podría escribir páginas y páginas de cosas que tengo que agradecerle, pero todo se resume por: ¡Te quiero Mami!

Aunque dudo que lean estas líneas, creo que es de recibo mencionar aquí a las entidades que han financiado la presente Tesis. Por una parte, me gustaría agradecer a la Universitat Politècnica de València, en especial al Vicerrectorado de Investigación, el hacer posible este proyecto mediante su financiación en forma de beca de excelencia de la UPV. Por otra parte, me gustaría agradecer a la Generalitat Valenciana, en particular a la Consellería de Educación, Cultura y Deporte, el hacer posible tanto esta Tesis como la estancia asociada, mediante su financiación en forma de beca de predoctoral Vali+d, y de beca para estancias predoctorales en centros de investigación fuera de la Comunidad Valenciana.

Finalmente, me gustaría agradecer a Morfeo el haberme perdonado un gran número de horas de sueño en los últimos años, sin las que este trabajo no podría haber llegado a su fin a tiempo.

Las palabras elegantes no son sinceras, y las palabras sinceras no son elegantes. Por ello, me gustaría terminar diciendo simplemente:

¡Muchísimas gracias a todos!

Prefacio

Hoy en día, la pregunta “¿Qué quieres ser de mayor?” nos persigue desde las edades más tempranas. La respuesta a esta pregunta evoluciona con nuestra edad y nuestra madurez. De niños, la respuesta suele ser bombero, policía o astronauta. Y a medida que la gente crece y empieza a tener conciencia, se convierte en profesiones más pragmáticas, y económicamente rentables, como banquero o político. Mi caso es diferente. Corría el año 1994, cuando mi profesora de Química me hizo la famosa pregunta. No dudé ni un sólo segundo: “Madame, je veux être scientifique”, que para aquellos que no estén versados en la lengua de Molière y Balzac quiere decir, “Profe, quiero ser científico”. Aún recuerdo la cara de asombro de la profesora al escuchar esa respuesta de un niño de 8 años; y es que, en la sociedad actual, la Ciencia es una cosa de frikis con bata que viven en su mundo de probetas y ecuaciones. La verdad es que reúno todas las características de un “buen” friki: me encantan los juegos de mesa, como el Catán y el Carcassonne, y los juegos de rol, como el Pathfinder (D&D 3.5) y el Runequest; me encanta la electrónica y la robótica, mi última creación siendo un barco de radiocontrol; y me encanta evadirme a los mundos de fantasía de J.R.R. Tolkien, G.R.R. Martins, P. Rothfuss y J.K. Rowling. Algunos consideran que fantasear con estos mundos de fantasía es síntoma de inmadurez; yo, en cambio, considero que esos mundos son simplemente mejores que el nuestro, ya que al menos en ellos existe el Bien. Seguramente sea de motivos similares de donde viene mi devoción por lo infinitamente pequeño: moléculas, átomos, núcleos y quarks. Las cuerdas aún no tienen el honor de estar en este selecto grupo, puesto que su existencia aún no ha sido confirmada experimentalmente. Estos pequeños compañeros de viaje son todo lo que un ser humano no es: predecibles y simples. Y es que las leyes fundamentales de conservación que rigen todo el mundo microscópico no son aplicables ni a los asuntos sociales ni a los económicos, que se convierten en una maraña indescifrable de la que intento mantenerme lo más alejado posible.

Con el tiempo mi respuesta no ha cambiado ni un ápice. Mucha gente ha intentado disuadirme con argumentos pragmáticos como que la Ciencia no da dinero. Y puede que sea cierto, hay otras vocaciones mucho más rentables monetariamente. Pero el placer de hacer lo que a uno le apasiona no tiene precio, aunque un pragmático jamás podrá entender eso. Algunos evocarían en este punto la parte “glamurosa” de la Ciencia, lo más destacable

siendo el 1 000 000 de euros de los premios Nobel. Pero para mí, eso no constituye más que una desnaturalización de la esencia de la búsqueda de la Verdad. De hecho, esta concepción de la Ciencia es la responsable de peleas entre grupos de investigación, donde lo importante no es el avance del Conocimiento sino únicamente el egoísmo y egocentrismo de los investigadores. Uno de los conflictos más recientes corresponde con el conflicto por la autoría del descubrimiento de ciertos elementos transuránicos entre el grupo de la Universidad de Berkeley y el de Dubna.

En mi humilde opinión, la verdadera esencia de La Ciencia son los olores y sonidos del trabajo diario en el laboratorio, las mañanas frente a una página o pizarra llena de expresiones matemáticas, y las tardes depurando código y resolviendo problemas de compilación. Como diría un “muggle”, jugar con cachivaches para obtener respuestas a preguntas que otros ni se han planteado por estar demasiado ocupados en temas más mundanos. Personalmente, esto es lo que hizo que tuviera clara mi vocación desde tan temprana edad. Mi objetivo no es otro que intentar aportar mi granito de arena al entendimiento del funcionamiento del Universo en el que vivimos. Prefiero quedarme con el aspecto constructivo del mundo científico, más que con su lado conflictivo. No puedo imaginarme a los padres de la cuántica (Fermi, Schrödinger, Planck, Heisenberg, etc...) luchando por la autoría de la teoría que revolucionó el concepto del mundo de lo infinitamente pequeño; sino que al contrario, los imagino trabajando codo con codo para construir una de las teorías más elegantes, y válida hasta el momento, jamás desarrolladas. Pero tal vez sea un romántico...

Nota al lector

Este documento se ha redactado pensando en dos tipos de lectores muy diferentes: el lector neófito en búsqueda de conocimientos, y el lector más avezado cuya misión es evaluar la calidad del trabajo (i.e. evaluadores y tribunal). El problema es que ambos tipos de lector tienen necesidades totalmente antagónicas. Mientras que los primeros necesitan cantidades ingentes de detalles y explicaciones, los segundos aprecian la concisión y la omisión de las explicaciones más elementales. Si bien consideramos que el segundo tipo de lector es extremadamente importante (¡al fin y al cabo son los encargados de evaluar la Tesis!), nos hemos visto enfrentados a trabajos totalmente orientados a este tipo de lector, y hemos sentido en primera persona la frustración que produce no disponer de todos los datos y detalles para reproducir un determinado estudio. Por este motivo, en este documento se ha preferido pecar por exceso en lugar de por defecto, puesto que el exceso se puede omitir, mientras que el defecto no se puede generar. Recurriendo a la sabiduría del refranero popular: “Más vale que sobre que no que falte”. Se ha intentado, por lo tanto, llegar a un nivel extremo de detalle, para que cualquiera pueda reproducir este trabajo; conscientes de que aquél que no los necesite, será capaz de saltar los fragmentos que considere superfluos o sin valor para él. Se ha tratado que el documento sea autocontenido, es decir, que el documento contenga desde lo más básico hasta las partes más novedosas del trabajo. De esta manera, una persona con una formación científica básica será capaz de entender todo el trabajo, sin necesidad de consultar libros de referencia adicionales. La analogía con el álgebra lineal es que idealmente este documento debe ser una “base” del “espacio vectorial” (i.e. la Tesis). En la redacción de este documento se ha asegurado que sea “sistema generador” de la Tesis, y se ha intentado conseguir también la “independencia lineal”. Sin embargo, sólo el lector puede juzgar si se ha cumplido dicho objetivo, o no.

Además, para los lectores más curiosos, se han introducido 3 tipos de cuadros a lo largo de todo el documento. Por un lado, los cuadros de información básica, identificados mediante una bombilla, describen e ilustran conceptos teóricos muy elementales. Evidentemente, estos cuadros van destinados a los lectores con conocimientos más rudimentarios en la materia, puesto que no aportan nada al lector más versado en el tema. Por otro lado, los cuadros de biografía, identificados mediante un libro, presentan las biografías

de científicos relevantes en el descubrimiento de los conceptos empleados en este trabajo. Finalmente, los cuadros de recordatorio, identificados mediante una señal de peligro, puntualizan un concepto importante. Estos 3 tipos de cuadros contienen información totalmente accesoria, y podrían haberse agrupado todos en un anexo al final del documento. Sin embargo, se consideró que eran más útiles para su cometido, insertados en el lugar correspondiente del texto. Este fue el motivo por el que se optó por emplear estos anexos intercalados, fácilmente distinguibles del resto del texto al estar encerrados en un cuadro de color. Evidentemente, el lector es libre de saltarse dichos cuadros, puesto que no son imprescindibles para seguir el hilo del texto principal. Para mayor comodidad del lector a la hora de buscar un cuadro dado en el documento, se ha añadido al final del documento un índice ordenado alfabéticamente de todos los cuadros de biografía, y otro de todos los cuadros de información básica.

Independientemente del tipo de lector que sea usted, y del motivo por el que vaya a leer el presente documento, sólo esperamos que disfrute de la lectura y encuentre todo aquello que busque.

Índice de figuras

Capítulo 1

1.1.	Economía del hidrógeno	6
1.2.	Sistema energético integrado	6
1.3.	Hidrógeno: Sistemas de producción, de conversión y aplicaciones	7
1.4.	Hoja de ruta europea para el hidrógeno y las pilas de combustible	8
1.5.	Experimentos de William Grove	10
1.6.	Celda de combustible original de Grove	10
1.7.	Pila de combustible Bacon	13
1.8.	Aplicaciones en el programa espacial de la NASA	15
1.9.	Número de envíos de pilas de combustible	19
1.10.	Evolución del número de patentes de pilas de combustible	20
1.11.	Distribución geográfica de las patentes de pilas de combustible	21
1.12.	Top 10 de cesionarios de patentes de pilas de combustible	21
1.13.	Cronograma de la tecnología de las pilas de combustible	22
1.14.	Distribución mundial de hidrogeneras	25
1.15.	Localización de hidrogeneras	26
1.16.	Aplicaciones de las pilas de combustible	27

1.17.	Entradas y salidas de una pila de combustible	37
1.18.	Principio de funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM . . .	37
1.19.	Elementos de la unidad elemental de una pila de combustible	39
1.20.	Estructura de una monocelda de combustible tipo PEM	40
1.21.	Ejemplos de diseños de canales para placas bipolares	42
1.22.	Zona de triple contacto. El ejemplo del cátodo	44
1.23.	Estructura química del Nafion®	52
1.24.	Modelo estructural de tres fases del Nafion®	53
1.25.	Cambio estructural con el contenido en agua	55
1.26.	Mecanismos de transporte protónico	57
1.27.	Mecanismos de transporte protónico en disolución	57
1.28.	Mecanismo de conducción de protones en Nafion®	58
1.29.	Tipos de agua en la estructura de una membrana hidratada	58
1.30.	Sellos y juntas de una pila de combustible	62
1.31.	Tipos de juntas	63
1.32.	Stack de monoceldas de pilas de combustible	65
1.33.	Despiece de un stack	66
1.34.	Configuraciones del flujo de gases	68
1.35.	Configuraciones de flujo paralelo	68
1.36.	Tipos de interconexión entre monoceldas	69

Capítulo 2

2.1.	Diagrama de bloques de estructuración de la Tesis Doctoral	82
------	--	----

Capítulo 3

3.1.	Fotografía del sistema experimental	90
3.2.	Esquema del sistema experimental	91
3.3.	Fotografías de la pila de combustible	93
3.4.	Conexiones de entrada y salida	94
3.5.	Fotografía del sistema de humidificación	97
3.6.	Fotografía del sistema de refrigeración	98
3.7.	Fotografía del módulo de adquisición de datos	99
3.8.	Esquema de conexiones del sistema de adquisición de datos y control	102
3.9.	Detalle de las conexiones al módulo i-8810	103

Capítulo 4

4.1.	Esquema del montaje de los experimentos de presiones	113
4.2.	Esquema del montaje de los experimentos de humedades	117
4.3.	Fotografía del montaje de los experimentos de humedades	119
4.4.	Fotografías del sistema de absorción de humedad	119
4.5.	Evolución de P_{ano}^0 con Q_{H_2}	122
4.6.	Modelo lineal ajustado de P_{ano}^0 en función de Q_{H_2}	123
4.7.	Efecto de T_{hum} sobre el modelo de P_{ano}^0 en función de Q_{H_2}	125
4.8.	Gráfico de contorno del modelo propuesto para P_{ano}^0	126
4.9.	Evolución de P_{cat}^0 con Q_{aire}	127
4.10.	Modelo cuadrático ajustado de P_{cat}^0 en función de Q_{aire}	128
4.11.	Efecto de T_{hum} sobre el modelo de P_{cat}^0 en función de Q_{aire}	129
4.12.	Gráfico de contorno del modelo propuesto para P_{cat}^0	130
4.13.	Evolución de la razón de humedad del hidrógeno con Q_{H_2}	132

4.14.	Modelo exponencial ajustado de H_{H_2} en función de Q_{H_2}	133
4.15.	Efecto de T_{hum} sobre el modelo de H_{H_2} en función de Q_{H_2}	133
4.16.	Gráfico de contorno del modelo propuesto para H_{H_2}	135
4.17.	Evolución de la razón de humedad del aire con Q_{aire}	136
4.18.	Modelo exponencial ajustado de H_{aire} en función de Q_{aire}	137
4.19.	Efecto de T_{hum} sobre el modelo de H_{aire} en función de Q_{aire}	138
4.20.	Gráfico de contorno del modelo propuesto para H_{aire}	139

Capítulo 5

5.1.	Montaje de los experimentos de crossovers y cortocircuitos internos . . .	148
5.2.	Conexiones del potencióstato	149
5.3.	Curva tipo obtenida mediante voltamperometría lineal	154
5.4.	Reacciones que ocurren durante la medida voltamperométrica	161
5.5.	Circuito equivalente de los ensayos de caracterización de crossovers . . .	163
5.6.	Definición de magnitudes del circuito equivalente	163
5.7.	Sentido de las corrientes para potenciales inferiores al umbral	166
5.8.	Determinación de la resistencia de cortocircuito	169
5.9.	Representación de Cowan-Brown	171
5.10.	Variación de la inversa de la pendiente con N_p	172
5.11.	Desglose de la corriente total en sus dos contribuciones	174
5.12.	Metodología de análisis de los experimentos de crossovers	179
5.13.	Curvas voltamperométricas experimentales para diferentes P_{ano}	181
5.14.	Curvas voltamperométricas experimentales para diferentes P_{cat}	181
5.15.	Curvas de I_{Cross} para diferentes presiones anódicas	183
5.16.	Curvas de I_{Cross} para diferentes presiones catódicas	183

5.17.	Modelo teórico de crossovers	185
5.18.	Flux de crossover de hidrógeno	192
5.19.	Coefficiente de permeabilidad de la membrana al hidrógeno	193
5.20.	Resistencia de cortocircuito	197
5.21.	Modelo ajustado de la resistencia de cortocircuito	201
5.22.	Gráfico de contorno de la resistencia de cortocircuito	201
5.23.	Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de permeabilidad	209

Capítulo 6

6.1.	Ejemplo de curva de polarización	214
6.2.	Definición de las variables del sistema	219
6.3.	Volumen de control considerado para el modelo de transporte	251
6.4.	Evolución de la constante de Henry con la temperatura	266
6.5.	Diagrama de bloques del modelo estacionario	270

Capítulo 7

7.1.	Interrelación entre los diferentes dominios	282
7.2.	Evolución del número de artículos científicos que mencionan EIS	286
7.3.	Curva $I - E$ de respuesta a una señal perturbación sinusoidal	294
7.4.	Definición geométrica de la impedancia	295
7.5.	Fotografía del montaje experimental de los experimentos de EIS	301
7.6.	Esquema del montaje experimental de los experimentos de EIS	302
7.7.	Conexiones del potencióstato para los experimentos de EIS	303
7.8.	Representación en el espacio $f - Z' - Z''$	305
7.9.	Diagramas de componentes	306

7.10.	Diagramas de Bode	308
7.11.	Diagrama de Nyquist	310
7.12.	Elementos típicos en circuitos equivalentes	312
7.13.	Resistencia de polarización	326
7.14.	Determinación de la resistencia de polarización	330
7.15.	Péndulo de Bowditch	336
7.16.	Aparato de Lissajous	336
7.17.	Logos que contienen figuras de Lissajous	339
7.18.	Figuras de Lissajous representativas	341
7.19.	Figuras de Lissajous para $\omega_x = \omega_y$ y $A_x = A_y$	343
7.20.	Interpretación geométrica de los diferentes parámetros	345
7.21.	Efecto del ángulo de desfase sobre la figura de Lissajous	348
7.22.	Efecto del ratio de amplitudes sobre la figura de Lissajous	349
7.23.	Figuras de Lissajous y plano de Nyquist electroquímico	352
7.24.	Puntos considerados del espectro	353
7.25.	Figuras de Lissajous experimentales	354
7.26.	Efecto de la no linealidad sobre la figura de Lissajous	356
7.27.	Efecto de la no estacionalidad sobre la figura de Lissajous	356
7.28.	Efecto del ruido sobre la figura de Lissajous	358
7.29.	Efecto del acople con la red sobre la figura de Lissajous	359

Capítulo 8

8.1.	Señal y amplitud de su transformada de Fourier	373
8.2.	Proceso de digitalización de una señal	373
8.3.	Señal perturbación para $f = 1$ Hz	382

8.4.	Amplitudes espectrales de la señal respuesta	387
8.5.	Curva $\wp U$ y definición del parámetro $\wp U_c$	389
8.6.	Algoritmo de truncamiento	393
8.7.	Gráficos de control del proceso de truncamiento	393
8.8.	Curva THDU y definición del parámetro THDU _c	395
8.9.	Esquema resumen del método de evaluación de la linealidad	398
8.10.	Montaje experimental	401
8.11.	Curva de polarización	403
8.12.	Espectros EIS de la serie galvanostática	406
8.13.	Circuito equivalente	408
8.14.	Efecto de ΔI sobre las resistencias	409
8.15.	Efecto de ΔI sobre los parámetros de los CPE	410
8.16.	Efecto de ΔI sobre χ^2	411
8.17.	Señales AC para diferentes frecuencias para dos amplitudes	413
8.18.	Figuras de Lissajous para diferentes frecuencias	415
8.19.	Curvas $\wp I$ de la serie galvanostática	417
8.20.	Curvas $\wp U$ de la serie galvanostática	418
8.21.	Curvas críticas de la serie galvanostática	421
8.22.	Curvas THDI de la serie galvanostática	424
8.23.	Curvas THDU de la serie galvanostática	425
8.24.	Curvas THD críticas de la serie galvanostática	427
8.25.	Modelo del sistema	430
8.26.	Ajuste del modelo de la zona de comportamiento lineal	434
8.27.	Modelo teórico de la zona de comportamiento no lineal	459
8.28.	Curvas $\wp U_{max}$ versus la amplitud de la perturbación	460
8.29.	Curva crítica y cambio de frecuencia crítica	463

8.30.	Efecto de $\check{c}_2(f_c^{\text{lineal}})$ sobre la intersección de los 2 modelos	466
8.31.	Efecto de $\check{c}_2(f_c^{\text{lineal}})$ sobre la amplitud crítica	467

Capítulo 9

9.1.	Circuitos equivalentes para el test KK	484
9.2.	Espectro de los circuitos $R(RC)_3$ de ejemplo	494
9.3.	Evolución del coeficiente de determinación con n	499
9.4.	Evolución del error estándar del parámetro R_0 con n	499
9.5.	Evolución del error estándar medio de los parámetros RC con n	500
9.6.	Convergencia de las zonas de consistencia	513
9.7.	Gráficos de control de la convergencia para la frecuencia mínima	514
9.8.	Esquema resumen del método KKT-Montecarlo	516
9.9.	Tiempo de computación en función del número de iteraciones	519
9.10.	Zonas de consistencia del espectro de 2 mA	521
9.11.	Zonas de consistencia del espectro de 3 mA	522
9.12.	Zonas de consistencia del espectro de 7 mA	523
9.13.	Zonas de consistencia del espectro de 8 mA	524
9.14.	Zonas de consistencia del espectro de 9 mA	525
9.15.	Zonas de consistencia del espectro de 10 mA	526
9.16.	Espectros medidos en condiciones no estacionarias	529
9.17.	Zonas de consistencia en condiciones estables	530
9.18.	Zonas de consistencia en condiciones de inundación ligera	531
9.19.	Zonas de consistencia en condiciones de inundación severa	532

Capítulo 10

10.1. Medida del segmento de 100 Hz	542
10.2. Espectro de referencia	545
10.3. Circuito equivalente propuesto	548
10.4. Ajuste del espectro de referencia	552
10.5. Circuito de referencia	553
10.6. Resultados experimentales del tratamiento (-; -; +; +; +)	564
10.7. Resultados experimentales del tratamiento (+; +; +; -; -)	565
10.8. Gráfico de valores predichos versus valores observados	571
10.9. Espectro medido en el rango de frecuencias extendido	578
10.10. Comparación de la medida con parámetros por defecto y óptimos	580
10.11. Duración de cada una de las etapas para cada segmento de medida	583
10.12. Duración de cada segmento de medida	584
10.13. Desglose de cada segmento de medida en etapas	584
10.14. Artefacto de altas frecuencias	585

Capítulo 11

11.1. Curvas ρU obtenidas para $I_{DC} = 0.5 A$	595
11.2. Curvas ρU obtenidas para $I_{DC} = 1 A$	596
11.3. Curvas ρU obtenidas para $I_{DC} = 4 A$	597
11.4. Curvas críticas	599
11.5. Ajuste de las curvas críticas al modelo de comportamiento lineal	601
11.6. Efecto de I_{DC} sobre el parámetro cuantificador del ruido	602
11.7. Selección de frecuencias	603
11.8. Análisis de las señales respuesta en el dominio de la frecuencia	604

11.9. Señales respuesta en modo pseudo-flotante	606
11.10. Curvas φU en modo pseudo-flotante	608
11.11. Curvas críticas en modo pseudo-flotante	609
11.12. Curvas φU obtenidas para $I_{DC} = 1$ A en modo pseudo-flotante	611
11.13. Curvas φU obtenidas para $I_{DC} = 4$ A en modo pseudo-flotante	612
11.14. Curvas críticas en modo pseudo-flotante	613
11.15. Curvas φU_{max} versus la amplitud de la perturbación	615
11.16. Amplitud óptima en función de la frecuencia	616
11.17. Amplitud óptima variable para el electrolizador alcalino	617
11.18. Espectros obtenidos con amplitudes constante y variable	618

Capítulo 12

12.1. Espectros EIS experimentales	626
12.2. Ángulo de altas frecuencias	628
12.3. Circuito equivalente 1	632
12.4. Circuito equivalente 2	633
12.5. Circuito equivalente 3	634
12.6. Circuito equivalente 4	634
12.7. Circuito equivalente 5	635
12.8. Circuito equivalente 6	636
12.9. Circuito equivalente 7	636
12.10. Línea de transmisión	637
12.11. Circuito equivalente 8	637
12.12. Circuito equivalente 9	638
12.13. Circuito equivalente 10	639

12.14. Circuito equivalente 11	639
12.15. Circuito equivalente 12	640
12.16. Resultados del ajuste a cada uno de los circuitos	641
12.17. Circuito equivalente seleccionado	645
12.18. Ajustes del circuito equivalente seleccionado	646
12.19. Efecto de R_{int}	649
12.20. Efecto de L_{cables}	650
12.21. Efecto de R_{dr}	651
12.22. Efecto de τ_{dr}	652
12.23. Efecto de α_{dr}	653
12.24. Efecto de C_{dl}	655
12.25. Efecto de R_{tm}	656
12.26. Efecto de τ_{tm}	657
12.27. Efecto de R_{∞}	658
12.28. Efecto de L	660
12.29. Efecto de R_0	661
12.30. Modelo de Springer	664
12.31. Circuito equivalente seleccionado e interpretación	673

Capítulo 13

13.1. Evolución del espectro EIS con I_{DC}	679
13.2. Espectros EIS experimentales 0.5 A-6 A	680
13.3. Espectros EIS experimentales 6 A-9 A	681
13.4. Efecto de I_{DC} sobre el corte de altas frecuencias	682
13.5. Espectros EIS normalizados 0.5 A-6 A	683

13.6. Espectros EIS normalizados 6 A-9 A	684
13.7. Efecto de I_{DC} sobre la recta de altas frecuencias	686
13.8. Efecto de I_{DC} sobre la resistencia de polarización	687
13.9. Constante dieléctrica del Nafion [®]	689
13.10. Constante dieléctrica del agua líquida	691
13.11. Modelo de la constante dieléctrica del Nafion [®]	693
13.12. Coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida	694
13.13. Diagrama de Arrhenius de $D_{O_2/H_2O(l)}$	696
13.14. Modelo del coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida	696
13.15. Efecto de I_{DC} sobre λ_{H_2O/SO_3^-}	697
13.16. Efecto de I_{DC} sobre L_{cables}	699
13.17. Efecto de I_{DC} sobre R_{dr}	700
13.18. Efecto de I_{DC} sobre τ_{dr}	702
13.19. Efecto de I_{DC} sobre α_{dr}	702
13.20. Efecto de I_{DC} sobre δ_{dl}	703
13.21. Efecto de I_{DC} sobre δ_w	705
13.22. Efecto de I_{DC} sobre $C_{O_2}^*$	707
13.23. Efecto de I_{DC} sobre R_∞	709
13.24. Efecto de I_{DC} sobre L	710
13.25. Efecto de I_{DC} sobre R_0	712

Capítulo 14

14.1. Prisma de tratamientos	724
14.2. Esquema del algoritmo de análisis de los resultados experimentales	730
14.3. Ajuste de los espectros EIS experimentales	732

14.4.	Modelos ajustados del efecto de I_{DC} sobre cada uno de los parámetros	733
14.5.	Ajuste de la curva de polarización	734
14.6.	Gráfico de contornos del modelo de regresión de β_2	738
14.7.	Modelo de regresión de η_{mixed}	742
14.8.	Gráfico de contornos del modelo de regresión de $\lambda_{H_2O/SO_3^-}^0$	745
14.9.	Gráfico de contornos del modelo de regresión de $\lambda_{H_2O/SO_3^-}^\infty$	748
14.10.	Gráfico de contornos del modelo de regresión de κ_λ	751
14.11.	Gráfico de contornos del modelo de regresión de R_{dr}^0	754
14.12.	Gráfico de contornos del modelo de regresión de R_{dr}^∞	757
14.13.	Gráfico de contornos del modelo de regresión de τ_{dr}^0	761
14.14.	Gráfico de contornos del modelo de regresión de τ_{dr}^∞	763
14.15.	Gráfico de contornos del modelo de regresión de δ_{dl}^0	767
14.16.	Gráfico de contornos del modelo de regresión de δ_{dl}^∞	770
14.17.	Gráfico de contornos del modelo de regresión de $\kappa_{\delta_{dl}}$	772
14.18.	Modelo de regresión de δ_w^0	775

Apéndice A

A.1.	Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	818
A.2.	Gráfico de residuos versus valores predichos	818
A.3.	Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	820
A.4.	Gráfico de residuos versus valores predichos	821
A.5.	Gráfico de Pareto del efecto de los factores sobre MSE_{altas}	823
A.6.	Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	824
A.7.	Gráfico de residuos versus valores predichos	825
A.8.	Gráfico de Pareto del efecto de los factores sobre MSE_{ajuste}	827

A.9.	Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	828
A.10.	Gráfico de residuos versus valores predichos	829
A.11.	Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	831
A.12.	Gráfico de residuos versus valores predichos	831
A.13.	Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	833
A.14.	Gráfico de residuos versus valores predichos	834
A.15.	Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre β_1	835
A.16.	Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	837
A.17.	Gráfico de residuos versus valores predichos	838
A.18.	Gráfico de valores predichos versus valores observados	838
A.19.	Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre β_2	840
A.20.	Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	841
A.21.	Gráfico de residuos versus valores predichos	842
A.22.	Gráfico de valores predichos versus valores observados	844
A.23.	Gráfico de contornos del modelo de regresión de β_2	844
A.24.	Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre α_{cat}	846
A.25.	Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	847
A.26.	Gráfico de residuos versus valores predichos	848
A.27.	Gráfico de valores predichos versus valores observados	848
A.28.	Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre η_{mixed}	850
A.29.	Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	851
A.30.	Gráfico de residuos versus valores predichos	852
A.31.	Gráfico de valores predichos versus valores observados	853
A.32.	Modelo de regresión de η_{mixed}	854
A.33.	Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre λ_{H_2O/SO_3}^0	856
A.34.	Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	857

A.35. Gráfico de residuos versus valores predichos 858

A.36. Gráfico de valores predichos versus valores observados 860

A.37. Gráfico de contornos del modelo de regresión de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ 861

A.38. Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$. 863

A.39. Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos 864

A.40. Gráfico de residuos versus valores predichos 865

A.41. Gráfico de valores predichos versus valores observados 867

A.42. Gráfico de contornos del modelo de regresión de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$ 867

A.43. Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre κ_λ 869

A.44. Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos 870

A.45. Gráfico de residuos versus valores predichos 871

A.46. Gráfico de valores predichos versus valores observados 872

A.47. Gráfico de contornos del modelo de regresión de κ_λ 873

A.48. Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre L_{cables} 875

A.49. Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos 876

A.50. Gráfico de residuos versus valores predichos 877

A.51. Gráfico de valores predichos versus valores observados 877

A.52. Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre R_{dr}^0 879

A.53. Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos 880

A.54. Gráfico de residuos versus valores predichos 881

A.55. Gráfico de valores predichos versus valores observados 882

A.56. Gráfico de contornos del modelo de regresión de R_{dr}^0 883

A.57. Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre R_{dr}^∞ 885

A.58. Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos 886

A.59. Gráfico de residuos versus valores predichos 887

A.60.	Gráfico de valores predichos versus valores observados	889
A.61.	Gráfico de contornos del modelo de regresión de R_{dr}^{∞}	890
A.62.	Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre $\kappa_{R_{dr}}$	892
A.63.	Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	893
A.64.	Gráfico de residuos versus valores predichos	894
A.65.	Gráfico de valores predichos versus valores observados	894
A.66.	Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre τ_{dr}^0	896
A.67.	Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	897
A.68.	Gráfico de residuos versus valores predichos	898
A.69.	Gráfico de valores predichos versus valores observados	900
A.70.	Gráfico de contornos del modelo de regresión de τ_{dr}^0	901
A.71.	Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre τ_{dr}^{∞}	903
A.72.	Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	904
A.73.	Gráfico de residuos versus valores predichos	905
A.74.	Gráfico de valores predichos versus valores observados	906
A.75.	Gráfico de contornos del modelo de regresión de τ_{dr}^{∞}	908
A.76.	Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre $\kappa_{\tau_{dr}}$	910
A.77.	Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	911
A.78.	Gráfico de residuos versus valores predichos	912
A.79.	Gráfico de valores predichos versus valores observados	912
A.80.	Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre α_{dr}	914
A.81.	Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	915
A.82.	Gráfico de residuos versus valores predichos	916
A.83.	Gráfico de valores predichos versus valores observados	916
A.84.	Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre δ_{dl}^0	918
A.85.	Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	919

A.86. Gráfico de residuos versus valores predichos 920

A.87. Gráfico de valores predichos versus valores observados 921

A.88. Gráfico de contornos del modelo de regresión de δ_{dl}^0 923

A.89. Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre δ_{dl}^∞ 925

A.90. Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos 926

A.91. Gráfico de residuos versus valores predichos 927

A.92. Gráfico de valores predichos versus valores observados 928

A.93. Gráfico de contornos del modelo de regresión de δ_{dl}^∞ 929

A.94. Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre $\kappa_{\delta_{dl}}$ 931

A.95. Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos 932

A.96. Gráfico de residuos versus valores predichos 933

A.97. Gráfico de valores predichos versus valores observados 935

A.98. Gráfico de contornos del modelo de regresión de $\kappa_{\delta_{dl}}$ 936

A.99. Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre δ_w^0 938

A.100. Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos 939

A.101. Gráfico de residuos versus valores predichos 940

A.102. Gráfico de valores predichos versus valores observados 941

A.103. Modelo de regresión de δ_w^0 942

A.104. Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre κ_{δ_w} 943

A.105. Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos 944

A.106. Gráfico de residuos versus valores predichos 945

A.107. Gráfico de valores predichos versus valores observados 946

A.108. Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre I_{lim} 947

A.109. Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos 948

A.110. Gráfico de residuos versus valores predichos 949

A.111. Gráfico de valores predichos versus valores observados 950

A.112. Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre R_{∞}^{\ddagger}	951
A.113. Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	952
A.114. Gráfico de residuos versus valores predichos	953
A.115. Gráfico de valores predichos versus valores observados	954
A.116. Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre $\kappa_{R_{\infty}}$	955
A.117. Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	956
A.118. Gráfico de residuos versus valores predichos	957
A.119. Gráfico de valores predichos versus valores observados	958
A.120. Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre L^{\ddagger}	959
A.121. Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	960
A.122. Gráfico de residuos versus valores predichos	961
A.123. Gráfico de valores predichos versus valores observados	962
A.124. Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre κ_L	963
A.125. Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	964
A.126. Gráfico de residuos versus valores predichos	965
A.127. Gráfico de valores predichos versus valores observados	966
A.128. Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre R_0^{\ddagger}	967
A.129. Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	968
A.130. Gráfico de residuos versus valores predichos	969
A.131. Gráfico de valores predichos versus valores observados	970
A.132. Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre κ_{R_0}	971
A.133. Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos	972
A.134. Gráfico de residuos versus valores predichos	973
A.135. Gráfico de valores predichos versus valores observados	974

Índice de tablas

Capítulo 1

1.1.	Comparativa entre los diferentes tipos de pilas de combustible	33
1.2.	Comparativa entre los diferentes tipos de pilas de combustible (cont.) . .	34
1.3.	Funciones de las placas bipolares y requisitos de los materiales	41
1.4.	Funciones de las capas de difusión y requisitos de los materiales	45
1.5.	Funciones de las capas activas y requisitos de los materiales	48
1.6.	Funciones de la membrana electrolítica y requisitos de los materiales . .	51
1.7.	Propiedades de las membranas Nafion [®] más comunes	61
1.8.	Funciones de las juntas y requisitos de los materiales	63
1.9.	Tensión requerida para diferentes aplicaciones	65
1.10.	Valor típico de tensión suministrada por una monocelda	65

Capítulo 3

3.1.	Espesores de las diferentes capas de las MEA5 del stack comercial . . .	92
3.2.	Variables controladas del sistema	105
3.3.	Variables monitorizadas del sistema	105

3.4. Valor de los diferentes parámetros de operación del sistema 108

Capítulo 4

4.1. Parámetros del modelo lineal de P_{ano}^0 en función de Q_{H_2} 123

4.2. Parámetros del modelo cuadrático de P_{cat}^0 en función de Q_{aire} 128

4.3. Parámetros de los modelos lineales del efecto de T_{hum} sobre P_{cat}^0 129

4.4. Parámetros del modelo exponencial de H_{H_2} en función de Q_{H_2} 132

4.5. Parámetros de los modelos del efecto de T_{hum} sobre H_{H_2} 134

4.6. Parámetros del modelo exponencial de H_{aire} en función de Q_{aire} 136

4.7. Parámetros de los modelos del efecto de T_{hum} sobre H_{aire} 138

Capítulo 5

5.1. Valor de los diferentes parámetros de operación del sistema 151

5.2. P_{ano} y P_{H_2} para cada Q_{H_2} 152

5.3. P_{cat} para cada Q_{N_2} 152

Capítulo 6

6.1. Dependencia de los calores específicos con la temperatura 229

6.2. Coeficientes del modelo de Tanaka 230

6.3. Entropía estándar de los diferentes compuestos 239

6.4. Valores propuestos por Amphlett y Baumert para los coeficientes β_i 248

6.5. Constantes críticas de las especies del sistema 258

6.6. Parámetros de la GDL de la monocelda comercial 261

6.7. Constantes de Henry del hidrógeno y del oxígeno 265

Capítulo 7

7.1. Impedancias de los elementos pasivos típicos	282
7.2. Timeline del desarrollo histórico del EIS	288
7.3. Timeline del desarrollo histórico del EIS (cont.)	289
7.4. Máscara empleada para el filtro de Savitzky-Golay	334
7.5. Propiedades de las figuras de Lissajous	342

Capítulo 8

8.1. Ejemplo de aplicación del operador truncamiento de orden n	392
8.2. Parámetros experimentales	404
8.3. Contribución al 1 ^{er} y 2 ^{do} armónico de la potencia n -ésima del seno	442
8.4. Resumen del estudio de convergencia de las series	458
8.5. Cálculo de los parámetros de caracterización del ruido	462

Capítulo 9

9.1. Conclusiones a extraer a partir de los tests KK y FFT	478
9.2. Parámetros de los circuitos $R(RC)_3$ de ejemplo	493
9.3. Factores de cobertura y grados de confianza	510
9.4. Condiciones de operación	528

Capítulo 10

10.1. Definición de los casos ilustrativos	541
10.2. Parámetro que define cada etapa en cada caso ilustrativo	542
10.3. Parámetros de operación asociados al espectro de referencia	545

10.4. Frecuencias límite y número de puntos de cada zona de frecuencias . . .	546
10.5. Ajuste del espectro de referencia al circuito $R(RQ)$	551
10.6. Niveles de los diferentes factores	556
10.7. Tratamientos considerados en el diseño experimental	558
10.8. Coeficientes del modelo de regresión de MSE_{ajuste}	571
10.9. Tabla ANOVA del contraste de regresión	572
10.10. Comparación de los parámetros por defecto y los óptimos	581
10.11. Valor seleccionado para cada uno de los parámetros de medida	586

Capítulo 11

11.1. Lista de amplitudes consideradas	592
11.2. Parámetros de operación	593
11.3. Parámetros de caracterización del ruido	600
11.4. Parámetros de caracterización del ruido en modo pseudo-flotante	610

Capítulo 12

12.1. Parámetros de operación	625
12.2. Ajuste del circuito 9	643
12.3. Ajuste del circuito 10	643
12.4. Ajuste del circuito 11	644
12.5. Ajuste del circuito 12	644
12.6. Circuito equivalente de base y factores de variación	647

Capítulo 13

13.1. Parámetros de operación	678
13.2. Parámetros del modelo de $\varepsilon_{\text{Naf}}(30^\circ\text{C})$	690
13.3. Parámetros del modelo de $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$	691
13.4. Parámetros del modelo de $D_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O(l)}}$	695
13.5. Parámetros del modelo de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$	698
13.6. Parámetros del modelo de R_{dr}	701
13.7. Parámetros del modelo de τ_{dr}	701
13.8. Parámetros del modelo de δ_{dl}	704
13.9. Parámetros del modelo de δ_w	706
13.10. Parámetros del modelo de R_∞	709
13.11. Parámetros del modelo de L	711
13.12. Parámetros del modelo de R_0	711

Capítulo 14

14.1. Niveles de los diferentes factores	721
14.2. Parámetros de operación	722
14.3. Tratamientos considerados en el diseño experimental	724
14.4. Orden de los experimentos	725
14.5. Parámetros del modelo estacionario-dinámico ajustado	735
14.6. Coeficientes del modelo de regresión de β_2	738
14.7. Coeficientes del modelo de regresión de η_{mixed}	742
14.8. Coeficientes del modelo de regresión de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$	746
14.9. Coeficientes del modelo de regresión de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$	748
14.10. Coeficientes del modelo de regresión de κ_λ	751

14.11. Coeficientes del modelo de regresión de R_{dr}^0	754
14.12. Coeficientes del modelo de regresión de R_{dr}^∞	756
14.13. Coeficientes del modelo de regresión de τ_{dr}^0	760
14.14. Coeficientes del modelo de regresión de τ_{dr}^∞	764
14.15. Coeficientes del modelo de regresión de δ_{dl}^0	767
14.16. Coeficientes del modelo de regresión de δ_{dl}^∞	770
14.17. Coeficientes del modelo de regresión de $\kappa_{\delta_{dl}}$	773
14.18. Coeficientes del modelo de regresión de δ_w^0	774

Apéndice A

A.1. Tabla ANOVA del efecto de P_{H_2} y P_{cat} sobre $\psi_{H_2}^{PEM}$	817
A.2. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	817
A.3. Tabla ANOVA del efecto de P_{ano} y P_{cat} sobre R_{CC}	819
A.4. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	820
A.5. Tabla ANOVA del efecto de los factores sobre MSE_{altas}	822
A.6. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	824
A.7. Tabla ANOVA del efecto de los factores sobre MSE_{ajuste}	826
A.8. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	828
A.9. Tabla ANOVA del efecto de los factores día y orden sobre MSE_{altas} . . .	830
A.10. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	830
A.11. Tabla ANOVA del efecto de los factores día y orden sobre MSE_{ajuste} . .	832
A.12. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	833
A.13. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre β_1	835
A.14. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	837
A.15. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre β_2	840

A.16. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	841
A.17. Coeficientes del modelo de regresión de β_2	843
A.18. Tabla ANOVA del contraste de regresión	843
A.19. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre α_{cat}	846
A.20. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	847
A.21. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre η_{mixed}	850
A.22. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	851
A.23. Coeficientes del modelo de regresión de η_{mixed}	853
A.24. Tabla ANOVA del contraste de regresión	853
A.25. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre $\lambda_{H_2O/SO_3^-}^0$	856
A.26. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	857
A.27. Coeficientes del modelo de regresión de $\lambda_{H_2O/SO_3^-}^0$	859
A.28. Tabla ANOVA del contraste de regresión	860
A.29. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre $\lambda_{H_2O/SO_3^-}^\infty$	863
A.30. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	864
A.31. Coeficientes del modelo de regresión de $\lambda_{H_2O/SO_3^-}^\infty$	866
A.32. Tabla ANOVA del contraste de regresión	866
A.33. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre κ_λ	869
A.34. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	870
A.35. Coeficientes del modelo de regresión de κ_λ	872
A.36. Tabla ANOVA del contraste de regresión	872
A.37. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre L_{cables}	875
A.38. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	876
A.39. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre R_{dr}^0	879
A.40. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	880

A.41. Coeficientes del modelo de regresión de R_{dr}^0	882
A.42. Tabla ANOVA del contraste de regresión	882
A.43. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre R_{dr}^∞	885
A.44. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	886
A.45. Coeficientes del modelo de regresión de R_{dr}^∞	888
A.46. Tabla ANOVA del contraste de regresión	889
A.47. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre $\kappa_{R_{dr}}$	892
A.48. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	893
A.49. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre τ_{dr}^0	896
A.50. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	897
A.51. Coeficientes del modelo de regresión de τ_{dr}^0	899
A.52. Tabla ANOVA del contraste de regresión	900
A.53. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre τ_{dr}^∞	903
A.54. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	904
A.55. Coeficientes del modelo de regresión de τ_{dr}^∞	906
A.56. Tabla ANOVA del contraste de regresión	907
A.57. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre $\kappa_{\tau_{dr}}$	910
A.58. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	911
A.59. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre α_{dr}	914
A.60. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	915
A.61. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre δ_{dl}^0	918
A.62. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	919
A.63. Coeficientes del modelo de regresión de δ_{dl}^0	921
A.64. Tabla ANOVA del contraste de regresión	922
A.65. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre δ_{dl}^∞	925
A.66. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	926

A.67. Coeficientes del modelo de regresión de δ_{dl}^∞	928
A.68. Tabla ANOVA del contraste de regresión	928
A.69. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre $\kappa_{\delta_{dl}}$	931
A.70. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	932
A.71. Coeficientes del modelo de regresión de $\kappa_{\delta_{dl}}$	935
A.72. Tabla ANOVA del contraste de regresión	935
A.73. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre δ_w^0	938
A.74. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	939
A.75. Coeficientes del modelo de regresión de δ_w^0	940
A.76. Tabla ANOVA del contraste de regresión	940
A.77. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre κ_{δ_w}	943
A.78. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	944
A.79. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre I_{lim}	947
A.80. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	948
A.81. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre R_∞^\ddagger	951
A.82. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	952
A.83. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre κ_{R_∞}	955
A.84. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	956
A.85. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre L^\ddagger	959
A.86. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	960
A.87. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre κ_L	963
A.88. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	964
A.89. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre R_0^\ddagger	967
A.90. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	968
A.91. Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre κ_{R_0}	971
A.92. Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos	972

Lista de símbolos

Acrónimos

AFC	Alkaline Fuel Cell
CIPG	Cured In Place Gasket
CNLS	Complex Nonlinear Least-Squares
CPE	Constant Phase Element
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
FIPG	Formed In Place Gasket
HOR	Hydrogen Oxidation Reaction
IV	Instrumento Virtual
KKT	Kramers-Kronig Transforms
LMA	Levenberg-Marquardt Algorithm
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membrane Electrode Assembly
METI	Ministry of Economy, Trade and Industry
MFC	Microbial Fuel Cell
MIT	Massachusetts Institute of Technology
MITI	Ministry of International Trade and Industry
MSE	Mean Squared Error

NASA	National Aeronautics and Space Administration
NLS	Nonlinear Least-Squares
ORR	Oxygen Reduction Reaction
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
PTFE	PoliTetraFluoroEtileno
SAI	Sistema de Alimentación Ininterrumpida
SCE	Suma de Cuadrados Explicada
SCR	Suma de Cuadrados Residual
SCT	Suma de Cuadrados Total
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
UPV	Universitat Politècnica de València

Símbolos griegos

α_i	Coefficiente de transferencia de carga de la reacción i	
α_W	Exponente de Warburg	
α_{cat}	Coefficiente de transferencia de carga, en el sentido de la oxidación, de la reacción catódica	
α_{CPE}	Exponente de elemento de fase constante	
β_i	Parámetro i del modelo de Amphlett y Baumert para la sobretensión de activación	
χ^2	Suma de los residuos cuadráticos	
$\Delta g_{T,P}$	Variación de energía libre de Gibbs específica molar a la temperatura T y la presión P en condiciones de actividad no estándar	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta g_{T,P}^0$	Variación de energía libre de Gibbs específica molar a la temperatura T y la presión P en condiciones de actividad estándar	$J \cdot mol^{-1}$
Δh_{sol}	Entalpía específica molar de disolución	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta h_{T,P}$	Variación de entalpía específica molar de la reacción a la temperatura T y la presión P en condiciones de actividad no estándar	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta h_{T,P}^0$	Variación de entalpía específica molar de la reacción a la temperatura T y la presión P en condiciones de actividad estándar	$J \cdot mol^{-1}$

Lista de símbolos

ΔI	Amplitud pico a pico de la señal de corriente	A
ΔI_c	Amplitud de perturbación crítica	A
$\Delta s_{T,P}$	Variación de entropía específica molar a la temperatura T y la presión P en condiciones de actividad no estándar	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta s_{T,P}^0$	Variación de entropía específica molar a la temperatura T y la presión P en condiciones de actividad estándar	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔU	Amplitud pico a pico de la señal de tensión	V
ΔU_k	Componente k -ésima de la señal de respuesta generada por el sistema	V
ΔU_{noise}	Componente asociada al ruido de mayor amplitud	V
ΔU_{nk}	Componente k -ésima de la señal de respuesta debida al ruido	V
δ_i	Espesor de la capa i	m
δ_{dl}	Espesor de la doble capa	m
δ_{dl}^0	Valor del parámetro δ_{dl} a $I_{DC} = 0 \text{ A}$	m
δ_{dl}^∞	Valor asintótico del parámetro δ_{dl}	m
δ_w	Espesor efectivo de la película de agua	m
δ_w^0	Valor del parámetro δ_w a $I_{DC} = 0 \text{ A}$	m
$\overline{\Delta U}_{\text{noise}}$	Esperanza de la componente asociada al ruido de mayor amplitud	
η	Sobretensión	V
η_{act}	Sobretensión de activación	V
η_{con}	Sobretensión de concentración	V
η_{mixed}	Sobretensión de potencial mixto	V
η_{ohm}	Sobretensión óhmica	V
ϵ_0	Permitividad eléctrica del vacío	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$
ϵ_r	Constante dieléctrica del medio	
$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$	Constante dieléctrica del agua líquida	
ϵ_{Naf}	Constante dieléctrica del Nafion®	
ϵ_i	Porosidad de la región i	
γ	Factor de rugosidad	

Lista de símbolos

$\kappa_{\delta_{dl}}$	Parámetro de efecto de I_{DC} sobre el parámetro δ_{dl}	A^{-1}
κ_{δ_w}	Parámetro de efecto de I_{DC} sobre el parámetro δ_w	$m \cdot A^{-1}$
κ_{λ}	Parámetro de efecto de I_{DC} sobre el parámetro λ_{H_2O/SO_3^-}	A^{-1}
$\kappa_{\tau_{dr}}$	Parámetro de efecto de I_{DC} sobre el parámetro τ_{dr}	A^{-1}
κ_L	Exponente del modelo del efecto de I_{DC} sobre el parámetro L	
κ_{R_0}	Exponente del modelo del efecto de I_{DC} sobre el parámetro R_0	
κ_{R_∞}	Exponente del modelo del efecto de I_{DC} sobre el parámetro R_∞	
$\kappa_{R_{dr}}$	Parámetro de efecto de I_{DC} sobre el parámetro R_{dr}	A^{-1}
λ_{H_2O/SO_3^-}	Parámetro efectivo de contenido en agua de la membrana	
$\lambda_{H_2O/SO_3^-}^0$	Contenido en agua efectivo de la membrana a $I_{DC} = 0 A$	
$\lambda_{H_2O/SO_3^-}^\infty$	Contenido en agua efectivo de saturación de la membrana	
λ_i	Calor latente molar de la especie i	$J \cdot mol^{-1}$
μ	Media poblacional	
μ_i	Viscosidad dinámica del componente i	$Pa \cdot s$
∇	Operador gradiente	
ν_I	Número mínimo de ciclos de integración	ciclos
ν_S	Número de ciclos de estabilización	ciclos
ω	Frecuencia angular	$rad \cdot s^{-1}$
ω_{max_i}	Frecuencia angular del punto singular i -ésimo del espectro	$rad \cdot s^{-1}$
$\omega_{max_{exp}}$	Frecuencia angular del mínimo absoluto de la parte imaginaria	$rad \cdot s^{-1}$
ϕ_{poro}	Diámetro de poro	m
π	Relación entre la longitud de una circunferencia y su diámetro, en geometría euclidiana	
ψ_i^{PEM}	Coefficiente de permeabilidad de la membrana de intercambio protónico a la especie i	$mol \cdot m^{-1} \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}$
φ	Ángulo de desfase	rad
φ^*	Ángulo de desfase principal	rad

ω_n	Números de De Moivre	
$\tilde{\omega}_n$	Raíz primitiva n-esima compleja de la unidad	
ρ_i	Densidad del componente i	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
φ_X	Señal X en escala de decibelios	dB
φ_{X_c}	Parámetro crítico asociado a la señal X	dB
Σ	Matriz de covarianzas	
σ	Desviación típica poblacional	
σ_i	Desviación típica del parámetro i del modelo	
$\sigma_{i,j}$	Covarianza del parámetro i y del parámetro j	
$\vec{\sigma}_i$	Vector de desviaciones típicas de los parámetros del modelo i	
τ_I	Tiempo de integración	s
τ_S	Tiempo máximo de estabilización	s
τ_{dr}^0	Valor del parámetro τ_{dr} a $I_{DC} = 0 \text{ A}$	s
τ_{dr}^∞	Valor asintótico del parámetro τ_{dr}	s
τ_i	Tortuosidad de la región i	
τ_W	Constante de tiempo de Warburg	s
θ	Grado de recubrimiento	
$\Theta_{\mathcal{F}}$	Fase espectral	
θ_i	Parámetro del modelo de Mishra para la resistencia de cortocircuito asociado al compartimento i	
ϑ	Variable independiente del dominio de la frecuencia	Hz
Υ_{medio}	Error medio de los parámetros ajustados	%
ξ_S	Fracción de ciclo mínima de estabilización	
Símbolos romanos		
$\arg(z)$	Argumento del número complejo z	
$\mathbf{A}_{\mathcal{F}_i}$	Submatriz de amplitudes espectrales asociada a la frecuencia excitada i -esima	
$\mathbf{A}_{\mathcal{F}}$	Matriz de amplitudes espectrales	

Lista de símbolos

$\mathbf{A}_{dB \max}$	Matriz de comparación de componentes fundamentales con la componente no fundamental más importante correspondiente	
\mathbf{A}_{dB_i}	Submatriz de amplitudes espectrales en escala relativa asociada a la frecuencia excitada i -ésima	
\mathbf{A}_{dB}	Matriz de amplitudes espectrales en escala relativa	
\vec{a}_i	Vector de parámetros de ajuste del modelo i	
A	Área efectiva	m^2
a_i^*	Actividad efectiva del reactivo i sobre el electrodo	
$A_{\tilde{\nu}}$	Amplitud espectral	
a_t	Ordenada de Tafel	V
b_t	Pendiente de Tafel	$V \cdot \text{dec}^{-1}$
\check{c}_2	Parámetro de ruido efectivo	dB
\check{c}_2^*	Parámetro de ruido efectivo en base a la amplitud relativa	dB
\check{c}_{lim}	Parámetro de ruido efectivo límite	dB
C_{p_i}	Calor específico molar a presión constante de la especie i	$J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$
C	Capacitancia	F
c	Concentración molar total	$\text{mol} \cdot m^{-3}$
C_{dl}	Capacitancia de la doble capa	F
C_i^*	Concentración efectiva en los sitios activos de la especie i	$\text{mol} \cdot m^{-3}$
C_i^*	Concentración efectiva sobre las partículas de catalizador de la especie i	$\text{mol} \cdot m^{-3}$
\mathbf{D}_{AB}	Matriz de coeficientes de difusividad binarios	
D	Coficiente de difusión	$m^2 \cdot s^{-1}$
$D_{i,j}$	Coficiente de difusión binario de i en j	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_i^{eff}	Coficiente efectivo de difusión multicomponente de la especie i	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_i^{mult}	Coficiente de difusión multicomponente de la especie i	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_i^g	Coficiente de difusión de la especie i en fase gas	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_k	Coficiente de difusión Knudsen	$m^2 \cdot s^{-1}$
\mathbb{E}	Operador esperanza matemática	

e	Constante de Napier	
E_0^0	Potencial reversible estándar	V
E_a	Energía de activación	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
E_a^{ano}	Energía de activación de la semireacción anódica	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
E_a^{cat}	Energía de activación de la semireacción catódica	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
E_a^{Cross}	Energía de activación de crossover	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_{0,ano}^0$	Potencial de reducción estándar anódico	V
$E_{0,ano}^0$	Potencial reversible estándar anódico	V
$E_{0,cat}^0$	Potencial de reducción estándar catódico	V
$E_{0,cat}^0$	Potencial reversible estándar catódico	V
E_{elec}	Potencial termodinámico de electrodo	V
$E_{T,P}$	Potencial termodinámico a la temperatura T y presión P en condiciones de actividad no estándar	V
$E_{T,P}^0$	Potencial termodinámico a la temperatura T y presión P en condiciones de actividad estándar	V
F	Matriz FFT	
\mathcal{F}	Constante de Faraday	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\tilde{\mathcal{F}}$	Operador transformada de Fourier	
\vec{f}	Vector de frecuencias excitadas	
f	Frecuencia	Hz
f_c	Frecuencia crítica	Hz
f_c^{lineal}	Frecuencia crítica de la zona de comportamiento lineal	Hz
$f_c^{\text{no lineal}}$	Frecuencia crítica de la zona de comportamiento no lineal	Hz
F_i	Caudal molar de la especie i	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
f_{max}	Frecuencia máxima de la lista de frecuencias medidas	Hz
f_{min}	Frecuencia mínima de la lista de frecuencias medidas	Hz
G	Energía libre de Gibbs	J

Lista de símbolos

H	Entalpía	J
h_k	Índice asociado al armónico de orden k	
h_i	Entalpía específica molar del componente i	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
H_i	Razón de humedad de la corriente i	$\xi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \xi_{\text{gas seco}}^{-1}$
\Im	Operador parte imaginaria	
I	Corriente	A
i	Densidad de corriente	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
I_{CC}	Corriente que atraviesa el cortocircuito interno	A
$I_{Cross_{lim}}$	Corriente límite asociada a la oxidación de los crossovers	A
I_{Cross}	Corriente asociada a la oxidación de los crossovers	A
I_{DC}	Corriente del punto de operación	A
i_{lim}	Densidad de corriente límite	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
I_{loss}	Corriente de pérdidas	A
I_P	Corriente medida por el potenciostato	A
j	Unidad imaginaria	
$J_{H_2}^{Cross}$	Flux de crossovers de hidrógeno	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
J_i	Flux de la especie i	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
k_b	Constante de Boltzmann	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
k_i	Constante cinética de la reacción i	
k_{ano}^0	Constante de velocidad intrínseca de la reacción anódica	
k_{cat}^0	Constante de velocidad intrínseca de la reacción catódica	
K_i^{Henry}	Constante de Henry de la especie i	$\text{M} \cdot \text{atm}^{-1}$
K_i^{PEM}	Constante de solubilidad de la especie i en la membrana PEM	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$
k_N	Factor de cobertura	
k_{SG}	Grado del polinomio del filtro de Savitzky-Golay	
\mathcal{L}	Operador transformada de Laplace	
L	Inductancia	H

Lista de símbolos

l	Recorrido libre medio	m
L^{\ddagger}	Valor del parámetro L a $I_{DC} = 1$ A	$\text{H} \cdot \text{A}^{k_L}$
L_{cables}	Inductancia de los cables de medida	H
\dot{m}_{ref}	Caudal másico de refrigerante	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
m	Masa	g
M_i	Masa molecular del compuesto i	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
m_{SG}	Tamaño de ventana del filtro de Savitzky-Golay	
MSE	Error cuadrático medio	
n	Número de electrones intercambiados	
N_h	Orden del armónico de mayor orden del que se dispone de datos	
N_f	Número de frecuencias en la lista de frecuencias	
N_p	Número de puntos	
N_R	Número de réplicas	
n_{gl}	Número de grados de libertad	
n_{ite}	Número de iteraciones	
n_{cat}	Número de moles de electrones por mol de reactivo implicado en la etapa limitante de la cinética catódica	
n_{lim}	Número de electrones involucrados en la semireacción en la que interviene el reactivo limitante	
N_{SG}	Número de iteraciones de filtrado	
$\mathbb{P}[A]$	Probabilidad del suceso A	
P	Presión	Pa
p	Potencia	W
P_i^0	Presión absoluta a la entrada del compartimento i	Pa
$P_{man_i}^0$	Presión manométrica a la entrada del compartimento i	Pa
P_i^*	Presión parcial efectiva del reactivo i sobre el electrodo	Pa
P_0	Presión estándar	Pa
P_{atm}	Presión atmosférica	Pa

Lista de símbolos

P_{c_i}	Presión crítica de la especie i	Pa
p_{ele}	Potencia eléctrica	W
P_i	Presión interna del compartimento i	Pa
P_j	Presión parcial del componente j	Pa
$\mathcal{Q}_{\theta=1}$	Carga necesaria para obtener un grado de recubrimiento unitario	C
Q	Caudal volumétrico	NL · min ⁻¹
Q_r	Cociente de reacción	
Q_{CPE}	Pseudo-capacitancia	F · s ^{$\alpha_{CPE} - 1$}
Q_{ref}	Caudal volumétrico de refrigerante	l · min ⁻¹
\mathcal{R}	Constante de los gases perfectos	J · mol ⁻¹ · K ⁻¹
τ_e^-	Velocidad neta de generación de electrones	mol · m ⁻² · s ⁻¹
τ_{ads}	Velocidad neta de generación de especies adsorbidas	mol · m ⁻² · s ⁻¹
τ_i	Velocidad de la reacción i	mol · m ⁻² · s ⁻¹
\Re	Operador parte real	
R	Resistencia	Ω
R^2	Coefficiente de determinación	%
R_p	Resistencia de polarización	Ω
R_0	Parámetro de Harrington y Conway relacionado con la corriente asociada con los cambios de cobertura superficial	Ω
R_0^\ddagger	Valor del parámetro R_0 a $I_{DC} = 1$ A	$\Omega \cdot A^{K_{R_0}}$
R_∞	Parámetro de Harrington y Conway relacionado con la corriente no asociada con los cambios de cobertura superficial	Ω
R_∞^\ddagger	Valor del parámetro R_∞ a $I_{DC} = 1$ A	$\Omega \cdot A^{K_{R_\infty}}$
R_{cont}	Resistencia de contacto	Ω
R_{tm}	Resistencia a la transferencia de materia	Ω
R_{CC}	Resistencia de cortocircuito interno	Ω
R_{dr}^0	Valor del parámetro R_{dr} a $I_{DC} = 0$ A	Ω
R_{dr}^∞	Valor asintótico del parámetro R_{dr}	Ω

Lista de símbolos

R_{int}	Resistencia interna total de la monocelda	Ω
R_{int}^{ele}	Resistencia electrónica total de la monocelda	Ω
R_{int}^{ion}	Resistencia iónica total de la monocelda	Ω
R_{PEM}	Resistencia iónica de la membrana PEM	Ω
r_{PEM}	Resistividad iónica de la membrana PEM	$\Omega \cdot m$
S	Matriz espectral de impedancias	
S*	Matriz espectral transformada	
s	Variable independiente del dominio de Laplace	Hz
S	Entropía	$J \cdot K^{-1}$
s	Desviación típica muestral	
THDX	Tasa de distorsión armónica total de la señal X	%
THDX _c	Tasa de distorsión armónica total crítica de la señal X	%
T	Temperatura	K
t	Tiempo	s
T_0	Temperatura de referencia	K
t_a	Tiempo de adquisición	s
t_m	Tiempo de medida	s
t_s	Tiempo de estabilización	s
t_{total}	Tiempo de medida total de un espectro EIS	s
T_{c_i}	Temperatura crítica de la especie i	K
T_{cell}	Temperatura de operación de la monocelda	K
T_{hum}	Temperatura de humidificación	°C
THD	Matriz de distorsión armónica total	
U	Voltaje	V
U_{CC}	Voltaje aplicado al cortocircuito interno	V
U_{cell}	Potencial de celda	V
U_{DC}	Voltaje del punto de operación	V

Lista de símbolos

U_{elec}	Potencial de electrodo	V
U_P	Voltaje aplicado por el potenciostato	V
∇	Operador varianza	
\mathbf{V}	Matriz de Vandermonde	
V	Volumen	m^3
\mathbf{W}	Matriz de la transformación discreta de Fourier	
\vec{w}	Vector de pesos de ponderación	
W	Admitancia de Warburg	$S \cdot s^{1/2}$
w_{\Im_i}	Factor de ponderación de la parte imaginaria del punto i	
w_{\Re_i}	Factor de ponderación de la parte real del punto i	
\vec{x}_f	Vector de factores del diseño factorial	
x_i	Fracción molar de la especie i	
Z	Impedancia compleja	Ω
Z'	Parte real de la impedancia compleja	Ω
Z''	Parte imaginaria de la impedancia compleja	Ω

Superíndices

\dagger	Operador traspuesta
ini	Valor de inicialización

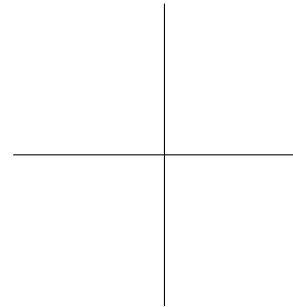
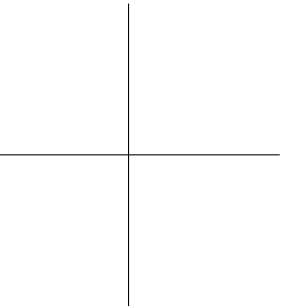
Subíndices

ref	Espectro de referencia
AC	Componente alterna
act	Activación
ano	Compartimento anódico
C	Capacitancia
cat	Compartimento catódico
CN	Condiciones normales
con	De concentración

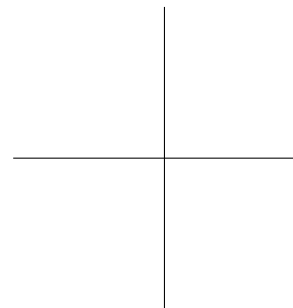
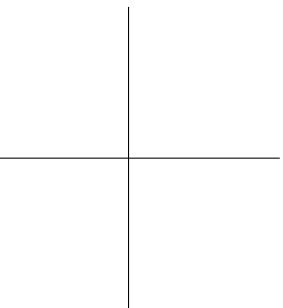
<i>CPE</i>	Elemento de fase constante
<i>DC</i>	Componente continua
<i>dr</i>	Parámetro asociado con la resistencia distribuida en la capa activa
<i>exp</i>	Valor medido experimentalmente
<i>L</i>	Inductancia
<i>O</i>	Warburg de capa de difusión finita
<i>ohm</i>	Óhmico
<i>PEM</i>	Membrana de intercambio protónico
<i>R</i>	Resistencia
$R(RC)_n$	Circuito de Voigt
<i>sim</i>	Valor simulado con el circuito de referencia
<i>W</i>	Warburg
<i>opt</i>	Óptimo

Otros símbolos

\hat{x}	Transformada de Fourier de la función $x(t)$
$\lfloor x \rfloor$	Operador floor
$\lfloor x \rfloor_n$	Operador truncamiento de orden n
\bar{X}	Media muestral de la variable X
\tilde{X}	Fasor



Parte I
Introducción



*“Begin at the beginning — the King
said, very gravely — and go on till
you come to the end; then stop.”*

Alice in Wonderland. Lewis Carroll

“The beginning is the most important part of the work.”

Platón

Capítulo 1

Introducción

1.1 La crisis energética y el hidrógeno

Muchos expertos consideran que el mundo está al borde de una crisis energética de dimensiones sin precedentes en la historia de la humanidad, debido al agotamiento progresivo de las reservas mundiales de petróleo y gas, columna sobre la que reposa la tecnología energética actual. Esto se ha visto agravado por el incremento dramático de la demanda mundial de energía [1], causada principalmente por la industrialización y el desarrollo de dos grandes superpotencias, como China e India [2]. Este colapso del modelo de crecimiento ya fue pronosticado a mediados del siglo XX por el famoso Club de Roma, fundado en 1968 en Roma por un grupo de políticos y científicos. En el informe que encargaron al MIT (Massachusetts Institute of Technology) se concluyó que con el ritmo de crecimiento de la época de población, producción, explotación de los recursos naturales y contaminación mundiales, el planeta alcanzaría los límites absolutos de crecimiento durante el siglo XXI [3, 4]. Sin embargo, el ritmo de crecimiento ha aumentado exponencialmente desde la fecha de publicación del primer informe del Club de Roma, por lo que las predicciones del agotamiento de los recursos energéticos se tuvieron que recalcular a la baja en los siguientes informes [5, 6].

El modelo actual de energía, basado principalmente en los combustibles fósiles, se está volviendo obsoleto y no únicamente por el agotamiento de las reservas mundiales de

dichos recursos; sino también por los efectos negativos del uso de dicho tipo de combustibles. Entre estos efectos cabe destacar el impacto medioambiental negativo del uso de combustibles fósiles (v.g. calentamiento global); la inestabilidad de los precios, con su consiguiente efecto de volatilidad sobre los mercados; y los conflictos geopolíticos por el control de dichos recursos escasos [7]. Todo esto ha llevado al inicio de una carrera en busca de fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles, con el fin de eliminar la dependencia de las sociedades actuales de dicho tipo de combustibles [8].

En este contexto, y sobre todo en círculos no científicos, la tecnología del hidrógeno cobró fuerza como solución al problema energético global, llegando incluso a considerarse como la energía del futuro: limpia (no se generan gases de efecto invernadero), abundante y renovable (se obtiene principalmente del agua, un recurso abundante sobre la tierra). Sin embargo, este razonamiento tiene un enemigo: la segunda ley de la termodinámica. De la aplicación de esta ley se desprende que siempre se va a requerir más energía para producir hidrógeno a partir del agua de la que se va a obtener de dicho hidrógeno, por muy eficiente que sea el sistema de conversión final [9]. Por lo tanto, se necesita una energía primaria (v.g. nuclear, renovables) para obtener el hidrógeno a partir del agua; con lo que el hidrógeno no sería una fuente de energía, sino un vector energético [10]. En consecuencia, hablar de un modelo energético del hidrógeno no tendría sentido: equivaldría a hablar actualmente de un modelo energético de la electricidad, en lugar del modelo de los combustibles fósiles.

En definitiva, el hidrógeno no es la solución a la crisis energética; sino solamente parte de dicha solución. La solución no está clara actualmente, aunque muchos expertos opinan que será una mezcla racional de diferentes tipos de energías primarias [9]. En esta solución, el hidrógeno jugaría el papel de vector energético alternativo: para las aplicaciones que no pueden alimentarse directamente con la energía primaria seleccionada (v.g. es inviable emplear un reactor nuclear para alimentar un coche); y para acoplar la producción de energía con el consumo (permite almacenar la energía generada por la fuente primaria para su consumo posterior, en el caso de que haya un desfase temporal entre la producción y el consumo). Dicho sistema se conoce como economía del hidrógeno (y no modelo energético del hidrógeno!).



Vector energético

Un vector energético es aquella sustancia o dispositivo que almacena energía, para posteriormente liberarla de forma controlada. Los vectores energéticos se diferencian de las fuentes de energía primarias en que se trata de productos producidos empleando una cantidad de energía superior a la energía que pueden liberar. Existen muchos tipos de vectores energéticos: desde vectores energéticos de tipo mecánico (v.g. muelles, volantes de inercia, agua contenida en una presa) hasta vectores de tipo químico (v.g. compuestos de carácter oxido-reductor contenidos en pilas y baterías, hidrógeno).

1.2 La economía del hidrógeno

El concepto de economía del hidrógeno fue acuñado por el electroquímico sudafricano Bernhardt Patrick John O'Mara Bockris en 1970, durante una visita al General Motors Technical Laboratory en Warren (Nueva Jersey) [11]. La economía del hidrógeno se basa en el empleo del hidrógeno como vector energético. La figura 1.1 muestra un esquema simplificado de un sistema de suministro y consumo energético enmarcado en una economía del hidrógeno. En primer lugar, el hidrógeno se produce mediante una fuente de energía primaria. Dicho hidrógeno se transporta hasta los puntos de consumo, donde se almacena hasta el momento en que aparece una demanda de energía. En dicho instante, el hidrógeno se consume para producir la energía requerida. Las ventajas de este sistema son evidentes [12]:

- Es una tecnología limpia, puesto que no se producen contaminantes (v.g. gases de efecto invernadero) ni durante la producción del hidrógeno ni durante su uso (siempre y cuando la energía primaria usada para producirlo sea limpia);
- El agua es un recurso abundante sobre la tierra, por lo que no hay riesgo de escasez como en el caso de los hidrocarburos. Además, el sistema es un ciclo cerrado: el agua se consume al producir el hidrógeno, y se produce al consumir éste último;
- Permite acoplar espacialmente la producción y la demanda de energía: se puede producir el hidrógeno en un lugar remoto y transportarlo hasta el punto de consumo;
- Permite acoplar temporalmente la producción y la demanda de energía: el hidrógeno se puede almacenar una vez ha sido producido hasta que aparece la demanda de energía.

En 2003, el Grupo de Alto Nivel sobre el hidrógeno y las pilas de combustible de la Comisión Europea presentó un informe en el que trazaba el camino hacia una economía del hidrógeno en Europa [10]. La figura 1.2, extraída de dicho informe, muestra el sistema energético futuro propuesto por el Grupo de Alto Nivel. Dicho sistema energético integrado está enmarcado en la economía del hidrógeno, ilustrada en la figura 1.1. En el mismo informe se presenta la figura 1.3, que recoge los sistemas de producción y de conversión, y las aplicaciones del hidrógeno. De esta figura se desprende que las pilas de combustible juegan un papel fundamental en la economía del hidrógeno: son el sistema principal de conversión final del hidrógeno.

El mayor problema de este sistema energético integrado es que requiere una infraestructura que lo soporte (v.g. Red de "hidrogeneras" para repostar los vehículos con pila de combustible) [13]. Esto lleva a un problema similar al del huevo y la gallina: no es fácil decidir qué desarrollar primero, la tecnología de infraestructura del hidrógeno o las propias pilas de combustible. Además, actualmente, la tecnología del hidrógeno es mucho más cara que las otras tecnologías ya maduras [14]. Al no producirse de forma masiva el

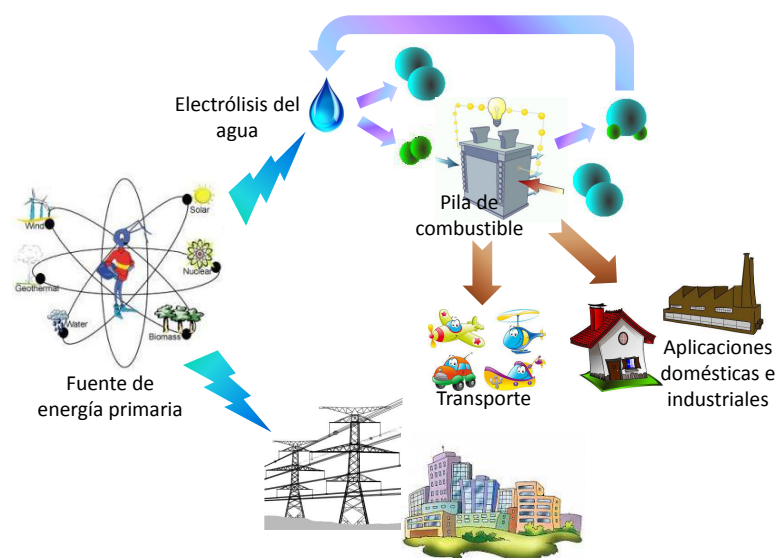


Figura 1.1: Economía del hidrógeno

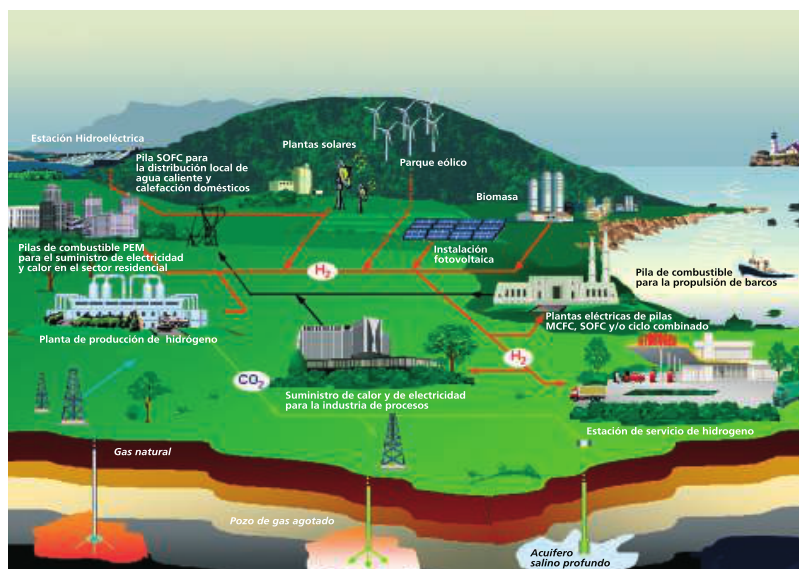


Figura 1.2: Sistema energético integrado propuesto por el Grupo de Alto Nivel sobre el hidrógeno y las pilas de combustible de la comisión Europea

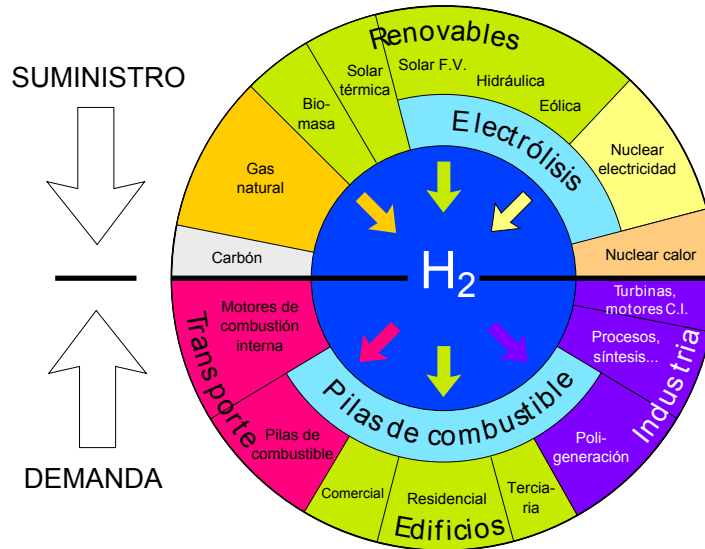


Figura 1.3: Hidrógeno: Sistemas de producción, de conversión y aplicaciones

coste de la tecnología es alto; no se produce de forma masiva porque no hay demanda; y no hay demanda por su alto coste. Se trata, por lo tanto, de un círculo vicioso del que resulta difícil salir, y que complica la penetración inicial de la tecnología en el mercado. La historia reciente de la civilización humana está plagada de casos similares al de la tecnología del hidrógeno. Algunos ejemplos son: la revolución industrial, marcada por la invención de la máquina de vapor; la revolución de la electricidad, con la introducción a gran escala de aparatos eléctricos en los ámbitos doméstico e industrial; y la revolución de las comunicaciones, iniciada con la aparición de ordenadores, teléfonos móviles e Internet. Lo que todas estas revoluciones tecnológicas tienen en común es que empezaron siendo muy caras, y que su implantación fue paulatina. Así por ejemplo, hoy en día existe una enorme infraestructura basada en el consumo de electricidad, pero la creación de esta infraestructura no se hizo de un día para otro; sino que sustituyó de forma progresiva a la infraestructura anterior basada en las máquinas de vapor. La economía del hidrógeno y la tecnología de las pilas de combustible bien podrían formar parte de una nueva revolución tecnológica. Para ello se tendría que hacer algo parecido a lo que se hizo en su momento con la electricidad. Los gobiernos de los diferentes países tendrían que modificar la legislación e introducir ayudas para favorecer la penetración de la tecnología del hidrógeno en un mercado en el que actualmente está en desventaja frente a las tecnologías existentes.

A principios del siglo XXI, la Unión Europea apostó por favorecer la transición hacia una economía del hidrógeno [15]. Como muestra de ello, en 2003 el Grupo de Alto Nivel sobre el hidrógeno y las pilas de combustible de la Comisión Europea propuso una hoja

de ruta hacia la economía del hidrógeno [10]. La figura 1.4 muestra dicha hoja de ruta. Se puede observar como la hoja de ruta contempla ayudas gubernamentales a la tecnología del hidrógeno en los primeros años como mecanismo para conseguir la penetración inicial en el mercado. Como se puede ver en la figura 1.4, el Grupo de Alto Nivel optó por una estrategia de desarrollo en paralelo de la infraestructura del hidrógeno y de la tecnología de las pilas de combustible. La llegada de la crisis económica mundial dejó en un segundo plano la transición a la economía del hidrógeno en la Unión Europea [16]. Sólo el tiempo dirá si se vuelve a retomar esta transición.

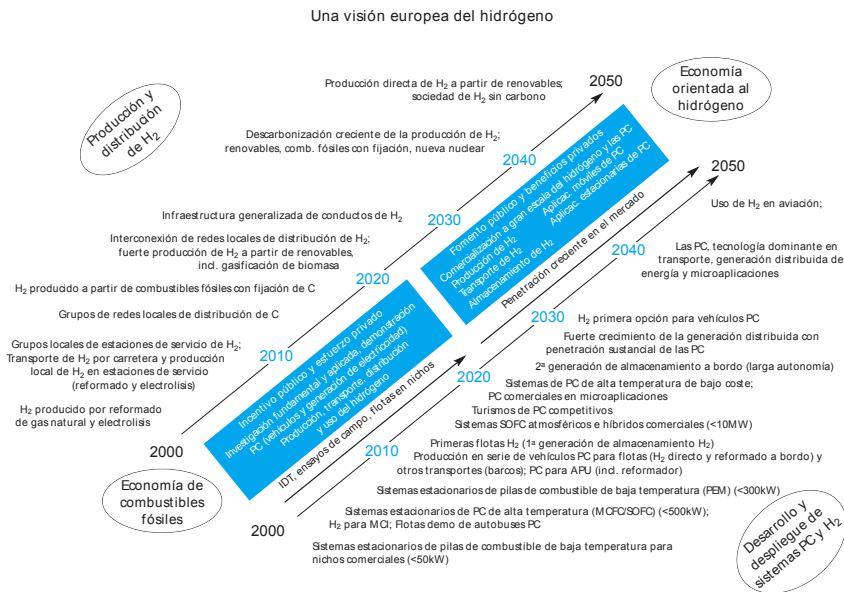


Figura 1.4: Hoja de ruta europea para el hidrógeno y las pilas de combustible

1.3 Breve historia de las pilas de combustible

El ingeniero Cyrus Harding, personaje de la novela *La Isla Misteriosa* (1874) de Julio Verne [17], contestaba de la siguiente manera a la pregunta de que ocurriría si se agotara el carbón:

“El agua será el carbón del futuro... El agua descompuesta en sus elementos constituyentes, probablemente por la electricidad... Hidrógeno y oxígeno de los que está formada, usados por separado o de forma conjunta, proporcionarán una fuente de luz y calor con una intensidad de la que el carbón no es capaz.”

De estas líneas hace ya más de un siglo, por lo que parece una profecía más de Julio Verne, tan amigo de imaginar (con éxito) el futuro. Sin embargo esto no tiene nada de profético, puesto que los holandeses A. Prets Van Troostwijk y J.R. Devinan habían descubierto la descomposición electrolítica del agua en 1789 [18], casi cien años antes de la publicación de la novela de Julio Verne. En 1802, Sir Humphrey David enunció el principio de la electrólisis inversa, según el cual la recombinación de los elementos simples producidos por la electrólisis del agua debía producir agua y electricidad [19]. El principio de funcionamiento de la pila de combustible fue publicado en enero de 1839 por Christian Friedrich Schönbein [20]. Sin embargo, no fue hasta mediados de 1839 que Sir William Grove construyó la primera pila de combustible hidrógeno-oxígeno conocida [21]. Grove estaba estudiando la electrólisis del agua mediante electrodos de platino sumergidos en ácido sulfúrico, recogiendo los gases en dos tubos separados. Al parar la fuente externa que empleaba para realizar la electrólisis y cortocircuitar los electrodos de platino, observó que aparecía una corriente en el sentido inverso a causa de la recombinación de los gases sobre los electrodos de platino. La figura 1.5 muestra un esquema de los experimentos realizados por Grove. Con el propósito de probar sus observaciones iniciales, Grove construyó el prototipo de pila de combustible descrito en su trabajo de 1839 [22]. La figura 1.6 corresponde con el esquema original propuesto por Grove. Obsérvese que en el montaje original Grove empleó la propia electrólisis del agua como amperímetro: los electrones producidos por la pila de combustible (conjunto de celdas en la parte inferior del montaje) se emplean para producir la electrólisis del agua en el electrolizador (celda en la parte superior del montaje). Grove bautizó su prototipo como “batería voltaica gaseosa” [23]. Por este trabajo Grove ha pasado a la Historia como el padre de las pilas de combustible.

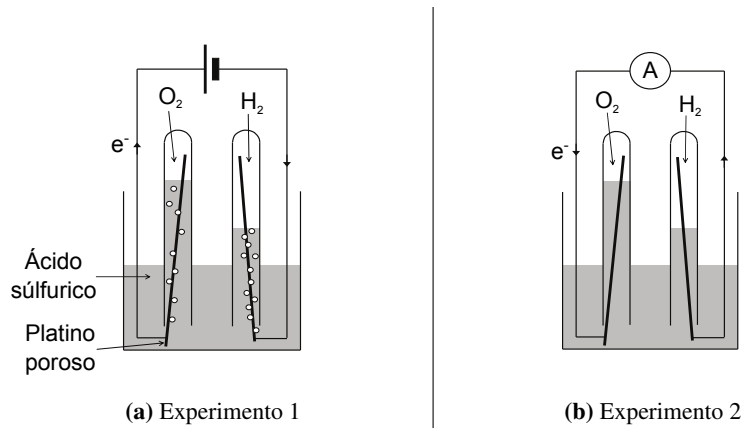


Figura 1.5: Experimentos de William Grove

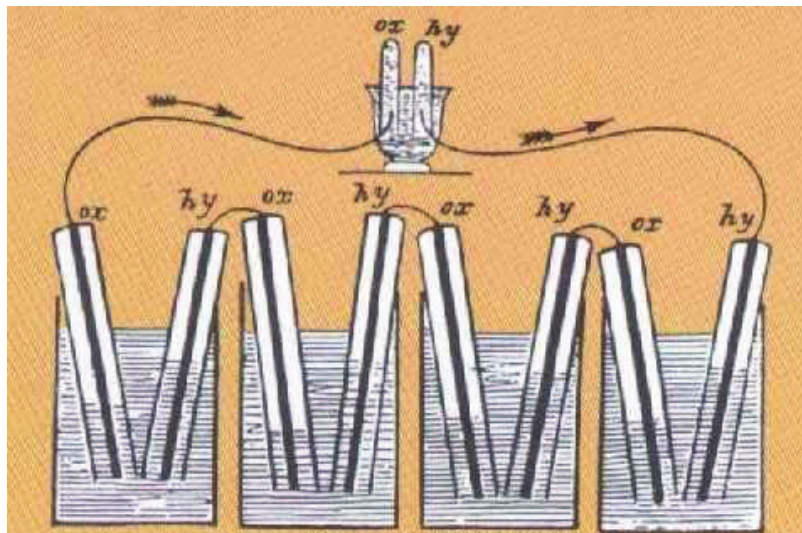


Figura 1.6: Celda de combustible original de Grove



William Robert Grove (1811-1896)



Jurista británico y científico aficionado. Nacido en 1811 en Swansea, sur de Gales, en el seno de una familia adinerada. Realizó sus estudios tempranos en casa con tutores particulares, para ingresar posteriormente en la Universidad de Brasenose (Oxford), donde estudió derecho. En 1835 ingresó en el colegio de abogados Lincoln's Inn. En 1872, Grove fue designado como juez del Tribunal de Causas Comunes; y posteriormente, del Tribunal Supremo de Justicia. En 1872, fue nombrado caballero por la reina Victoria de la casa Hanover. En 1887, interrumpió su carrera de derecho a causa de sus problemas de salud.

En paralelo con su carrera jurídica, Grove se dedicó a la investigación científica. Sus investigaciones se centraron en fuentes electroquímicas de energía: inventó dos celdas electroquímicas de especial importancia. Por una parte, desarrolló la celda Grove: constituida por un electrodo de zinc en ácido sulfúrico, y otro electrodo de platino en ácido nítrico, separados por un recipiente poroso. Esta celda fue la batería empleada en los inicios del telégrafo americano (1840-1860), puesto que producía un voltaje significativamente mayor que las primeras baterías de Daniell. Tras la guerra civil americana, la batería de Grove fue sustituida por la batería de Daniell mejorada, que ofrecía un voltaje más estable y que no emitía dióxido de nitrógeno tóxico como sí lo hacía la batería de Grove. Por otra parte, inventó la batería voltaica gaseosa: la primera pila de combustible conocida. Por ello se le conoce como el inventor de las pilas de combustible.

Gracias a estos inventos, Grove se convirtió en miembro de la Royal Society en 1840. En 1841, Grove se convirtió en el primer profesor de filosofía experimental del London Institution. Durante la conferencia inaugural que dio en 1842, Grove enunció por primera vez lo que denominó "correlation of physical forces" (correlación de fuerzas físicas), que en términos modernos corresponde con el principio de la conservación de la energía. En 1846 publicó su libro "On the Correlation of Physical Forces", donde describió el principio de la conservación de la energía; un año antes de que el físico alemán Hermann von Helmholtz, considerado como el primero en enunciar la primera ley de la Termodinámica, lo hiciera en su famoso artículo "On the Conservation of Force".

En 1847, recibió la medalla real de la Royal Society. Murió en 1896 tras una larga enfermedad. El cráter lunar Grove fue nombrado en su honor.

Grove enunció tres requisitos sobre los que se han construido desde entonces los principios de la tecnología actual de las pilas de combustible:

- Los electrodos de platino actúan tanto como catalizadores de la recombinación de los gases, como como colectores de corriente.
- La reacción tiene lugar en la triple interfase: la interfase entre las 3 fases (gaseosa, líquida y sólida).
- Para producir una corriente observable es necesaria un área de triple interfase significativa.

Cincuenta años después, en 1889, Ludwig Mond y su ayudante Carl Langer intentaron mejorar el invento de Grove, con el fin de conseguir un dispositivo con utilidad práctica. La principal mejora que introdujeron fue el uso de electrodos porosos tridimensionales [24]. Mond y Langer son los responsables del acuñado del nombre “pila de combustible”, que introdujeron durante una presentación de los resultados de su trabajo. En 1895, William W. Jacques identificó el potencial de las pilas de combustible para aplicaciones domésticas y marinas. En esa línea de investigación, desarrolló la primera pila de combustible de potencia de la historia [25], destinada al uso doméstico. Dicha pila de combustible estaba formada por cien celdas individuales. Estas celdas estaban constituidas por un cátodo de aire y hierro; y un ánodo desechable de coque y potasa. La pila operaba a 450 °C. Con esta pila de combustible se consiguió generar una potencia de 1.5 kW durante un corto periodo de tiempo, a causa de la precipitación de carbonatos en el ánodo. En 1899, Walther Nernst Görbitz realizó la primera demostración de una pila de combustible de alta temperatura de óxido sólido, empleando un conductor iónico sólido de zirconio estabilizado con itrio [26].

Estos descubrimientos no tuvieron ningún tipo de aplicación práctica real hasta principios de la década de los 30. El ingeniero inglés Francis Thomas Bacon, fascinado por la habilidad de las pilas de combustible de convertir la energía química directamente en energía eléctrica, vaticinó el potencial de las pilas de combustible como dispositivos de almacenamiento de energía [27], a pesar de que en la época se consideraban meras curiosidades científicas. En 1932, Bacon empezó a desarrollar su propia pila de combustible. Muchos consideran que los trabajos de Bacon fueron el inicio del desarrollo real de las pilas de combustible [28]. A diferencia de las demás personas que habían intentado desarrollar pilas de combustible hasta aquella fecha, en su mayoría físico-químicos, Bacon era ingeniero y además estaba familiarizado con el trabajo a altas temperaturas y presiones: esto tuvo un efecto profundo sobre el enfoque que dio a sus investigaciones. Durante sus investigaciones, Bacon hizo una serie de avances, entre ellos: el empleo de hidróxido potásico (KOH) como electrolito, en lugar de los electrolitos ácidos empleados por Grove; el empleo de electrodos de difusión gaseosa (“gas-diffusion electrodes”) porosos, en lugar de los electrodos sólidos empleados en la pila Grove; y el empleo de gases a presión para evitar el encharcamiento de los poros del electrodo. El resultado fue la pila de combustible Bacon, mostrada en la figura 1.7, una pila de combustible hidrógeno-oxígeno de

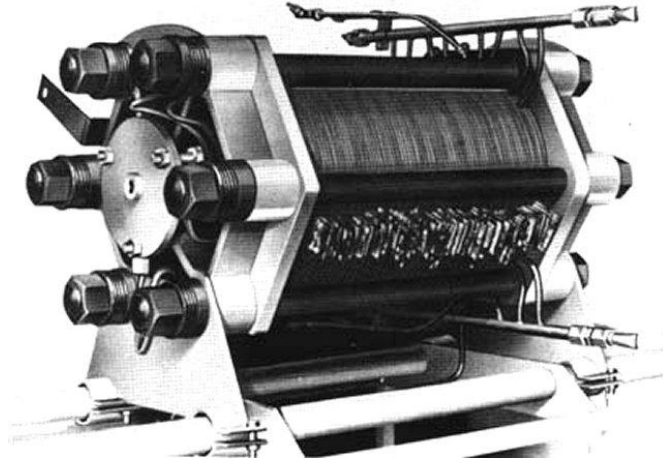


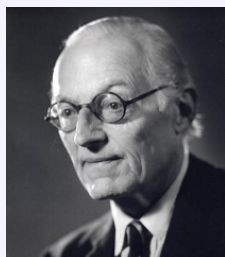
Figura 1.7: Pila de combustible Bacon

electrolito alcalino (KOH al 30 %). Dicha pila opera a altas presiones (5 MPa) y a alta temperatura (200 °C), lo que permite el empleo de níquel como catalizador, en lugar de los metales preciosos empleados en las pilas de combustible anteriores. En 1952 se realizó la primera demostración exitosa de un generador portátil de 5 kW basado en la pila de combustible Bacon. Bacon patentó su invento en 1955 [29]. En 1959, apareció el primer ejemplo de aplicación de las pilas de combustible en el campo del transporte: la compañía Allis-Chalmers desarrolló el primer tractor impulsado por una pila de combustible. Dicha pila de combustible era una pila Bacon de 1008 celdas, capaz que generar una potencia de 6 kW [30].

Sin embargo, no fue hasta el inicio de la carrera espacial que se produjo realmente el desarrollo de la tecnología de las pilas de combustible, catalizada por la lucha entre los Estados Unidos y la Unión Soviética por conquistar el espacio. En el primer programa de vuelos espaciales tripulados de la NASA (National Aeronautics and Space Administration), el Programa Mercury, se emplearon baterías como fuente de alimentación de la cápsula. Sin embargo, en los programas posteriores se empezaron a emplear pilas de combustible a causa del incremento de la duración de los vuelos. El programa Gemini (1963-1966) fue el primer programa espacial en emplear pilas de combustible. La figura 1.8a muestra la pila de combustible de la nave espacial Gemini 7. Dichas pilas de combustible tenían la función de unidades de potencia auxiliar. Además, el agua producida por las pilas se empleaba para el consumo de los astronautas. Se trataba de pilas de membrana polimérica de 1 kW, fabricadas por General Electric. La membrana polimérica de estas pilas de combustible estaba constituida por una mezcla de polímero inerte con ionómero de poliestireno altamente entrecruzado, fenil-formaldehído sulfonado, y divinilbenceno sulfonado [31]. El principal inconveniente de este tipo de membrana polimérica es que se degrada químicamente durante la operación de la pila de combustible.



Francis Thomas Bacon (1904-1992)



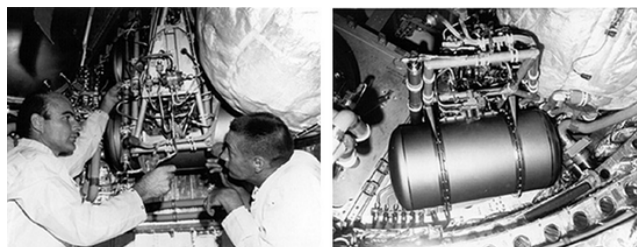
Ingeniero británico nacido en 1904 en Essex, al este del Reino Unido. Descendiente del filósofo británico Sir Francis Bacon (1561-1626), considerado por muchos como el padre del Empirismo. Francis Thomas era hijo de Thomas Walter Bacon (1863-1950), un ingeniero eléctrico que trabajaba para la Eastern Telegraph Company, que animó a sus hijos a estudiar carreras de Ciencias o Ingeniería. Inicialmente, Francis Thomas Bacon se decantó por entrar en la Royal Navy, pero fue rechazado con 12 años a causa de problemas de vista. Estudió ingeniería mecánica en el Trinity College (Cambridge).

En 1925, ingresó como aprendiz en la la empresa C.A. Parsons & Co. Ltd., con base en Newcastle (Reino Unido). Dicha empresa pertenecía a Charles Algernon Parsons (1854-1931), un ingeniero anglo-irlandés conocido por ser el inventor de la turbina de vapor multi-etapa. Durante su etapa de aprendiz, Bacon trabajó en el departamento de dibujo, en los talleres de ingeniería, y en trabajos de instalación exteriores. Tras esta etapa, fue destinado al departamento de investigación y desarrollo de la empresa, donde trabajó en la mejora de reflectores para faros y de luces para la industria del Cine, en auge en aquella época.

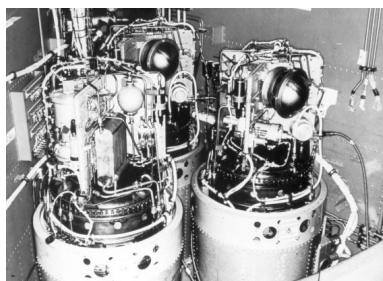
En 1932, Bacon leyó dos artículos en la revista *Engineering* que describían la idea de emplear electricidad para realizar la electrolisis del agua en horas de baja demanda (v.g. por la noche); para después emplear el hidrógeno y el oxígeno generados en la electrolisis para alimentar un motor de combustión interno. Estos artículos inspiraron a Bacon, que desde entonces se obsesionó con la idea de desarrollar una pila de combustible con utilidad práctica. Trató de convencer a la empresa para financiar su investigación; pero la propuesta fue rechazada por no ser relevante para el negocio. A pesar de la negativa de la empresa, Bacon inició sus investigaciones de forma encubierta.

Cuando la empresa descubrió su desobediencia, le dió un ultimatum. En 1940, Bacon dejó C.A. Parsons & Co. En los años siguientes, Bacon y su proyecto cambiaron de sitio frecuentemente por todo el Reino Unido, en función del apoyo de empresas y patrocinadores: desde el King's College de Londres hasta Fairlie en Escocia; y finalmente, volvió a la universidad de Cambridge, donde fue cambiando de departamento en departamento.

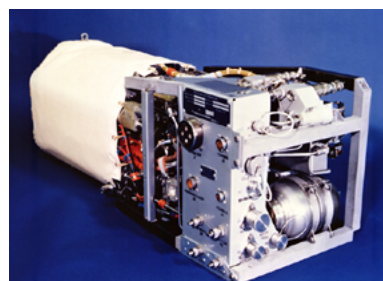
Finalmente, consiguió su objetivo y desarrolló una pila de combustible con utilidad real. Dicha pila fue imprescindible para las misiones Apolo: por lo que muchos consideran que sin su trabajo el Hombre nunca hubiera llegado a la Luna. Por ello, Bacon fue nombrado oficial de la Orden del Imperio Británico (1967), miembro de la Royal Society (1973), y se le otorgó la primera medalla Grove (1991).



(a) Programa Gemini



(b) Programa Apolo



(c) Programa del transbordador espacial

Figura 1.8: Aplicaciones en el programa espacial de la NASA

A causa de sus problemas de fiabilidad las pilas de combustible de membrana polimérica fueron reemplazadas por pilas de combustible alcalinas en el programa Apolo (1966-1975). La figura 1.8b muestra el módulo de pilas de combustible PC3A-2 del módulo de mando y de servicio SM-102. Este módulo de mando y de servicio en particular se empleó para realizar pruebas en tierra, y nunca fue al espacio. Las pilas de combustible del programa Apolo fueron producidas por la empresa Pratt & Whitney United Technologies, basándose en la patente de Bacon [32]. La empresa Pratt & Whitney comenzó el desarrollo del módulo de pilas de combustible para el módulo de mando y de servicio del programa Apolo, en marzo de 1962: el resultado de dicho desarrollo fue el módulo PC3A-2. Cada módulo estaba compuesto por 31 celdas individuales, conectadas en serie. La diferencia principal con el diseño original de Bacon es que se eliminó la circulación del electrolito: el KOH se mantenía a 3.5 bar, mientras el hidrógeno y el oxígeno se alimentaban a una presión de 4.2 bar. Para compensar la presión de trabajo menor, el módulo PC3A-2 operaba con una concentración de KOH mayor: 70 %, en lugar del 30 % empleado en la pila Bacon [33]. Los electrodos eran electrodos de níquel sinterizado con altas cargas de platino (de hasta $40 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$). El módulo PC3A-2 tenía una masa de 109 kg, y unas dimensiones de 57 cm de diámetro y 112 cm de altura [34]. Tres de estos módulos estaban montados en paralelo en cada módulo de mando y de servicio para alimentar los sistemas de soporte vital, de navegación y de comunicación del módulo de mando y de servicio. Además, los módulos PC3A-2 generaban el agua necesaria para la tripulación durante las

dos semanas que duraban las misiones a la luna: el agua se purgaba del bucle de recirculación de hidrógeno, mediante un condensador de agua y un separador gas-liquido. La potencia media requerida durante las misiones Apolo era de 600 W. Cada módulo PC3A-2 estaba diseñado para suministrar una potencia de 1.5 kW durante al menos 400 horas; por lo que un sólo módulo PC3A-2 era capaz de alimentar la nave espacial en caso de pérdida de los otros dos módulos de pilas de combustible [35]. Antes de la reentrada en la atmósfera, los módulos PC3A-2 eran expulsados de la nave.

La empresa Pratt & Whitney mejoró el diseño del módulo de pilas de combustible del programa Apolo para el programa del transbordador espacial (1981-2011); para dicho programa se emplearon pilas de combustible alcalinas del mismo tipo que las del programa Apolo. Cada módulo estaba formado por 32 celdas individuales con un área activa de 465 cm², conectadas en serie. Cada uno de estos módulos generaba 12 kW y pesaba 91 kg [36]; por lo que, el módulo del programa del transbordador espacial generaba 8 veces más potencia que su antecesor del programa Apolo, y eso que pesaba 18 kg menos. Al igual que las naves del programa Apolo, cada transbordador espacial estaba equipado con tres módulos de pilas de combustible conectados en paralelo. En el caso del transbordador espacial, los tres módulos de pilas de combustible se encargaban de generar toda la energía eléctrica requerida por el transbordador espacial durante toda la misión: desde el pre-lanzamiento hasta el post-aterizaje [37]. La figura 1.8c muestra uno de los tres módulos de pilas de combustible del transbordador Discovery.

A pesar de que la pila de combustible Bacon no encontró ningún nicho fuera de las aplicaciones espaciales, a causa de que requiere hidrógeno y oxígeno extremadamente puros, su éxito en el ámbito espacial sirvió como modelo tecnológico en el período posterior a la Guerra Fría. La celda Bacon inspiró un gran número de investigaciones posteriores en el campo de los sistemas de pilas de combustible [35].

En paralelo al desarrollo de la pila Bacon y las pilas de combustible alcalinas, se siguieron buscando soluciones a la falta de fiabilidad de las pilas de combustible de membrana polimérica. Un gran hito en esta línea de investigación fue el desarrollo del Nafion[®]. Se trata de la primera membrana perfluorada de intercambio protónico producida comercialmente. Fue desarrollada por DuPont[®] en los años 1960, en el marco de una colaboración de dicha empresa con General Electric cuyo objetivo era desarrollar una pila de combustible de 350 W de electrolito sólido para la NASA [38]. El uso de Nafion[®] como membrana de electrolito sólido consiguió mitigar los problemas de fiabilidad que presentaban hasta entonces las pilas de combustible de membrana polimérica, aumentando drásticamente su tiempo de vida medio, lo que volvió a atraer el foco de atención sobre ellas [28].

En los años 2000, en el marco de los esfuerzos generales de la NASA para mejorar las operaciones del transbordador espacial, se lanzó un programa para actualizar el módulo de pilas de combustible del transbordador. La actualización consistía en la sustitución de las pilas de combustible alcalinas por pilas de combustible de membrana de intercambio protónico; con el objetivo de reducir el coste total, a lo largo de todo su ciclo de vida, del módulo de pilas de combustible del transbordador espacial [39]. El programa de 4 años

tenía como objetivo el desarrollo de un módulo de pilas de combustible de membrana de intercambio protónico de 20 kW de potencia. Sin embargo, la llegada de la crisis financiera, y la consiguiente cancelación del programa del transbordador espacial, llevaron a la paralización de la reintroducción de las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico en el ámbito espacial.

Los éxitos de las pilas de combustible en el campo espacial estimularon inicialmente una gran cantidad de investigaciones sobre aplicaciones no espaciales de las pilas de combustible, tanto en Europa como en Estados Unidos y Japón. Sin embargo, el alto coste de las pilas de combustible, su tiempo de vida reducido, y la reducción progresiva de la financiación de estos proyectos por la NASA, dieron lugar a una desaceleración significativa del trabajo en pilas de combustible en los años 70. Las investigaciones volvieron a reactivarse a mediados de la década de los 80, gracias a incentivos gubernamentales. Así por ejemplo, en el caso europeo, el programa Europeo Joule de 1985 incluía un proyecto para el desarrollo de pilas de combustible alcalinas de 1 MW para centrales eléctricas; y otro proyecto para el desarrollo de pilas de combustible de membrana de intercambio protónico y de metanol directo para vehículos eléctricos. En el caso japonés, el ministerio de comercio internacional e industria (MITI, Ministry of International Trade and Industry), remplazado desde 2001 por el ministerio de economía, comercio e industria (METI, Ministry of Economy, Trade and Industry), lanzó un programa muy ambicioso para el desarrollo de centrales de generación de 2.25 GW basadas en pilas de combustible. Un número significativo de grandes compañías privadas (Fuji, Hitachi, Mitsubishi, Sanyo y Toshiba) participaron en dicho proyecto.

A partir de finales de los años 80, se comenzaron a probar sistemas de pilas de combustible en todo tipo de aplicaciones. Por ejemplo, en 1989 la compañía canadiense Ballard, en colaboración con la empresa Perry Technologies, produjeron el primer submarino propulsado por una pila de combustible de membrana polimérica: se trataba del sumergible de observación biplaza PC-1401. En 1993, Ballard presentó el primer autobús alimentado con una pila de combustible. Muchos consideran que este periodo corresponde con el nacimiento de una nueva industria: la industria de las pilas de combustible.

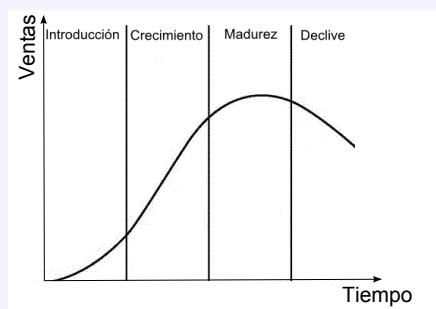
A día de hoy, la mayoría de los fabricantes de automóviles han desarrollado y probado al menos un prototipo impulsado por esta tecnología; mientras que otros tienen ya varias generaciones de vehículos propulsados por pilas de combustible. Mientras que algunas compañías desarrollan su propia tecnología de pilas de combustible (v.g. General Motors, Toyota, Honda); otras (v.g. Ford, Nissan, Mazda, Hyundai) compran sistemas comerciales a los principales fabricantes de pilas de combustible (v.g. Ballard, UTC, Denora).

En el año 2000 se produjo un boom de esta tecnología, y las principales compañías productoras de pilas de combustible, como Ballard o PlugPower, agotaron completamente sus stocks de pilas de combustible, debido a la revolución energética augurada. Sin embargo, en el año 2005 apareció un cierto desencanto con la tecnología del hidrógeno, que se tradujo en una desaceleración, e incluso en una recesión, del mercado de las pilas de combustible [40]. Actualmente, el mercado ha vuelto a entrar en una fase de crecimiento.

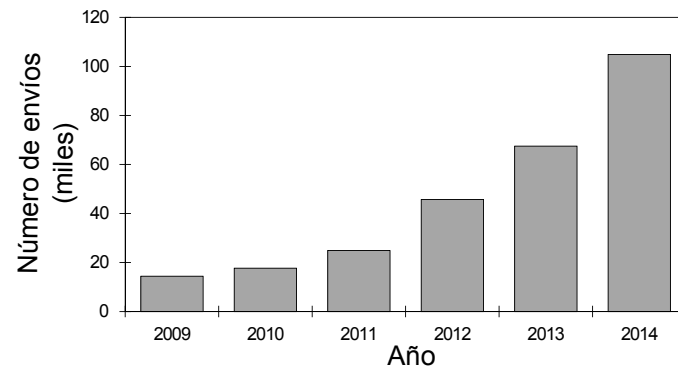
La figura 1.9 muestra la evolución de un indicador del tamaño del mercado de las pilas de combustible: el número de pedidos de pilas de combustible enviados. Los datos se han obtenido del informe de 2015 de la empresa 4th Energy Wave [41]. Por un lado, la figura 1.9a representa la evolución temporal del número total de pedidos enviados en el periodo 2009-2014. Se puede observar como el número de envíos ha crecido exponencialmente en este periodo: esto es característico de mercados en el final de su fase de introducción [42]. Por otro lado, la figura 1.9b representa la evolución temporal del número de pedidos enviados en el periodo 2009-2014 desglosados por la región donde las pilas de combustible fueron producidas. Se puede observar que el número de pilas de combustible producidas en Asia y en Europa ha crecido exponencialmente en el periodo 2009-2014; mientras que se ha mantenido prácticamente constante (e incluso ha menguado) en Norteamérica y en el resto del Mundo. Esto demuestra que la producción de pilas de combustible se realiza principalmente en Asia (especialmente en Japón y China) y en Europa (especialmente en Alemania).

Ciclo de vida de un mercado

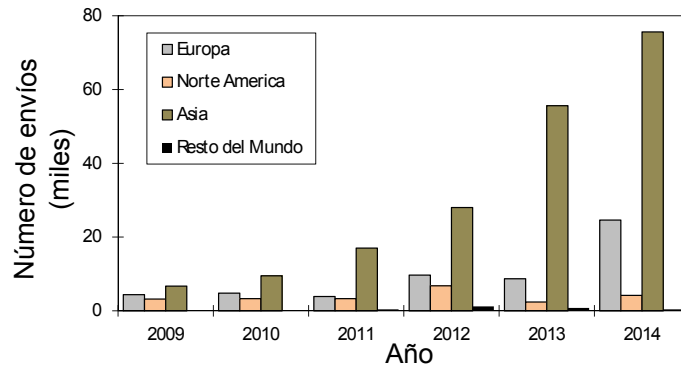
El ciclo de vida de un mercado es la evolución temporal de las ventas de dicho mercado. En general, se suelen distinguir 4 fases de vida de un mercado: la fase de introducción, la fase de crecimiento, la fase de madurez y la fase de declive. La fase de introducción consiste en la fase inicial del mercado, cuando se introduce el nuevo producto. Dicha fase se caracteriza por un volumen de ventas muy bajo. A medida que se van superando los esfuerzos técnicos, comerciales y de comunicación, y que el nuevo producto se va implantando, el número de ventas va en aumento. Esto corresponde con la fase de crecimiento. Llega un momento en que las ventas se estabilizan (fase de madurez); y de no tomarse medidas correctoras, empiezan a disminuir (fase de declive).



Sin embargo, la tecnología de las pilas de combustible aún debe superar ciertas limitaciones técnicas. Por ello se sigue realizando una enorme labor de investigación en el campo, como lo demuestra el incremento del número de patentes relacionadas con las pilas de combustible, especialmente en Estados Unidos y en Japón [43]. La figura 1.10, extraída del informe de Clean Energy Patent Growth Index [43], muestra la evolución del número



(a) Total



(b) Por lugar de producción

Figura 1.9: Número de envíos de pilas de combustible

de nuevas patentes relacionadas con las pilas de combustible en el periodo 2002-2015. Se puede observar como dicho número aumentó hasta mediados del año 2013, y comenzó a disminuir lentamente desde entonces. Aún así, en el tercer cuatrimestre de 2015 se inscribieron más de 200 nuevas patentes relacionadas con las pilas de combustible. La figura 1.11, extraída de un informe del Departamento de Energía de los Estados Unidos [44], muestra la distribución geográfica de las patentes de pilas de combustible presentadas durante el periodo 2002-2014. Se observa como efectivamente la mayoría de las nuevas patentes relacionadas con las pilas de combustible provienen de Estados Unidos y de Japón: entre los dos concentran el 75 % del número de patentes presentadas durante el periodo considerado. Finalmente, la figura 1.12 muestra el número de patentes registradas por cada una de las empresas del top 10 de cesionarios de patentes de pilas de combustible. Se puede observar como de las 10 empresas con más patentes de pilas de combustible, las 3 primeras son empresas de automoción; y hay que bajar hasta el séptimo puesto para encontrar la primera empresa especializada en la fabricación de pilas de combustible. Esto es un claro indicador del gran esfuerzo de I+D realizado por las principales empresas de automoción en el campo de las pilas de combustible.

La figura 1.13 corresponde con el cronograma resumen de la historia de la tecnología de las pilas de combustible.

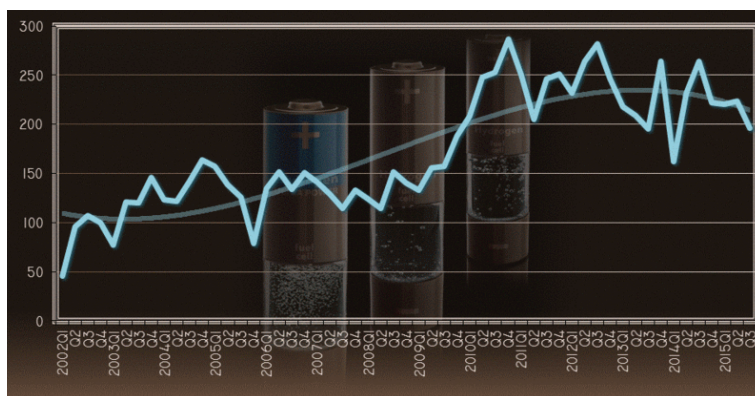


Figura 1.10: Evolución del número de patentes de pilas de combustible

1.3 Breve historia de las pilas de combustible

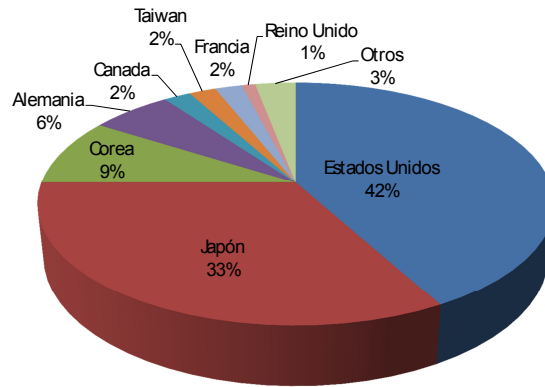


Figura 1.11: Distribución geográfica de las patentes de pilas de combustible

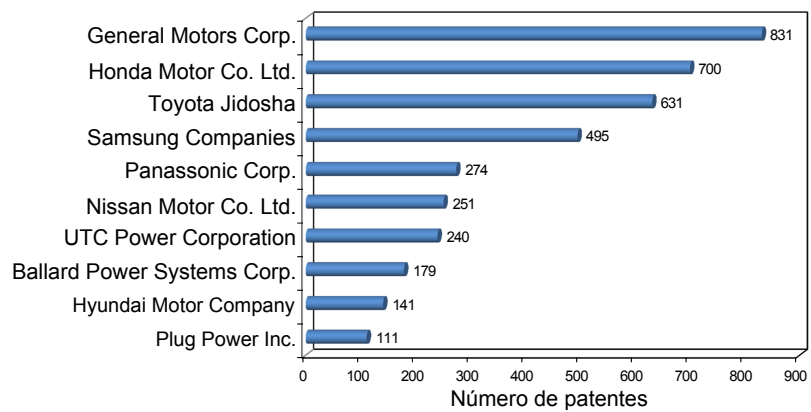


Figura 1.12: Top 10 de cesionarios de patentes de pilas de combustible

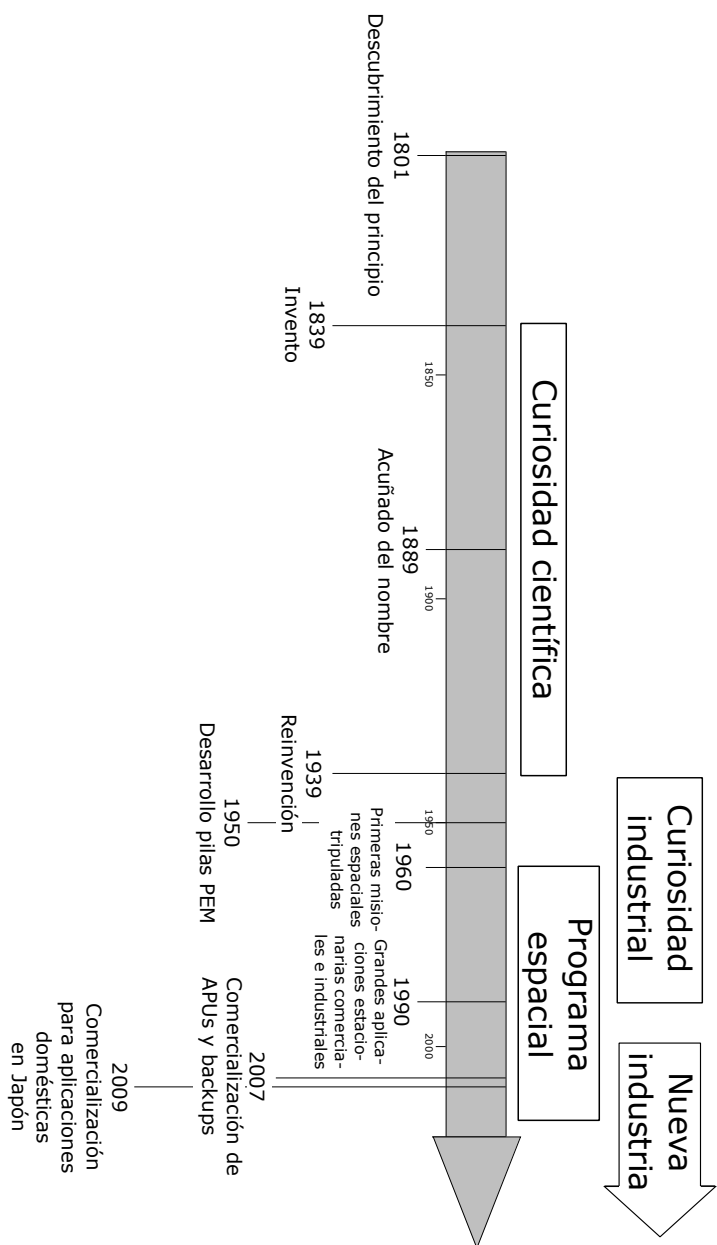


Figura 1.13: Cronograma de la tecnología de las pilas de combustible

1.4 Aplicaciones de las pilas de combustible

Cualquier aplicación que requiera energía eléctrica es una aplicación potencial para las pilas de combustible. Las aplicaciones de las pilas de combustible se suelen clasificar en tres categorías:

- Aplicaciones portátiles (de 0 a 100 W).
- Aplicaciones estacionarias (de 0 a 25 kW).
- Aplicaciones en el transporte (del orden de los 100 kW).

Por una parte, las aplicaciones portátiles incluyen teléfonos móviles, ordenadores portátiles y otros dispositivos electrónicos portátiles de relativamente pequeño tamaño. Para este tipo de aplicaciones se buscan altas densidades de potencia, pequeño tamaño y simplicidad [40]. Éste es el campo de aplicación en el que la implantación generalizada de las pilas de combustible a corto plazo parece más probable, puesto que la tecnología actual de baterías no ha conseguido todavía las densidades de potencia requeridas para la operación durante largos periodos de tiempo y el proceso de recarga es largo. A todo esto hay que añadir que el coste de una batería está en el mismo orden de magnitud que el de su pila de combustible análoga [31]. Un sistema portátil funcionando con una pila de combustible y con cartuchos de combustible reemplazables tiene una enorme ventaja sobre los sistemas con baterías actuales: se pueden recargar instantáneamente en cualquier lugar, simplemente cambiando el cartucho de combustible.

Por otra parte, las aplicaciones estacionarias incluyen unidades de suministro eléctrico principal para edificios (del orden de 100 kW) y unidades de energía auxiliares y de emergencia (del orden de 1 kW). Las pilas de combustible para este tipo de aplicaciones suelen requerir un funcionamiento casi continuo y por lo tanto necesitan de un tiempo de vida superior al de las pilas de combustible destinadas a los otros dos tipos de aplicación; en contrapartida, este tipo de operación cuasi-continuo mejora la durabilidad del sistema [40]. En este tipo de aplicaciones los principales requerimientos son la durabilidad del sistema y una alta eficiencia. Por esto último, a diferencia de las pilas de combustible para aplicaciones portátiles, las pilas de combustible para aplicaciones estacionarias suelen estar provistas de componentes auxiliares con el fin de maximizar la eficiencia del sistema en el punto de operación en el que deberá trabajar la pila de combustible [31]. Se ha intentado aplicar las pilas de combustible incluso a plantas de generación masiva de energía (del orden del MW). Sin embargo, para estas escalas de potencia la eficiencia de los sistemas de pilas de combustible son menores que la de las unidades de cogeneración con turbinas de gas convencionales, por lo que actualmente este subcampo de aplicación no está abierto para las pilas de combustible [35].

Finalmente, el campo de aplicación de las pilas de combustible que más esperanzas ha creado es el del transporte. Su alta eficiencia y su mínima generación de contaminantes, las convierten en la tecnología ideal para cualquier tipo de vehículos: desde coches hasta

submarinos [40]. Actualmente, cientos de vehículos propulsados por pilas de combustible están en la fase de prototipo; y un número considerable están ya en fase pre-comercial o comercial (v.g. Toyota Mirai). A pesar de los grandes beneficios potenciales para la sociedad de este tipo de vehículos, este tipo de aplicación es la que se enfrenta a mayores problemas técnicos. Hoy en día, la tecnología actual de motores de combustión interna tiene un coste mucho menor al de la tecnología de las pilas de combustible. Además, los motores de combustión interna tienen altas durabilidades y potencias, están extremadamente optimizados y su arranque en frío es rápido. Por todos estos motivos, la tecnología de la pila de combustible va a tener dificultades para usurpar parte de este mercado monopolizado por los motores de combustión interna [40]. A esto hay que añadir la ausencia de infraestructuras de distribución masiva de hidrógeno, lo que entorpece aún más la entrada en el mercado de vehículos con pilas de combustible. La figura 1.14 muestra la distribución mundial de estaciones de repostaje de hidrógeno (“hidrogeneras”). Dicho mapa fue obtenido de la página web de h2stations.org [45]. Como se puede observar, salvo algunas excepciones, las hidrogeneras se concentran en Norteamérica, Europa y el este Asiático. En el Mundo hay un total de 680 hidrogeneras en operación o en proyecto. La figura 1.15 muestra el detalle de cada una de estas zonas. En el caso Europeo, el único país que cuenta con una red significativa de estaciones de hidrógeno es Alemania, donde se encuentran 26 de las 66 estaciones que hay en Europa [46]. En el caso Asiático, las hidrogeneras se concentran principalmente en Japón y Corea del Sur. Finalmente, hay dos polos de concentración de hidrogeneras en Norteamérica: California y el Noreste de Estados Unidos (Boston, Nueva York ...). Esto demuestra que queda un largo camino para la implantación de una infraestructura generalizada del hidrógeno (como la hay para combustibles fósiles). Por ello, es mucho más factible que la introducción de las pilas de combustible se realice en vehículos de transporte público (v.g. autobuses); ya que esta opción requiere una única estación de repostaje de hidrógeno centralizada situada en la central del transporte público en cuestión [47]. Así por ejemplo, los servicios de autobuses de Vancouver y Chicago llevan años funcionando con vehículos propulsados por pilas de hidrógeno [31].

La figura 1.16 resume los principales campos de aplicación de las pilas de combustible.

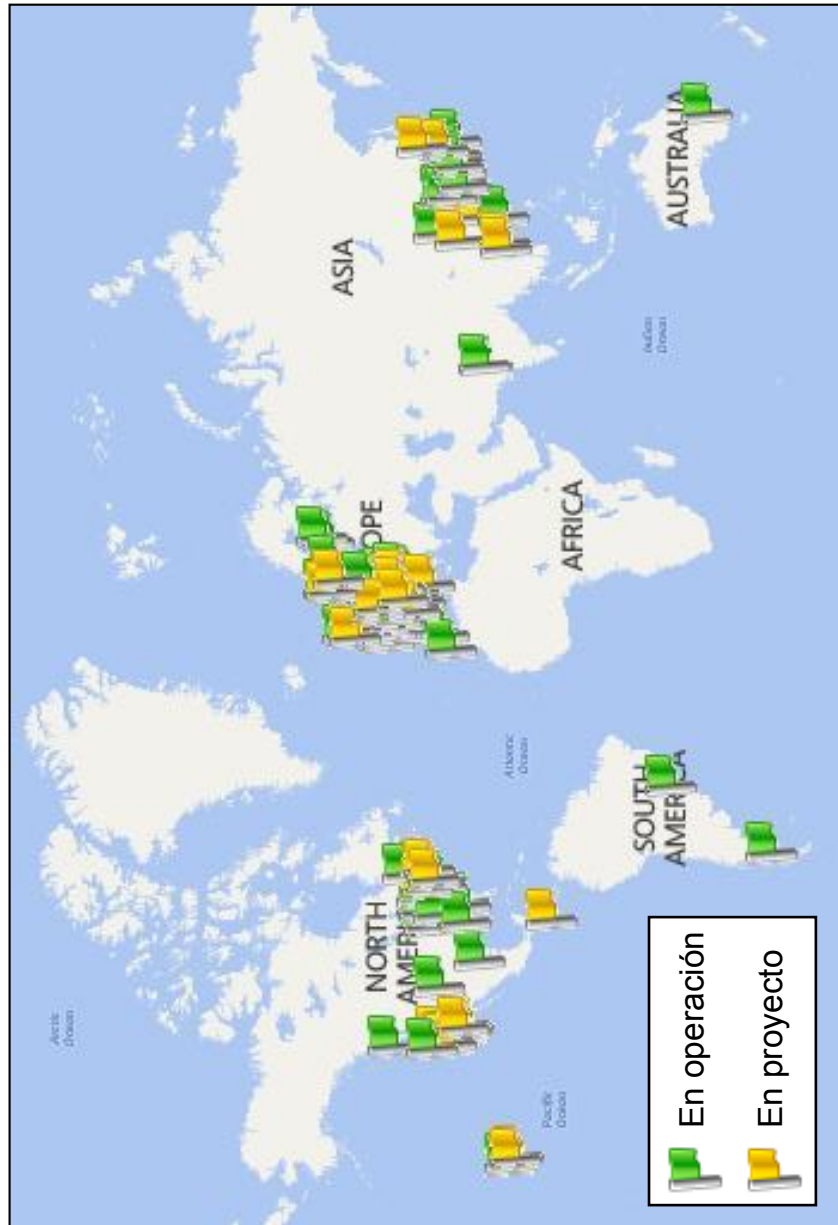
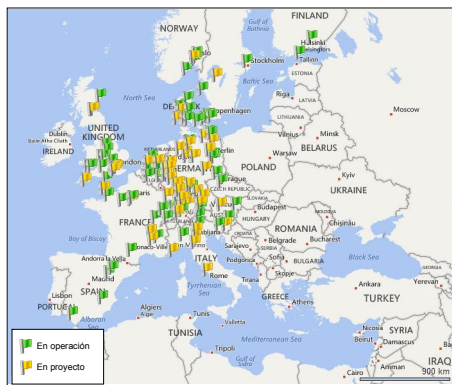


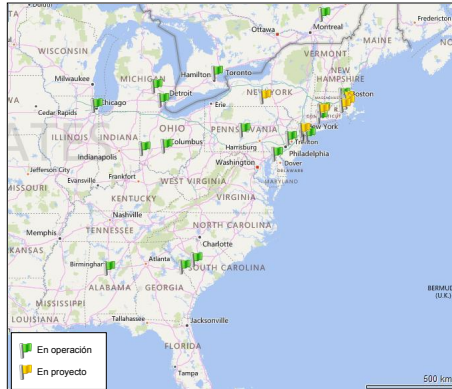
Figura 1.14: Distribución mundial de hidrogeneras



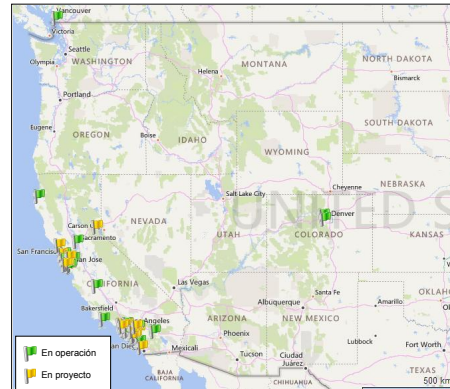
(a) Europa



(b) Este Asiático



(c) Costa este Norteamericana



(d) Costa oeste Norteamericana

Figura 1.15: Localización de hidrogeneras

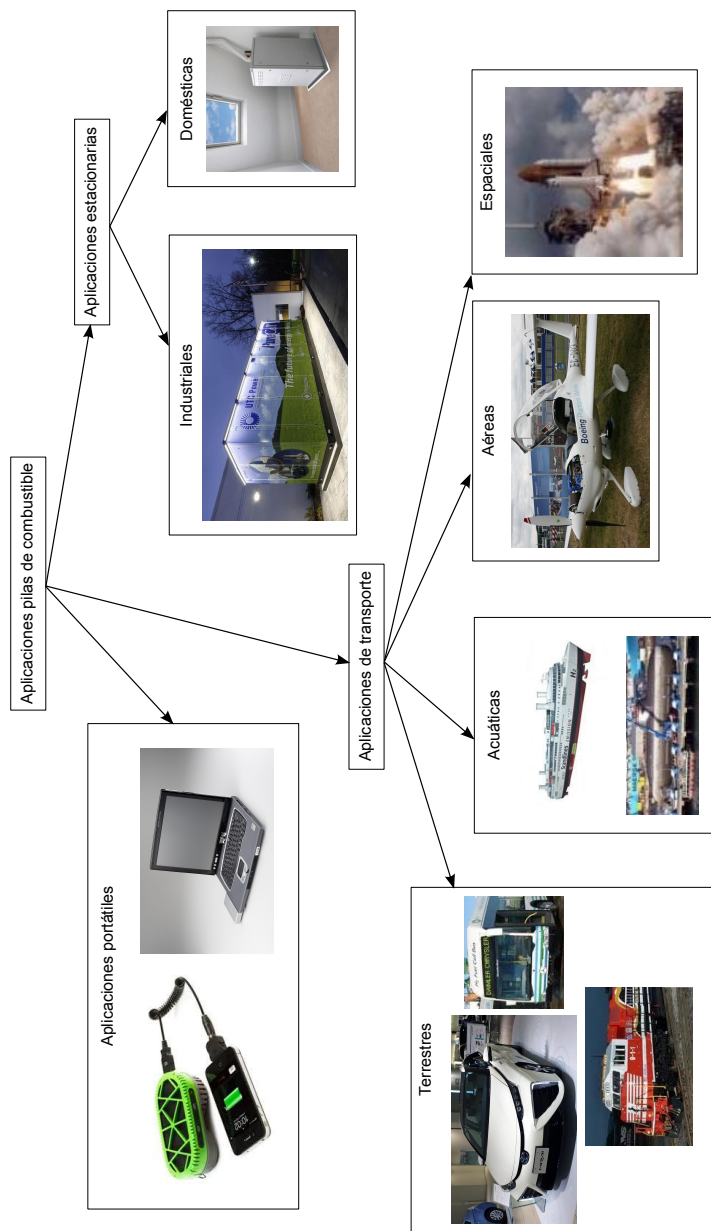


Figura 1.16: Aplicaciones de las pilas de combustible

1.5 Tipos de pilas de combustible

Las pilas de combustible se clasifican en diferentes tipos en función del tipo de electrolito que emplean. La naturaleza del electrolito confiere a cada tipo de pila de combustible unas características de operación propias (v.g. temperatura de operación, gases reactantes, materiales...). A día de hoy, existen cierto número de tipos diferentes de pilas de combustible, siendo los principales:

- Pilas de combustible alcalinas (Alkaline Fuel Cells, AFC).
- Pilas de combustible de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC).
- Pilas de combustible de carbonatos fundidos (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC).
- Pilas de combustible de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC).
- Pilas de combustible de membrana polimérica o de intercambio de protones (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, PEMFC).
- Pilas de combustible de metanol directo (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC).
- Biopilas de combustible o pilas de combustible microbianas (Microbial Fuel Cells, MFC)

En primer lugar, las pilas de combustible alcalinas emplean disoluciones acuosas de potasa como electrolito. Fueron uno de los primeros tipos de pilas de combustible que fueron desarrollados: así por ejemplo, la pila Bacon (figura 1.7) era una pila de combustible de tipo alcalino. En este tipo de pilas de combustible, se emplea KOH concentrado (85 % en peso) para aplicaciones de alta temperatura (del orden de 250 °C); y KOH diluido (entre 35 % y 50 % en peso) para aplicaciones de baja temperatura (menor a 120 °C). La solución alcalina se retiene en una matriz, generalmente de asbestos. En las AFCs se pueden emplear numerosos electrocatalizadores, como por ejemplo níquel, plata u óxidos metálicos [40]. Sus principales ventajas son el bajo coste de los materiales y el electrolito; y su alta eficiencia, debida a la mejora de la cinética de la reacción de reducción del oxidante en medio alcalino. Su principal desventaja es que son extremadamente sensibles a la presencia de dióxido de carbono en los gases de entrada, a causa de la reacción del CO₂ para formar carbonato potásico en el electrolito. La acumulación de K₂CO₃ en el electrolito provoca que las prestaciones de las AFCs disminuyan drásticamente con el tiempo. A causa de este fenómeno, este tipo de pilas de combustible sólo pueden emplearse (a nivel práctico) en aplicaciones en las que se empleen hidrógeno y oxígeno puros (sin trazas de CO₂). Por ello, la única aplicación práctica que se ha desarrollado hasta hoy de este tipo de pila de combustible ha sido su empleo en el programa espacial [31], donde se emplean hidrógeno y oxígeno puros como combustibles y no hay presencia de CO₂ en el ambiente.

En segundo lugar, las pilas de combustible de ácido fosfórico emplean ácido fosfórico muy concentrado (de aproximadamente un 100 % en peso) como electrolito. El H₃PO₄

se retiene en una matriz de carburo de silicio (SiC) enlazada mediante Teflón®. En este tipo de pilas de combustible se emplea platino como electrocatalizador, sobre electrodos de carbono poroso [40]. Muchos consideran a las PAFCs como la primera generación de las pilas de combustible modernas. Se trata del tipo de pila de combustible más maduro a día de hoy. Estas pilas de combustible trabajan a altas temperaturas (de 150 °C a 220 °C), lo que les permite trabajar con corrientes de entrada con niveles bajos de monóxido de carbono (hasta un 2 %). Esto permite alimentarlas con hidrógeno obtenido del reformado de compuestos orgánicos. Además, el electrolito no requiere agua para ser conductor, por lo que las pilas de combustible de ácido fosfórico no tienen el problema de gestión del agua que tienen otros tipos de pilas de combustible. Finalmente, el tiempo de vida medio de una PAFC es relativamente largo. Gracias a todas estas ventajas, las PAFCs están disponible comercialmente hoy en día (de hecho, fue el primer tipo de pila de combustible en estar comercialmente disponible); y ya se han instalado varios cientos de ellas en aplicaciones estacionarias por todo el Mundo [31]. Sin embargo, su uso generalizado no se ha conseguido a causa de los inconvenientes que presenta esta tecnología. El inconveniente principal sigue siendo su elevadísimo coste: pueden llegar a tener un coste cinco veces mayor al de los sistemas estacionarios convencionales [40], a causa de que requieren cargas de platino muy superiores a las de otros tipos de pilas de combustible. Por otro lado, las pilas de combustible de ácido fosfórico tienen una potencia menor a la de otras pilas de combustible, para un peso y un volumen dados. Además, las PAFCs requieren un gran número de sistemas auxiliares para poder funcionar correctamente. En consecuencia, en general, los sistemas de pilas de combustible de ácido fosfórico son de gran tamaño y peso. A las temperaturas de operación de este tipo de pilas de combustible, el ácido fosfórico tiene una presión de vapor apreciable. Esto provoca grandes pérdidas de electrolito por evaporación durante la operación de la pila; lo que obliga a reponer de alguna manera el electrolito perdido, con su consiguiente coste extra. Finalmente, puesto que el ácido fosfórico no es conductor hasta alcanzar aproximadamente los 160 °C, el tiempo de arranque de una PAFC es relativamente largo [31]. A causa de estas desventajas, este tipo de pila de combustible se emplea típicamente en aplicaciones estacionarias, aunque también han sido empleadas en algunas ocasiones en vehículos grandes (v.g. autobuses).

En tercer lugar, las pilas de combustible de carbonatos fundidos emplean como electrolito carbonatos alcalinos (de litio, sodio y potasio principalmente) sobre una matriz cerámica porosa de LiAlO_2 químicamente inerte. La temperatura de operación de este tipo de pilas de combustible es extremadamente alta (entre 600 °C y 700 °C), por lo que estas pilas de combustible no requieren metales nobles como electrocatalizadores. A estas temperaturas, los carbonatos forman una sal fundida muy conductora gracias al movimiento de los iones que forman la sal [40]. La principal ventaja de las MCFCs es su coste extremadamente bajo en comparación con otros tipos de pila de combustible, por la ausencia de catalizador de metal precioso que suele representar una parte importante del coste de una pila de combustible. Además, las pilas de combustible de carbonatos fundidos no requieren un reformador externo para convertir combustibles como el gas natural o la biomasa en hidrógeno: a las temperaturas a las que operan, el metano y otros hidrocarburos ligeros se convierten en hidrógeno en la propia pila de combustible (proceso de reformado interno).

El no necesitar un reformador externo reduce significativamente el coste del sistema auxiliar requerido. En contrapartida, las MCFCs presentan un cierto número de desventajas. Por una parte, la gestión del electrolito es extremadamente compleja. Además, requieren la inyección continua de dióxido de carbono en el compartimento anódico para mantener la estabilidad del sistema. Por otra parte, las altas temperaturas a las que operan y el electrolito muy corrosivo que emplean, provocan que estas pilas de combustible tengan un tiempo de vida muy limitado: hoy en día, tienen una vida media de unas 40000 horas (alrededor de 5 años). Por ello, actualmente la Comunidad Científica está explorando el uso de materiales resistentes a la corrosión para aumentar la durabilidad de las MCFCs sin afectar a su rendimiento [31]. Finalmente, puesto que los carbonatos no son conductores hasta alcanzar las altas temperaturas de operación, estas pilas de combustible tienen tiempos de arranque muy largos. Esto provoca que las MCFCs se puedan usar casi exclusivamente en aplicaciones que trabajen en continuo [35]. Por estas características, se prevé que este tipo de pilas de combustible se emplee en grandes instalaciones estacionarias de generación de energía alimentadas con gas natural y carbón [40]. Sin embargo, a día de hoy aún están en la fase de desarrollo y pre-comercialización.

En cuarto lugar, a diferencia de todos los tipos de pilas de combustible anteriores, las pilas de combustible de óxido sólido emplean un electrolito sólido. Este tipo de pilas de combustible emplean como electrolito un material cerámico no poroso, generalmente óxido de zirconio (ZrO_2) estabilizado con óxido de itrio (Y_2O_3) [31]. Este tipo de pila de combustible opera a muy altas temperaturas (entre $800^\circ C$ y $1000^\circ C$). A estas temperaturas, la conductividad de la membrana cerámica se debe a la conductividad iónica de los iones óxido (O^{2-}) en la fase sólida cerámica [40]. La operación a muy altas temperaturas elimina la necesidad de emplear metales nobles como electrocatalizadores. Esto reduce significativamente el coste. Además, las altas temperaturas de operación permiten que se produzca el proceso de reformado interno, lo que permite trabajar con una gran variedad de combustibles sin necesidad de añadir un reformador externo. Esto reduce el coste total de los sistemas basados en pilas de combustible de óxido sólido. Las SOFCs tienen una última ventaja competitiva frente al resto de tipos de pilas de combustible: las pilas de combustible de óxido sólido son el tipo de pila de combustible más resistentes al azufre, pudiendo tolerar concentraciones de azufre en los gases de entrada varios órdenes de magnitud superiores a las que toleran los demás tipos de pilas de combustible. Además, las pilas de combustible de óxido sólido no sufren envenenamiento por CO, que pueden incluso emplear como combustible. Esta característica permite alimentar una pila de combustible de óxido sólido con gas natural, biogas o gases procedentes de la gasificación de carbón. En contrapartida, las SOFCs presentan numerosos problemas derivados de trabajar a temperaturas tan elevadas: tiempos de arranque muy elevados; problemas de fallo mecánico de los materiales, que se traducen en bajas durabilidades; y problemas de estanqueidad entre otros [31]. El desarrollo de materiales de bajo coste con alta durabilidad a las temperaturas de operación de este tipo de pilas de combustible es el principal reto técnico al que se enfrenta esta tecnología. En paralelo, se está explorando la posibilidad de desarrollar pilas de combustible de óxido sólido que operen a temperaturas inferiores (del orden de $700^\circ C$). Estas pilas de combustible de óxido sólido de “baja temperatura”

tienen un coste menor que sus primas de “alta temperatura” y menos problemas de durabilidad. Sin embargo, a día de hoy aún no se ha conseguido alcanzar los rendimientos de las pilas de combustible de óxido sólido de alta temperatura con las que trabajan a temperaturas inferiores. La tecnología SOFC está también en fase de pre-comercialización tanto en tamaños grandes para aplicaciones estacionarias, como en tamaños más pequeños para aplicaciones portátiles [35]. Por su naturaleza, este tipo de pilas de combustible funcionan mejor en continuo. Por ello, la aplicación a la que mejor se adapta esta tecnología es la de generadores de energía estacionarios de gran escala, para alimentar fábricas o incluso ciudades enteras.

En quinto lugar, al igual que las pilas de combustible de óxido sólido, las pilas de combustible de membrana polimérica también se basan en un electrolito sólido. En este caso, se trata de una membrana polimérica conductora de protones, generalmente un polímero de ácido perfluorosulfónico. Este tipo de pilas de combustible operan a bajas temperaturas (entre 30 °C y 90 °C) [40]. Al trabajar a bajas temperaturas, requieren metales preciosos como electrocatalizadores. En el caso que la corriente de combustible no contenga CO, o que los niveles sean del orden de trazas, se suele emplear platino. Por el contrario, si la concentración de CO en la corriente de combustible es significativa, se suele optar por el uso de aleaciones de platino-rutenio. La principal ventaja de las PEMFCs es que producen densidades de potencia superiores al de otros tipos de pilas de combustible, y tienen volúmenes y pesos inferiores. Además, al trabajar a temperaturas de operación bajas, el tiempo de arranque es muy inferior al de las pilas de combustible que operan a mayores temperaturas; y el desgaste de los elementos del sistema es significativamente inferior, lo que se traduce en mayores durabilidades [35]. Por estos motivos, las pilas de membrana polimérica son consideradas como las mejores candidatas para aplicaciones portátiles y de transporte. Sin embargo, antes de que se puedan introducir de forma generalizada hay que salvar dos problemas técnicos importantes. Por una parte, estas pilas de combustible son muy sensibles al envenenamiento por CO, por lo que suele ser necesario añadir un reactor adicional antes de la entrada de los gases a la pila de combustible para eliminar dicho compuesto. Este reactor aumenta el coste de los sistemas basados en pilas de combustible de este tipo. Por otra parte, la gestión del agua y el calor es extremadamente compleja en este tipo de pilas de combustible [31].

En sexto lugar, las pilas de combustible de metanol directo son muy similares a las de membrana polimérica en cuanto a que usan como electrolito una membrana polimérica. Lo que las diferencia de las demás pilas de combustible es que emplean un combustible líquido en lugar de uno gaseoso: son pilas de combustible alimentadas directamente con una solución acuosa de metanol. Esto las diferencia del resto de tipos de pilas de combustible que se alimentan directamente con hidrógeno; o en las que el hidrógeno se genera dentro del propio sistema mediante el reformado de combustibles ricos en hidrógeno (v.g. metanol, etanol ...). Por lo tanto, el empleo de pilas de combustible de metanol directo elimina la necesidad de que el metanol pase por un reformador. Además, puesto que el metanol es líquido a temperatura y presión ambiente, su transporte es mucho más sencillo que el del hidrógeno; e incluso se puede distribuir a través de la infraestructura ya

existente de los combustibles fósiles [31]. Las principales aplicaciones de las DMFCs son las aplicaciones portátiles de baja potencia: tanto en dispositivos electrónicos portátiles (v.g. ordenadores portátiles), en los que reemplazan a las baterías; o como cargadores de baterías en el rango del kW, para aplicaciones militares o de ocio [35].

Finalmente, las pilas de combustible biológicas, también conocidas como pilas de combustible microbianas, son sistemas bioelectroquímicos, a diferencia de los otros tipos de pilas de combustible que son sistemas electroquímicos tradicionales. En las pilas de combustible microbianas se convierte la energía química de un compuesto, generalmente glucosa, acetato o materia orgánica disuelta, en energía eléctrica mediante la acción bacteriana [48]. Se distinguen dos subtipos: las pilas de combustible biológicas mediadas y las no mediadas. Las primeras, que datan de principios del siglo XX, emplean un mediador: un compuesto químico que transfiere electrones de la célula biológica al electrodo. Por el contrario, las segundas, que aparecieron en los años 1970, emplean bacterias que pueden transferir electrones directamente al electrodo, gracias a que disponen de proteínas redox electroquímicamente activas (v.g. citocromos) sobre su membrana celular [49]. Este tipo de pilas de combustible están formadas por un bioánodo y/o un biocátodo, generalmente separados por una membrana. Las aplicaciones principales de esta tecnología son la generación de electricidad acoplada al tratamiento de efluentes con altos contenidos en materia orgánica, y la generación de energía a partir de sedimentos marinos. Sin embargo, la tecnología de las MFCs aún está en fase de desarrollo; y están lejos de tener aplicaciones comerciales [50].

De forma general, dejando de lado los tipos más exóticos (DMFC y MFC), las pilas de combustible se pueden agrupar en pilas de combustible de alta temperatura (SOFC y MCFC) y pilas de combustible de baja temperatura (AFC y PEMFC). Las principales ventajas de trabajar a bajas temperaturas son las altas eficiencias conseguidas y un arranque mucho más rápido. En contrapartida, los sistemas de baja temperatura suelen requerir electrocatalizadores más caros, que encarecen el sistema; y sistemas de evacuación del calor mayores, puesto que el salto térmico entre la pila y el ambiente es menor [40]. Entre ambos tipos, con ventajas de unas y de otras, se encuentran las pilas de temperatura intermedia (PAFC). Estudios recientes indican que la temperatura óptima de operación parece ser una temperatura intermedia de unos 200 °C [31]. Por esta razón, actualmente se está investigando para, por una parte, reducir la temperatura de operación de las pilas de combustible de alta temperatura; y por otro lado, para aumentar la de las de baja temperatura. De esta manera se intenta salvar las desventajas inherentes a cada uno de los dos tipos de pila de combustible.

Las tablas 1.1 y 1.2 resumen las principales características de los diferentes tipos de pilas de combustible [51, 52].

Tabla 1.1: Comparativa entre los diferentes tipos de pilas de combustible

Tipo	AFC	PAFC	SOFC
Electrolito	Solución acuosa de KOH retenida en una matriz (v.g. asbestos)	H ₃ PO ₄ en una matriz de SiC	ZrO ₂ estabilizado con Y ₂ O ₃
Reacción anódica	$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4e^-$	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2e^-$
Reacción catódica	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
Portador de carga	OH ⁻	H ⁺	O ²⁻
Combustible	H ₂ puro	H ₂	H ₂ , CO, CH ₄ , ...
Oxidante	O ₂ (aire)	O ₂ (aire)	O ₂ (aire)
Cogeneración	No	Sí	Sí
Reformador externo	Sí	Sí	No
Voltaje de circuito abierto (V)	1.0	1.1	0.8 – 1.1
Temperatura de operación (°C)	60 – 250	150 – 220	800 – 1000
Potencia (kW)	10 – 100	50 – 1000	<1 – 3000
Eficiencia eléctrica (%)	60	>40	35 – 43
Ventajas	Cinética catódica favorecida en medio alcalino, gran número de posibles electrocatalizadores y alta eficiencia	Tolerantes a impurezas en el combustible, alta durabilidad y buena eliminación del calor generado	Tolerantes a impurezas en el combustible, flexibilidad de combustible, gran número de posibles electrocatalizadores, gestión del electrolito más simple (electrolito sólido), buena eliminación del calor generado y bajo coste
Desventajas	Requiere combustible y comburente muy puros	Baja densidad de potencia, pérdida de electrolito, arranque lento y alto coste	Baja durabilidad y arranque lento
Aplicaciones	Espacial	Distribución estacionaria distribuida	Generadores auxiliares y generadores de potencia de gran escala

Tabla 1.2: Comparativa entre los diferentes tipos de pilas de combustible (cont.)

Tipo	MCFC	PEMFC	DMFC
Electrolito	Carbonatos alcalinos (de Li, Na y K) sobre una matriz de LiAlO ₂	Polímero orgánico sólido (v.g. polímero de ácido perfluorosulfónico)	Polímero orgánico sólido
Reacción anódica	$H_2O + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^+ + CO_2 + 6e^-$
Reacción catódica	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$
Portador de carga	CO ₃ ²⁻	H ⁺	H ⁺
Combustible	H ₂ , CO, CH ₄ , ...	H ₂	CH ₃ OH
Oxidante	O ₂ (aire)	O ₂ (aire)	O ₂ (aire)
Cogeneración	Sí	No	No
Reformador externo	No	Sí	No
Voltaje de circuito abierto (V)	0.7 – 1.0	1.1	0.2 – 0.4
Temperatura de operación (°C)	600 – 700	30 – 100	60 – 200
Potencia (kW)	< 1 – 1000	< 1 – 250	< 1 – 100
Eficiencia eléctrica (%)	45 – 47	53 – 58	40
Ventajas	Alta eficiencia, flexibilidad de combustible, gran número de posibles electrocatalizadores y tolerantes a impurezas en el combustible	Alta eficiencia, operación a baja temperatura, arranque rápido, alta densidad de potencia y gestión del electrolito más simple (electrolito sólido)	Gestión del electrolito más simple (electrolito sólido), bajo coste y fácil logística del combustible (combustible líquido)
Desventajas	Arranque lento y gestión del electrolito compleja	Electrocatalizadores caros, durabilidad media, intolerancia al CO y difícil gestión del agua y el calor	Electrocatalizadores caros
Aplicaciones	Generadores de potencia de gran escala	Generadores auxiliares, distribución estacionaria distribuida a pequeña escala, aplicaciones portátiles y transporte	Aplicaciones portátiles

1.6 Principio de funcionamiento de una PEMFC

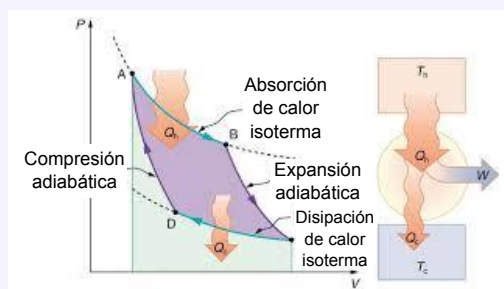
Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir la energía química almacenada en los enlaces de un combustible (v.g. hidrógeno) en energía eléctrica en un único paso, sin tener que pasar por una etapa de combustión previa [40]. Esto último distingue a las pilas de combustible de los procesos de generación de electricidad tradicionales que requieren diversos pasos: entre los que destacan la combustión del combustible (conversión de la energía química en energía térmica), la generación de vapor usando el calor generado y la conversión de la energía térmica almacenada en el vapor en energía eléctrica por el movimiento de un sistema turbina – alternador. A diferencia de las combustiones “clásicas”, en una pila de combustible la conversión de energía química en energía eléctrica se realiza de forma controlada, lo que minimiza la cantidad de energía que se pierde en forma de calor. De este modo, las pilas de combustible no se ven afectadas por las limitaciones impuestas por el ciclo de Carnot sobre las máquinas térmicas.

Ciclo de Carnot

El ciclo de Carnot es un ciclo termodinámico teórico propuesto por Nicolas Léonard Sadi Carnot en 1824. No se trata de un ciclo termodinámico real, sino de una entelequia teórica. Proporciona una cota superior de la eficiencia que se puede lograr en la conversión de calor en trabajo mediante una máquina térmica.

El ciclo de Carnot se compone de 4 etapas:

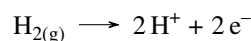
- Absorción de calor reversible e isoterma.
- Producción reversible e isoentrópica de trabajo.
- Disipación de calor reversible e isoterma.
- Aporte reversible e isoentrópica de trabajo.



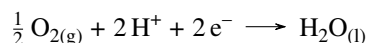
Una pila de combustible tiene dos entradas: el combustible (v.g. hidrógeno), y el comburente (v.g. oxígeno, generalmente en forma de aire). Teóricamente, cualquier sustancia que sea susceptible de oxidarse (reductor) puede emplearse como combustible; y análogo-

gamente, el comburente puede ser cualquier sustancia capaz de reducirse (oxidante) a una velocidad suficiente. Sin embargo, en la práctica se suele emplear el par hidrógeno y oxígeno por motivos de coste, disponibilidad y reactividad [35]. En el caso de pilas de combustible alimentadas con hidrógeno, los únicos productos generados son agua y electricidad. Además de energía eléctrica, también se genera calor, que hay que retirar del sistema [31]. La figura 1.17 muestra un esquema de las entradas y las salidas de una pila de combustible alimentada con hidrógeno. En dicho esquema las entradas se han identificado mediante letras rojas, y las salidas mediante letras azules.

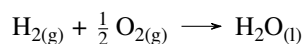
El principio de funcionamiento de una pila de combustible es relativamente sencillo. Su elemento básico es una celda electroquímica formada por dos electrodos (ánodo y cátodo), y un electrolito que los pone en contacto. De forma continua, el ánodo se alimenta con combustible, y el cátodo con comburente. En el ánodo se produce la reacción de oxidación del combustible, que en el caso del hidrógeno corresponde con la semireacción electroquímica de oxidación siguiente:



Esta semireacción libera protones y electrones. En las pilas de combustible de tipo PEM, el electrolito es un polímero orgánico sólido de intercambio protónico. Este tipo de membrana permite el paso de protones, pero no el de electrones. Por una parte, los electrones, incapaces de atravesar el electrolito, se ven forzados a atravesar el circuito eléctrico externo. Por otra parte, los protones se mueven a través del electrolito hasta llegar al cátodo, gracias al campo eléctrico que aparece entre los dos electrodos. En el cátodo se produce la reacción de reducción del comburente, que en el caso del oxígeno corresponde con la semireacción electroquímica de oxidación siguiente:



En consecuencia, la reacción global que se produce en una pila de combustible de tipo PEM alimentada con hidrógeno y oxígeno es:



El único producto de esta reacción es el agua, que ya se había citado como único producto químico de una pila de combustible tipo PEM hidrógeno – oxígeno (aire). Nótese que físicamente esta reacción no tiene lugar directamente; sino que son las dos semireacciones electroquímicas las que se dan en el sistema. La generación de energía eléctrica se debe justamente a que las semireacciones (una produciendo electrones y la otra consumiéndolos) ocurren en sitios espacialmente separados en el seno de la pila de combustible, lo que provoca que aparezca una corriente de electrones en el circuito eléctrico externo que

1.6 Principio de funcionamiento de una PEMFC

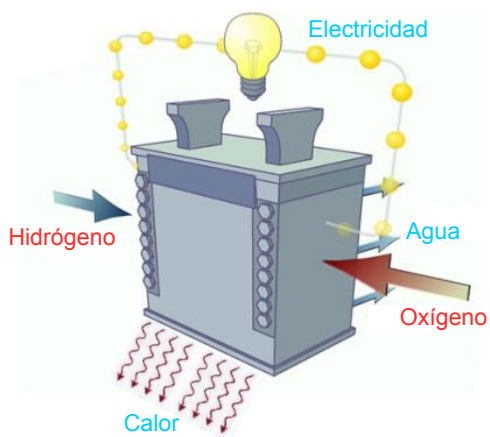


Figura 1.17: Entradas y salidas de una pila de combustible

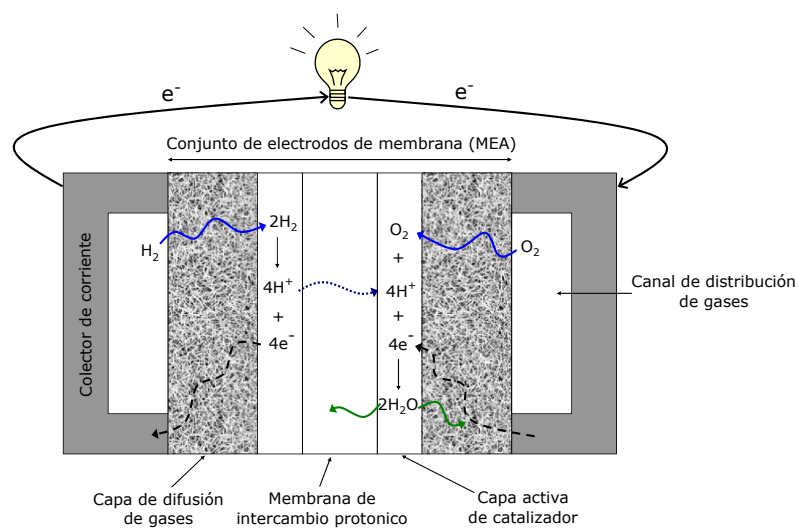


Figura 1.18: Principio de funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM

conecta ambos electrodos. La figura 1.18 resume el principio de funcionamiento de una pila de combustible de tipo PEM.

A las temperaturas de operación de este tipo de pilas de combustible ($30^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$), las dos semireacciones electroquímicas que tienen lugar en una pila de combustible de tipo PEM son muy lentas [40]; la reacción catódica siendo la más lenta de las dos (aproximadamente 100 veces más lenta) [53]. En consecuencia, es indispensable emplear un catalizador para obtener velocidades de reacción (i.e. corrientes eléctricas) aceptables. Por una parte, el catalizador más comúnmente empleado para la semireacción catódica es el platino, puesto que se trata del catalizador “menos malo” para catalizar la reacción de reducción del oxígeno (Oxygen Reduction Reaction, ORR) en medio ácido [53]. Por otra parte, para catalizar la reacción de oxidación del hidrógeno (Hydrogen Oxidation Reaction, HOR) se suele emplear también platino, siempre y cuando el hidrógeno alimentado al ánodo sea puro. En el caso de emplear gas de reformado como combustible, la presencia de CO resulta catastrófica para los electrodos de platino: el CO se adsorbe irreversiblemente sobre el catalizador, bloqueando los sitios activos de catálisis. Para evitar este fenómeno de envenenamiento por CO en pilas de combustible PEM alimentadas con combustible con pequeñas cantidades de CO, se suele añadir otro metal (v.g. Rutenio) al platino [53].

Desde el punto de vista de la catálisis, el parámetro más relevante del catalizador es su superficie, no su peso ni su espesor. Por lo que teóricamente, lo ideal para minimizar el peso y el coste de la pila de combustible sería tener una lámina de catalizador infinitamente delgada. En la práctica, el método más efectivo para maximizar el área superficial es emplear partículas de catalizador. Esta es la razón por la que en la mayoría de las pilas de combustible de tipo PEM se emplean catalizadores en forma de partículas soportadas sobre una matriz.

1.7 Componentes de una monocelda PEM

La monocelda corresponde con la unidad elemental de una pila de combustible. Dicha unidad se compone de una lámina de electrolito (i.e. membrana), dos electrodos, dos capas de difusión y dos placas bipolares. Resulta habitual denominar conjunto de electrodos de membrana (Membrane Electrode Assembly, MEA) al conjunto ánodo/electrolito/cátodo. Esta denominación fue acuñada en los programas de la NASA de los años 60, y sigue empleándose hoy en día: los ensamblajes MEA3 (conjunto de electrodos de membrana de tres capas) incluyen los dos electrodos y la membrana electrolítica; mientras que los ensamblajes MEA5 (conjunto de electrodos de membrana de cinco capas) incluyen los dos electrodos, la membrana electrolítica y las dos capas de difusión. La figura 1.19 muestra los diferentes elementos de una monocelda; y la figura 1.20 presenta la estructura detallada de una monocelda tipo PEM.

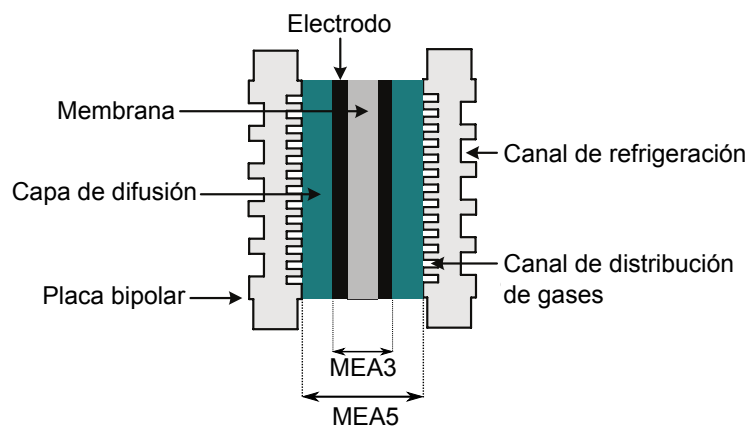


Figura 1.19: Elementos de la unidad elemental de una pila de combustible

1.7.1 Placas bipolares

Las placas bipolares son los elementos situados en los extremos de la monocelda. Estas placas tienen dos misiones principales: por un lado, distribuir los gases reactantes, asegurando así su llegada a la capa de difusión. Y por otro lado, servir de colectores de corriente y permitir la conexión en serie de varias monoceldas. Para poder cumplir con estas misiones, las placas bipolares deben ser de un material de alta resistencia y rigidez, conductor de electrones, impermeable a los gases y ligero [54]. La tabla 1.3 recoge las diferentes funciones de las placas bipolares, y las características que deben tener los materiales para cumplir cada una de las funciones. En la actualidad, el material más comúnmente empleado para las placas bipolares es el grafito [55]; aunque en ocasiones se emplean otros materiales como el acero inoxidable, el aluminio o los materiales compuestos (i.e. composites) [56].

Cada una de las caras de las placas bipolares se mecaniza con forma de canales: los canales de una de las caras corresponden con los canales de distribución de los gases, que distribuyen los gases reactantes a lo largo y ancho de toda la superficie de la capa de difusión correspondiente; mientras que los canales de la otra cara corresponden con los canales para el fluido refrigerante, encargado de eliminar el calor generado en la monocelda [55].

El diseño de los canales, su anchura y su profundidad tienen un efecto drástico sobre la distribución de los gases sobre la superficie de la capa de difusión, así como sobre el suministro y evacuación del agua en toda la monocelda, y la uniformidad de la temperatura en la monocelda. Aún a día de hoy, el diseño de los canales sigue siendo objeto de un gran número de estudios [57].

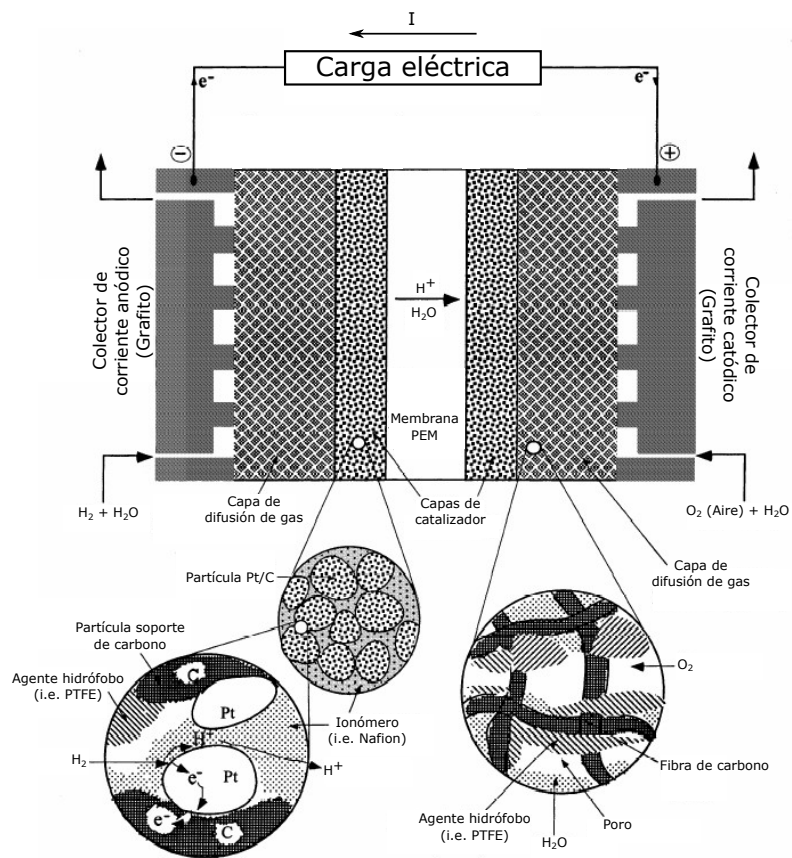


Figura 1.20: Estructura de una monocelda de combustible tipo PEM

Tabla 1.3: Funciones de las placas bipolares y requisitos de los materiales

Función	Características del material
Colector de corriente y conexión eléctrica de monoceldas adyacentes	Buen conductor electrónico
Distribución eficiente de los gases reactantes sobre los electrodos y evacuación del agua	Fácilmente conformable para poder crear geometrías óptimas para los canales
Extracción del calor generado	Buen conductor térmico
Soporte estructural a los electrodos, sin aumentar excesivamente el peso	Rígido, resistente a la compresión y ligero
Separación de los gases de monoceldas adyacentes	Estable químicamente e impermeable a los gases

Un parámetro de gran importancia en el diseño de los canales es su tamaño. El tamaño medio típico de los canales de distribución de gases de las placas bipolares es del orden del milímetro, aunque su tamaño definitivo depende de la aplicación para la que se diseñe la pila de combustible. Con las técnicas de microfabricación actuales (v.g. fotolitografía) es posible obtener placas bipolares con canales de menos de 0.1 mm. Además del tamaño, la forma de los canales también tiene una gran importancia. Así por ejemplo, los canales con bordes relativamente afilados son capaces de vencer la tensión superficial del agua, lo que evita la formación de gotas que bloquearían el flujo de gases en el canal [58].

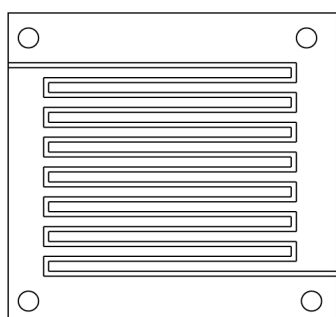
Existe una gran cantidad de diseños de patrones de canales para placas bipolares. Hay tres de ellos que han demostrado tener una efectividad superior al resto, y por ello son los patrones que se emplean en la mayor parte de las pilas de combustible actualmente. Estos tres patrones son:

- Diseño en serpiente.
- Diseño en paralelo.
- Diseño interdigital.

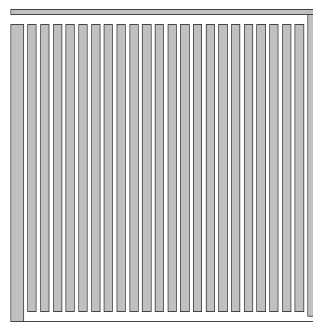
La figura 1.21 muestra ejemplos de cada uno de estos patrones de canales para placas bipolares. En primer lugar, en el diseño en serpiente los gases siguen un camino único continuo desde la entrada hasta la salida de la placa bipolar. Se trata de un diseño relativamente fiable y fácil de fabricar. Sin embargo tiene dos desventajas principales. Por un lado, una obstrucción (v.g. una gota de agua) puede bloquear todo el paso de gases a través del canal. Y por otro lado, este patrón produce una mayores caídas de presión [55].

En segundo lugar, en el diseño en paralelo los canales son paralelos entre ellos. Este patrón requiere una menor cantidad de gas para que la monocelda funcione correctamente, asegura una mejor distribución de los gases y produce menores caídas de presión que el diseño en serpentin. La principal desventaja de este patrón es que una obstrucción provoca que el flujo de gas se redistribuya por el resto de canales, dejando sin usar una parte del electrodo correspondiente [54].

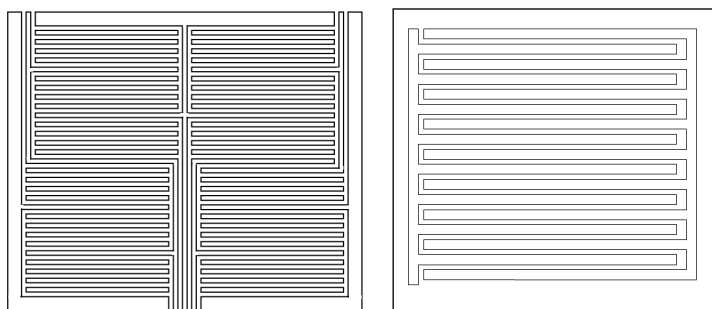
Finalmente, el diseño interdigital está formado por canales paralelos cortados (i.e. no son continuos desde la entrada a la salida). Este diseño resulta muy efectivo para la extracción del agua de la monocelda [56].



(a) Diseño en serpentin



(b) Diseño en paralelo



(c) Diseño interdigital

Figura 1.21: Ejemplos de diseños de canales para placas bipolares

1.7.2 Conjunto de electrodos de membrana

El conjunto de electrodos de membrana corresponde con el corazón de la monocelda. Este conjunto esta formado por dos electrodos y una membrana, en conjuntos de electrodos de membrana de tres capas; y por dos electrodos, dos capas de difusión y una membrana, en conjuntos de electrodos de membrana de cinco capas. Al contrario de lo que en un principio se podría pensar, los electrodos de un conjunto de electrodos de membrana no se fabrican como tales en el caso de pilas de combustible de tipo PEM. En la práctica se emplea un proceso complejo de unión entre los materiales de los electrodos, la membrana y el catalizador para obtener una capa activa sobre la membrana electrolítica. Por ello, la separación entre electrodo/membrana de una MEA3 es sólo admisible a nivel teórico y didáctico, ya que en la realidad estos elementos se encuentran “impregnados” el uno sobre el otro [59]. Por ello es más adecuado hablar de capas activas en lugar de electrodos.

Existen una gran cantidad de métodos de fabricación de conjuntos de electrodos de membrana de tres capas, aunque el más típico es el método que fue desarrollado en Los Alamos National Laboratory [60]. Independientemente del método de fabricación empleado para producir el conjunto de electrodos de membrana de tres capas, para la fabricación de un conjunto de electrodos de membrana de cinco capas se requiere el empleo de sistemas de presión en frío o en caliente para adherir las capas de difusión al conjunto de electrodos de membrana de tres capas.

La misión del conjunto de electrodos de membrana es asegurar que la reacción catalítica tenga lugar de forma óptima. Como cualquier reacción catalítica, las dos semireacciones electroquímicas tienen lugar en la superficie de las partículas de catalizador. Para que una partícula sea activa se requiere que el transporte de los reactivos y los productos sea posible. En el caso de una pila de combustible de tipo PEM, las especies implicadas son:

- Los protones: Los protones son intercambiados entre la partícula de catalizador y la membrana de intercambio protónico.
- Los electrones: Los electrones generados en el ánodo deben ser conducidos a través de la capa activa del ánodo (donde se producen) a la capa de difusión, y posteriormente a la placa bipolar anódica. A continuación, se desplazan por el circuito eléctrico externo, para volver a entrar en la monocelda a través de la placa bipolar del cátodo. Tras ello, son conducidos a través de la capa de difusión correspondiente, y finalmente por la capa activa del cátodo (donde se consumen).
- Hidrógeno, oxígeno y agua: Los reactivos difunden de los canales de distribución hasta las partículas de catalizador; mientras que el producto difunde en sentido inverso.

Por lo tanto, las partículas de catalizador ponen en contacto tres tipos de especies: iones, electrones y gases. Esta es la razón por la que se suele hablar de “zona de contacto triple”. La figura 1.22 ilustra el concepto de zona de triple contacto con el ejemplo catódico.

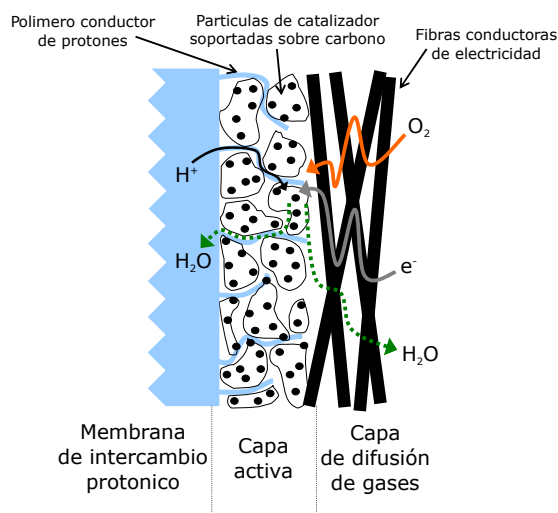


Figura 1.22: Zona de triple contacto. El ejemplo del cátodo

Cada una de las capas de un conjunto de electrodos de membrana tiene una función diferente, por lo que se suelen emplear materiales diferentes para cada capa.

1.7.2.1 Capa de difusión

Las capas de difusión, también conocidas como “backing layers”, están situadas una junto al ánodo y la otra junto al cátodo. Estas capas son fundamentales para el funcionamiento de la pila de combustible, puesto que cumplen cuatro funciones básicas. En primer lugar, aseguran que los reactivos de los canales de distribución puedan llegar por difusión hasta las partículas de catalizador de la capa activa. En segundo lugar, soportan mecánicamente al conjunto MEA3. En tercer lugar, permiten la evacuación del agua producida en la capa activa catódica. Y finalmente, permiten que los electrones producidos en la capa activa anódica pasen a la placa bipolar correspondiente; y que los electrones pasen de la placa bipolar catódica a la capa activa correspondiente [61]. La tabla 1.4 resume las diferentes funciones de las capas de difusión, y las características que deben tener los materiales para cumplir cada una de las funciones.

Los materiales de la capa de difusión deben ser porosos, para permitir la difusión de los gases; buenos conductores electrónicos, para asegurar el contacto eléctrico entre las capas activas y las placas bipolares; y de cierta rigidez, para dar soporte mecánico a la membrana y a las capas activas. A día de hoy, los materiales que mejor cumplen estos requisitos, y por ello los materiales más empleados para capas de difusión de pilas de combustible de

Tabla 1.4: Funciones de las capas de difusión y requisitos de los materiales

Función	Características del material
Transporte por difusión de los gases reactantes de los canales de distribución hasta las capas activas	Alta porosidad
Soporte estructural del conjunto MEA3, sin aumentar excesivamente el peso	Rígido, resistente a la compresión y ligero
Evacuación del agua producida en la capa activa catódica	Hidrofobicidad elevada
Conducción electrónica entre las capas activas y las placas bipolares	Buen conductor electrónico

tipo PEM, son las telas y papeles carbonosos [62]. Para mejorar el transporte de materia de los reactivos en la capa de difusión se puede aumentar la porosidad de esta capa. Puesto que los gases no son conductores electrónicos, aumentar la porosidad también aumenta la resistencia electrónica de la capa, lo que aumenta las pérdidas de la pila de combustible. Por ello en el diseño de la porosidad de la capa de difusión hay que buscar un balance: la porosidad debe ser suficientemente grande para permitir un correcto transporte de los reactivos; pero debe ser suficientemente pequeña para que la resistencia electrónica sea relativamente baja.

El problema que presentan estos materiales es que el agua tiende a acumularse en sus poros bloqueando el camino de los reactivos, lo que limita la velocidad de reacción (i.e. corriente eléctrica generada). Para evitar la acumulación del agua en los poros de la capa de difusión se suele incorporar un material hidrófobo (v.g. Politetrafluoroetileno (PTFE), también conocido por su nombre comercial: Teflón®) a la capa de difusión [63]. En general, se dispersa el PTFE en la capa de difusión, como se puede ver en la figura 1.20. No obstante este tratamiento debe aplicarse en cantidades limitadas puesto que el PTFE no es un conductor electrónico, y además disminuye la porosidad de la capa de difusión. Se determinó que la proporción óptima de PTFE en la capa de difusión era de un 15 % en peso [64], aunque esta proporción óptima puede variar substancialmente de un diseño a otro [62].

Otro parámetro de diseño importante de este elemento es su espesor. Por un lado, si la capa de difusión tiene un espesor demasiado fino no es capaz de asegurar correctamente el contacto eléctrico entre la capa activa y la placa bipolar. Además, si el espesor es demasiado bajo, la capa de difusión no tendrá una resistencia mecánica suficientemente elevada para resistir la compresión ejercida por las dos placas bipolares. Esto provoca que los poros de la membrana se aplasten, disminuyendo de esta manera la porosidad efectiva de la membrana. Por otro lado, si la capa de difusión tiene un espesor demasiado grueso

entonces la capa tiene una resistencia electrónica y una resistencia a la difusión de los reactivos demasiado elevadas. Se determinó que el espesor óptimo era del orden de los $60\ \mu\text{m}$ [64]. Sin embargo, por cuestiones mecánicas, los espesores típicos de las capas de difusión de las pilas de combustible de tipo PEM actuales están en el rango de $100\ \mu\text{m}$ a $300\ \mu\text{m}$ [62].

1.7.2.2 Capa activa

Las capas activas, también conocidas como capas catalíticas o capas de catalizador, juegan el papel de electrodos en las pilas de combustible. Estas capas están en contacto directo con la membrana y con la capa de difusión correspondiente. Es el lugar de la pila de combustible donde tienen lugar las semireacciones electroquímicas. Por ello esta es la capa en la que se encuentran las partículas de catalizador. Las semireacciones electroquímicas se producen en la superficie de estas partículas [53]. En consecuencia, la capa activa debe ser capaz de asegurar el transporte de los diferentes reactivos (gases, iones y electrones) a los centros activos de catalizador; y evacuar el producto (agua) de estos centros activos. En primer lugar, la capa activa debe ser capaz de transportar los gases reactivos: para ello debe ser una capa porosa. En segundo lugar, la capa activa debe ser capaz de transportar protones: para ello debe tener una alta conductividad iónica. En tercer lugar, la capa activa debe ser capaz de conducir electrones: para ello debe tener una alta conductividad electrónica. Finalmente, la capa activa debe ser capaz de evacuar el agua generada para evitar su acumulación alrededor del sitio activo, lo que limita el acceso de los gases reactivos a dicho sitio activo. Para asegurar la evacuación del agua, la capa activa debe tener una cierta hidrofobicidad. La tabla 1.5 resume las diferentes funciones de las capas activas, y las características que deben tener los materiales para cumplir cada una de las funciones.

Las primeras generaciones de pilas de combustible de tipo PEM empleaban capas activas de negro de platino ligado con PTFE. Estas capas activas presentaban muy buenas eficiencias, pero su coste era prohibitivo. La carga de catalizador de estas capas activas era del orden de $4\ \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ [61].



Carga de catalizador

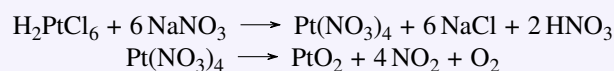
La carga de catalizador (catalyst loading, en inglés) de un electrodo de una pila de combustible se define como la masa de catalizador (generalmente platino) por unidad de área geométrica efectiva de la pila de combustible. Suele expresarse en unidades de $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Las cargas de catalizador de las pilas de combustible de tipo PEM actuales están en el rango de $0.3\ \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $0.5\ \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, aunque se han conseguido cargas de catalizador inferiores a $0.02\ \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

💡 Negro de platino



El negro de platino, también conocido como catalizador de Adams en el campo de la química orgánica, es un fino polvo de dióxido de platino (PtO_2) con propiedades catalíticas muy buenas. El polvo es de color negro, de ahí el nombre común del compuesto. El propio PtO_2 no es un catalizador activo: el dióxido se activa, convirtiéndose en negro de platino, tras la exposición al hidrógeno.

La preparación de este compuesto fue descrita por primera vez por V. Voorhees y R. Adams, en 1922. El nombre de catalizador de Adams fue acuñado en honor a R. Adams. Este compuesto se prepara a partir de la reacción del ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6) o del cloroplatinato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$) con el nitrato de sodio (NaNO_3):



Este catalizador tiene un gran número de aplicaciones, principalmente en química orgánica. Algunos ejemplos de aplicaciones de este catalizador son la catálisis de la hidrogenación de compuestos nitro para obtener las aminas correspondientes; o la catálisis de la reducción de cetonas a alcoholes. Fuera del campo de la química orgánica, este compuesto también tiene un número importante de aplicaciones. Las más relevantes siendo la ignición catalítica de gases inflamables, los electrodos de película fina, y las capas activas de pilas de combustible. Por una parte, en el caso de la ignición catalítica de gases inflamables, el negro de platino se emplea para catalizar la oxidación de una pequeña cantidad de gas, para así iniciar la reacción de combustión. De esta manera se puede iniciar una reacción de combustión sin la necesidad de chispa. Este proceso funciona particularmente bien con gases que contienen una fracción sustancial de hidrógeno. Por otra parte, en el caso de los electrodos de película fina, el negro de platino se emplea para recubrir electrodos de platino metálico. Los electrodos así obtenidos tienen una gran utilidad en electroquímica. El proceso de cubrir los electrodos de platino con una capa de negro de platino se denomina “platinización de platino”, y su principal función es aumentar significativamente la superficie del electrodo.

Desde entonces, han aparecido técnicas de deposición que permiten conseguir cargas de catalizador diez veces inferiores a las cargas de las primeras generaciones de pilas de combustible de tipo PEM, con eficiencias como mínimo iguales. A finales de los años 1990 se consiguió reducir la carga de catalizador hasta el rango de $0.3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ – $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, gracias al uso de capas activas formadas por partículas de catalizador soportadas sobre partículas de mayor tamaño que actúan como soporte [40]. La gran ventaja de emplear

Tabla 1.5: Funciones de las capas activas y requisitos de los materiales

Función	Características del material
Catalizar las semireacciones electroquímicas	Dispersión de un gran número de partículas de catalizador de pequeño tamaño (para maximizar la superficie de catalizador). Dichas partículas teniendo una alta actividad intrínseca para la catálisis de las semireacciones de interés
Transporte por difusión de los gases desde las capas de difusión hasta los centros activos de catalizador	Alta porosidad
Transporte de protones	Buen conductor iónico
Conducción de electrones	Buen conductor electrónico
Evacuación del agua	Hidrofobicidad elevada

catalizadores soportados es que permiten obtener partículas de catalizador de muy pequeño tamaño y muy dispersas, lo que proporciona una elevada superficie de contacto entre el catalizador y los reactivos. De esa manera se puede reducir la carga de catalizador (i.e. masa de catalizador). En general se emplea un polvo de carbono de alta superficie específica como soporte. La gran ventaja de este tipo de polvos de carbono es que son muy porosos, por lo que aseguran el correcto transporte de los gases reactantes; y además son buenos conductores electrónicos, por lo que aseguran la conducción de los electrones. En la actualidad se suelen emplear polvos de carbono Vulcan XC72[®] de la marca Cabot[®] como elemento de soporte. La relación entre la masa de platino y la masa de carbono (Pt/C) es un parámetro clave en el diseño de la capa activa. Se ha determinado que la relación Pt/C óptima es de 40 % [64], aunque este valor puede variar ligeramente de un diseño a otro [40]. Otro parámetro clave de diseño de la capa activa es el tamaño de las partículas de catalizador. Actualmente, se suelen emplear partículas de platino de menos de 40 nm.

En 1993, Wilson presentó una patente en la que describía una técnica de película delgada (thin-film technique, en inglés) para fabricar capas de catalizador para pilas de combustible de tipo PEM [65]. En el método de Wilson se reemplaza el PTFE, que se empleaba como ligante en las primeras generaciones de pilas de combustible de tipo PEM, por un ionómero de perfluorosulfonato hidrofílico (v.g. Nafion[®]) [66]. De esta manera, se cambia la unión de alta resistencia que se obtiene al emplear PTFE como ligante de la capa activa, por una conductividad protónica mejorada que se obtiene al emplear una capa activa ligada con Nafion[®] [67]. Se ha observado que las capas de catalizador ligadas con Nafion[®] alcanzan casi el doble de la densidad de potencia que la alcanzada con capas activas ligadas con PTFE, para una carga de catalizador dada [68]. Además, las técnicas

de fabricación de capas activas ligadas mediante Nafion[®] están más consolidadas que las técnicas de fabricación de capas activas ligadas mediante PTFE [69]. Por estas razones, hoy en día se prefiere emplear Nafion[®] como ligante de las capas de catalizador [40]. En este tipo de capas activas, el Nafion[®] asegura la función de conducción de los protones en la capa activa. A pesar de no emplear PTFE como ligante de la capa activa, se suele añadir en pequeñas cantidades para dar la hidrofobicidad suficiente a la capa activa para asegurar la correcta evacuación del agua de la capa de catalizador [53].

Ionómero

Los ionómeros son una familia de polímeros que se caracteriza por tener grupos funcionales cargados unidos covalentemente a la cadena principal del polímero. Estos polímeros, al tener grupos cargados, no son eléctricamente neutros y presentan una carga eléctrica neta, que puede ser positiva (catiómeros) o negativa (aniómeros). La clasificación de un polímero como ionómero depende tanto del número de grupos iónicos que tenga, como de la forma en la que estos grupos están incorporados a la cadena del polímero: para poder considerar un polímero como ionómero debe tener una fracción pequeña pero significativa de grupos iónicos (generalmente menor al 15 mol %) unidos covalentemente a la cadena principal. Esto se debe a que tanto la fracción de grupos cargados como la forma en la que están incorporados al polímero tienen una enorme influencia sobre las propiedades morfológicas y físicas de dicho polímero. Por esta razón los polielectrolitos y los ionenos no se consideran ionómeros a pesar de ser también polímeros con grupos iónicos. Por un lado, los polielectrolitos también son polímeros con cadenas laterales iónicas, pero con una fracción mucho mayor de grupos cargados (generalmente mayor al 80 mol %). Por otro lado, los ionenos son polímeros con grupos iónicos sobre la propia cadena principal (en lugar de en grupos laterales).

Los ionómeros tienen propiedades físicas únicas entre las que destacan que son conductores eléctricos (de tipo iónico), y que su viscosidad aumenta con la temperatura. Además, los ionómeros también tienen propiedades morfológicas únicas. Puesto que la cadena principal del polímero suele ser significativamente apolar, es incompatible con los grupos iónicos de las cadenas laterales. Esto provoca, que en la mayor parte de los ionómeros, los grupos iónicos se agrupen en microfases ricas en dominios iónicos.

Existen tanto ionómeros naturales (v.g. proteínas), como artificiales (v.g. sulfonato de poliestireno, HycarR[®], Nafion[®]). Actualmente, las principales aplicaciones de los ionómeros son la fabricación de recubrimientos de pelotas de golf, la fabricación de cintas de sellado y otros elastómeros termoplásticos, y la fabricación de membranas semipermeables.

En definitiva, en la gran mayoría de casos, las capas activas de las pilas de combustible de tipo PEM actuales se componen de nanopartículas de platino soportadas sobre un soporte

de carbón poroso ligado mediante Nafion[®] con PTFE disperso. La estructura resultante puede verse en la figura 1.20.

1.7.2.3 Membrana

La diferencia fundamental entre las pilas de combustible de tipo PEM y los otros tipos de pilas de combustible es el electrolito que emplean. Este tipo de pilas de combustible emplean un electrolito sólido: una membrana polimérica conductora de protones. Esta membrana tiene tres funciones principales. Por una parte, la membrana debe ser capaz de conducir los protones que se forman en el ánodo, hasta el cátodo donde se consumen. En consecuencia, la membrana debe ser un buen conductor iónico. Por otra parte, la membrana no debe conducir electrones, con el fin de obligar a dichos electrones a circular por el circuito eléctrico externo. Para conseguir esto la membrana debe ser un aislante electrónico. Finalmente, la membrana debe impedir el paso de los gases de una semicelda a la otra. Para ello debe actuar de barrera para dichos gases; por lo que se requiere un material lo más impermeable posible a los gases. La tabla 1.6 resume las diferentes funciones de la membrana de una pila de combustible, y las características que deben tener los materiales para cumplir cada una de las funciones.

Actualmente, el material más comúnmente empleado para fabricar las membranas de las pilas de combustible de tipo PEM es el Nafion[®] [40], producido por la empresa DuPont[®]. Hoy en día existe un enorme interés en buscar materiales alternativos al Nafion[®], principalmente por su elevado coste y por el monopolio al que está asociado [70]. Una de las alternativas que se han barajado son los óxidos de polietileno (PEO) dopados con guanidina. El problema que presentan es que tienen conductividades relativamente bajas en las condiciones de temperatura y humedad a las que suelen operar las pilas de combustible de tipo PEM [71]. Otras alternativas orgánicas que se han considerado son las polietercetonas sulfonadas (PEEK) [72], y sustancias basadas en mezclas de estireno/divinilbenceno con películas de polifluoroetileno/hexafluoropropileno [73]. Por otro lado, también se han considerado alternativas inorgánicas. Entre ellas cabe destacar dos ejemplos: un tipo de membranas cerámicas nanoporosas basadas en óxido de titanio modificadas con tungsteno y antimonio [74]; y conductores protónicos basados en vidrios [75]. Finalmente, también se han considerado membranas híbridas, constituidas por un polímero orgánico y por elementos inorgánicos. Un ejemplo de este tipo de membranas son las membranas composites de Nafion[®] y sílice [76]. A pesar de todos los esfuerzos de investigación realizados, a día de hoy las únicas alternativas reales al Nafion[®] a nivel comercial son el Flemion[®] y el Aciplex-S[®] ambas de la empresa japonesa Asahi Kasei[®] [35]. Sin embargo, ninguna de las dos supone un digno competidor para el Nafion[®] que sigue siendo considerada la mejor opción por su mayor conductividad iónica, y mayor estabilidad química y mecánica [60]. Por ello, el Nafion[®] sigue siendo hoy en día el material más común en las membranas de las pilas de combustible de tipo PEM [40].

Tabla 1.6: Funciones de la membrana electrolítica y requisitos de los materiales

Función	Características del material
Transporte de protones	Buen conductor iónico
Asegurar que los electrones circulan por el circuito externo	Buen aislante electrónico
Evitar el paso de gases de una semicelda a otro	Impermeable a los gases



Electrolito

Un electrolito es una sustancia con iones libres. Este tipo de sustancias se comportan como conductores eléctricos gracias al movimiento de los iones libres al ser sometidas a un campo eléctrico. Existen tres tipos de electrolitos: las soluciones iónicas (v.g. $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$), los electrolitos fundidos (v.g. $\text{NaCl}_{(\text{l})}$) y los electrolitos sólidos (ZrO_2 dopado con Y_2O_3). El primer tipo engloba a las disoluciones acuosas de compuestos iónicos. Este tipo es el tipo de electrolito más común. En este tipo de electrolito, los iones se encuentran rodeados de moléculas de agua. Esto les da libertad para desplazarse por el seno de la disolución. El segundo tipo corresponde con compuestos iónicos en estado líquido: al estar en estado líquido, los iones que forman el compuesto tienen libertad de movimientos. Finalmente, el tercer tipo corresponde con sólidos que contienen iones altamente móviles. Este tipo de sólidos tienen un carácter intermedio entre los sólidos cristalinos que poseen una estructura regular con iones inmóviles; y los electrolitos líquidos que carecen de estructura regular, en los que los iones son totalmente móviles. El movimiento de los iones en los electrolitos sólidos se suele deber al salto de los iones a través de una estructura rígida de carga de signo opuesto. El tipo más común de electrolito sólido corresponde con los conductores de protones: son sólidos iónicos en los que los protones actúan de portadores de carga.

El Nafion[®] es un ionómero perfluorosulfonado. Esta compuesto por una cadena principal fluorocarbonada, similar al PTFE. Esta cadena principal tiene cadenas laterales enlazadas covalentemente a ella. Dichas cadenas laterales se componen por varios grupos éter, y están terminadas por un grupo sulfónico (SO_3H). Por un lado, la cadena fluorocarbonada, inerte e hidrofóbica, le otorga al material su resistencia mecánica y su estabilidad química [72]. Por otro lado, los grupos éter permiten la absorción de agua por el material. Y finalmente, los grupos sulfónicos son responsables de la conductividad iónica del material [77]. El Nafion[®] requiere de un proceso de activación para convertirse en conductor iónico. Durante dicho proceso, se reemplaza el contraión del grupo sulfonato (SO_3^-), que suele ser un catión sodio (Na^+), por un hidrón (H^+). La introducción de este defecto protónico es la responsable de la conducción de protones por la membrana activada.

Existen un cierto número de procesos de activación, que suelen diferir en el tiempo y las concentraciones empleadas. Sin embargo, por lo general, todos los métodos de activación involucran la inmersión de la membrana en un medio ácido. La figura 1.23 muestra la estructura química del Nafion®. Los valores de n van desde 6.5 hasta 13.5; los de x de 1 a 3; y los de m de 200 hasta 1000 [78].

 **Hidrón**

El término hidrón, adoptado por la IUPAC en 1988, es el nombre asignado al catión hidrógeno (H^+) sin considerar su número másico. Este término engloba a los iones positivos formados a partir de cualquiera de los tres isótopos del hidrógeno: el protón, $^1_1H^+$, el catión derivado del protio; el deuterón, $^2_1H^+$, el catión derivado del deuterio; y el tritón, $^3_1H^+$, el catión derivado del tritio. Por tradición, muchas veces se emplea el término protón en lugar de hidrón. Sin embargo, este uso es técnicamente incorrecto, puesto que a pesar que la gran mayoría de los hidrones sean protones (99.9885 mol %); existe una fracción de ellos que no lo son. A pesar de ello, la fracción de hidrones que no son protones es tan baja, que en la práctica se acepta el uso del término protón para denotar al catión H^+ genérico.

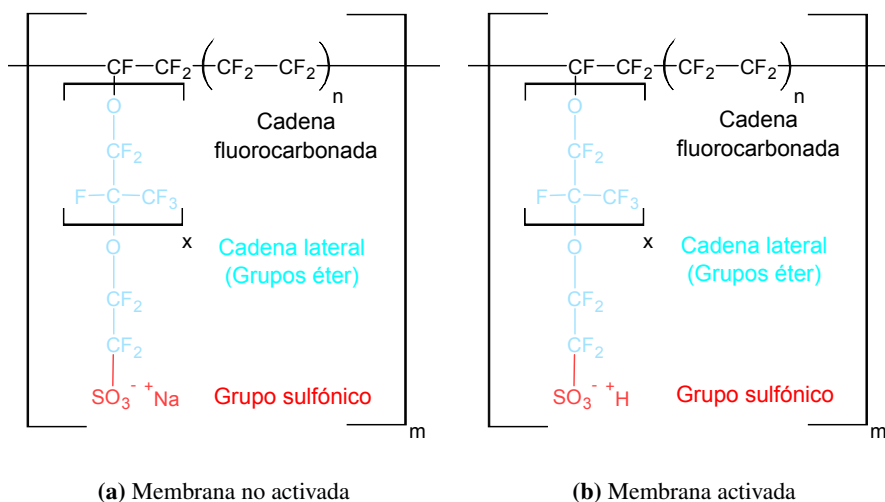


Figura 1.23: Estructura química del Nafion®

Las propiedades importantes de la membrana (v.g. conductividad iónica) dependen fuertemente de su nanoestructura. A día de hoy, la nanoestructura exacta del Nafion[®] no se conoce, y es el objeto de un gran número de estudios [79]. Sin embargo, desde los años 70 se han propuesto un número importante de modelos estructurales de este tipo de membranas. Estos modelos estructurales se basan en el concepto de cluster iónico en polímeros orgánicos. Este concepto, acuñado a finales de los años 60, se refiere a los agregados iónicos que se forman en el seno de los ionómeros [80]. En 1981, Yeager y Steck postularon un modelo estructural trifásico para el Nafion[®] [81]. La figura 1.24, adaptada del trabajo original de Yeager y Steck, muestra un esquema de la estructura propuesta por el modelo de las 3 fases. Por un lado, la región A consiste en una fase hidrofóbica semicristalina formada por las cadenas principales fluorocarbonadas del polímero. Por otro lado, la región B corresponde con una fase interfacial formada por las cadenas laterales del polímero, una pequeña cantidad de agua, y algunos grupos sulfonatos (con sus contraiones correspondientes) que no han sido incorporados a los clusters iónicos. Finalmente, la región C corresponde con los clusters iónicos. Se trata de una fase hidrofílica formada por la mayoría de los grupos sulfonatos, sus contraiones, y la gran parte del agua absorbida por el polímero.

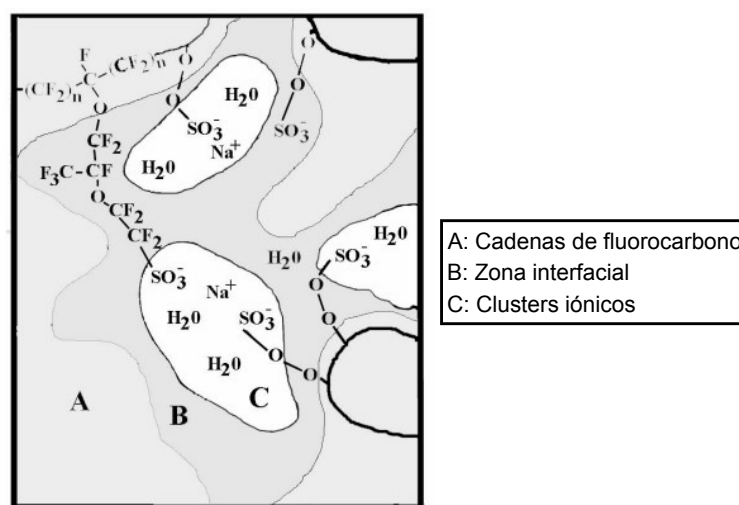


Figura 1.24: Modelo estructural de tres fases del Nafion[®]

En 1997, Eikerling y sus colaboradores extendieron el modelo de red de clústeres iónicos, suponiendo la existencia de canales que conectan dos tipos de regiones diferentes: unas que contienen agua de hidratación superficial; y otras que contienen agua bulk [82]. En ese mismo año, Gebel y Lambard confirmaron experimentalmente la separación en diferentes fases de la matriz perfluorocarbonada del polímero y el agua absorbida por este último [83]. Para ello emplearon las técnicas de dispersión de rayos X a bajos ángu-

los (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS) y de dispersión de neutrones a bajos ángulos (Small Angle Neutron Scattering, SANS). En el año 2000, Gebel propuso un modelo según el cual la estructura de las membranas de ionómero perfluorosulfonado (v.g. Nafion[®]) cambiaba en función de su contenido en agua [84]. La figura 1.25, adaptada del artículo original de Gebel, muestra los cambios estructurales de una membrana de ionómero perfluorosulfonado con su contenido en humedad. Se puede observar como la membrana pasa de tener una estructura de clusters iónicos esféricos separados, a una de clusters iónicos esféricos conectadas por canales, y finalmente a una estructura de dominios iónicos en forma de varilla. En el caso de la membrana seca, se tiene una estructura de clusters iónicos esféricos de diámetros cercanos a los 15 Å. La distancia entre estos clusters es de 27 Å aproximadamente. La absorción de agua induce una modificación de la estructura de la membrana que pasa a ser una estructura de gotas esféricas de agua rodeadas por los grupos iónicos del polímero. El diámetro de los clusters iónicos hidratados es de aproximadamente 20 Å; y la distancia entre clusters es de aproximadamente 30 Å. Se deduce que en este estado de hidratación, los clusters iónicos de la membrana aún están aislados unos de otros. Esto es consistente con la baja conductividad iónica que presentan este tipo de membranas para contenidos en agua bajos. Si la membrana absorbe más agua, los clusters iónicos crecen y su diámetro llega a alcanzar los 40 Å; pero la distancia entre clusters permanece aproximadamente constante. Al alcanzar una fracción de agua de alrededor del 20 vol% se produce la percolación de los agregados iónicos: se forman canales que unen los diferentes dominios iónicos. Este fenómeno de percolación está asociado a un aumento drástico de la conductividad iónica de la membrana. Para un contenido en agua desde 20 vol% hasta 50 vol%, la estructura corresponde con una estructura de clusters iónicos esféricos conectados por canales iónicos cilíndricos. Para estos contenidos en agua, el diámetro de los dominios iónicos sigue aumentando con la fracción de agua. Para una fracción del 50 vol%, el diámetro de los clusters iónicos es de aproximadamente 50 Å. Al alcanzar un contenido en agua de aproximadamente 50 vol% se produce la inversión de estructura: la nueva estructura corresponde con una red conexas de agregados de polímero en forma de varilla, de radio de alrededor de 25 Å. Para fracciones de agua entre 50 vol% y 90 vol%, la red de agregados cilíndricos se hincha. Si se sigue añadiendo agua, más allá de una fracción del 90 vol%, se obtiene una estructura muy similar a la de una solución de ionómero: una dispersión coloidal de polímero. En 2002, Young y sus colaboradores confirmaron experimentalmente, mediante SANS, estos cambios estructurales con el contenido en humedad [85].

Para poder diseñar y optimizar membranas para pilas de combustible es necesario entender los mecanismos de transporte protónico a las temperaturas de operación típicas de las pilas de combustible PEM. El estudio de la conducción de protones en sólidos comenzó con la observación de que el hielo conduce la electricidad [86, 87]. Posteriormente, el estudio de la conductividad protónica se expandió a los electrolitos poliméricos (v.g. Nafion[®]). El transporte protónico en electrolitos poliméricos se debe a tres mecanismos principales: el mecanismo de Grotthuss, el mecanismo de vehículo, y el mecanismo de transferencia directa por movimientos segmentales de la cadena de polímero [88]. La figura 1.26, adaptada del trabajo de Gao y Lian [89], muestra un esquema de cada uno de

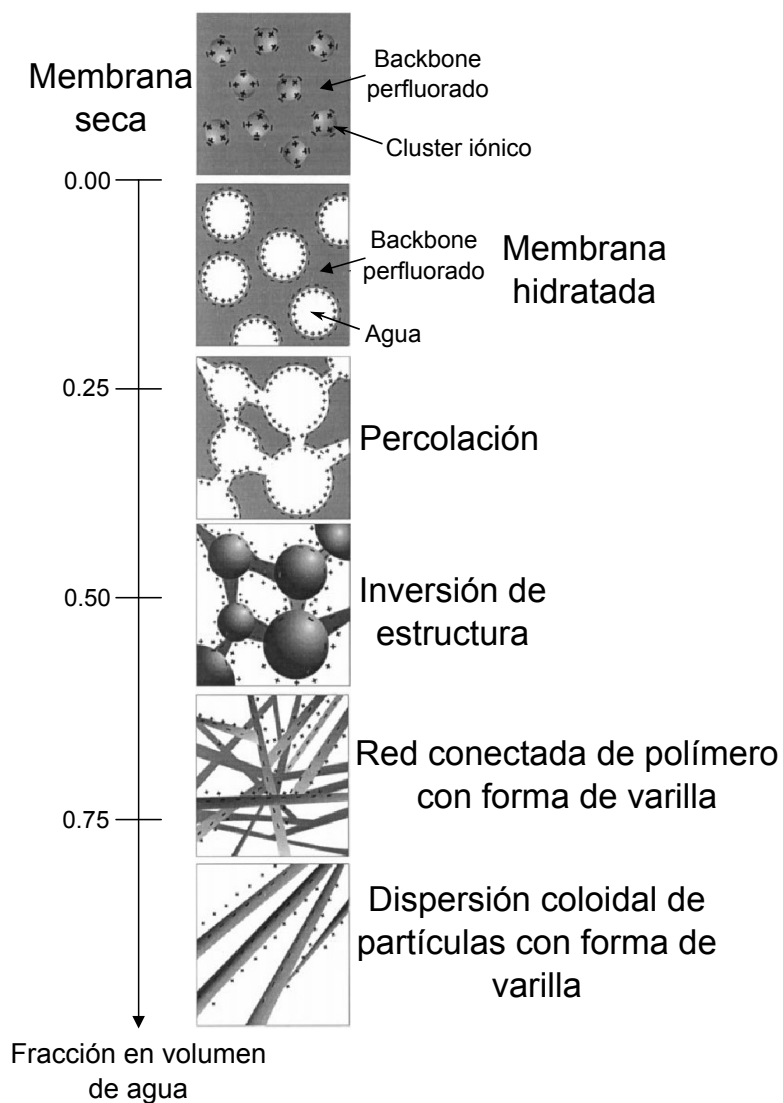


Figura 1.25: Cambio estructural con el contenido en agua en membranas de ionómero perfluoro-sulfonado

estos tres mecanismos; y la figura 1.27, extraída del artículo de Ueki y Watanabe [90], corresponde con una ilustración que compara el mecanismo de Grotthuss con el mecanismo de vehículo.

Por un lado, el mecanismo de Grotthuss (figura 1.26a) consiste en una sucesión de saltos de protones de molécula a molécula a través de una red de puentes de hidrógeno [91]. En el caso del agua, un ion hidronio inicial libera un protón que es inmediatamente hidratado por una molécula de agua enlazada a dicho ion hidronio mediante un puente de hidrógeno. Este proceso corresponde con un salto de protón. Este salto provoca que la molécula de agua aceptora se convierta en un segundo ion hidronio. Este segundo ion hidronio está enlazado a una tercera molécula de agua mediante un puente de hidrógeno. El salto se repite: se produce un segundo salto entre el segundo ion hidronio y la tercera molécula de agua. El mecanismo de Grotthuss corresponde por lo tanto con una sucesión de liberaciones e hidrataciones de protones. Por este motivo, el mecanismo de Grotthuss también se conoce como mecanismo de salto protónico (Proton hopping, en inglés).

Por otro lado, en el mecanismo de vehículo (figura 1.26b) un protón se combina con una o varias moléculas de disolvente para formar un complejo, que posteriormente difunde por el sistema [92]. En el caso del agua, el protón se combina con una molécula de agua para formar un ion hidronio; y es el ion hidronio el que se desplaza por el sistema por difusión. Este proceso de difusión es impulsado por un gradiente de concentración de iones hidronio en el sistema. La difusión es un proceso mucho más lento que el del salto protónico, por lo que el mecanismo de vehículo es más lento que el mecanismo de Grotthuss.

Finalmente, el mecanismo de transferencia directa (figura 1.26c) consiste en la transferencia directa de un protón de una cadena lateral de polímero a otra cadena lateral de polímero, como consecuencia del movimiento segmental de las cadenas de polímero [93]. Para que esta transferencia directa pueda darse, las cadenas laterales deben poder moverse. En consecuencia, este mecanismo sólo puede darse en la fase amorfa del polímero, donde las cadenas laterales de polímero tienen un cierto grado de libertad de movimientos.

En las membranas Nafion[®], la conducción de los protones se realiza a través de los dominios iónicos de la membrana, como se ilustra en la figura 1.28, adaptada del trabajo de Zeis [94]. Como establecieron Eikerling y sus colaboradores, en estos dominios iónicos hay dos tipos de moléculas de agua: el agua de hidratación superficial, y el agua bulk. La figura 1.29 muestra un esquema de los dos tipos de moléculas de agua que se pueden encontrar en el seno de un dominio iónico de una membrana de ionómero perfluorosulfonado hidratada [95]. En cada una de estas dos zonas el mecanismo de transporte de protones es diferente [96]. Por una parte, el transporte de los protones cerca de la superficie del cluster iónico (en la zona de agua de hidratación superficial) se realiza por mecanismos no vehiculares (i.e. Mecanismo de Grotthuss y mecanismo de transferencia directa): el protón se transfiere de un grupo sulfonato a una molécula de agua vecina; de una molécula de agua a otra molécula de agua vecina; o de una molécula de agua a un grupo sulfonato vecino. Todas estas transferencias se producen sin desplazamiento de las moléculas de agua, puesto que en esta zona las moléculas de agua se encuentran fuerte-

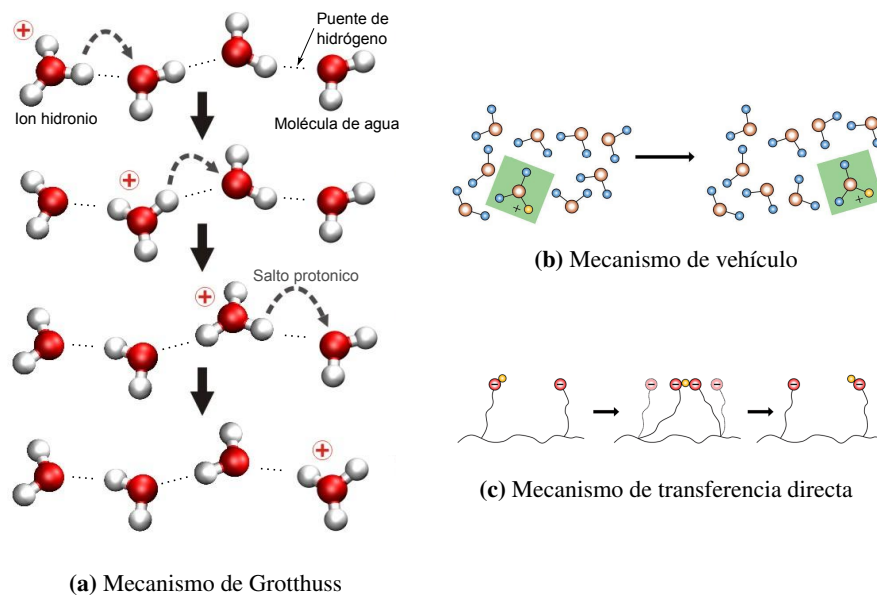


Figura 1.26: Mecanismos de transporte protónico

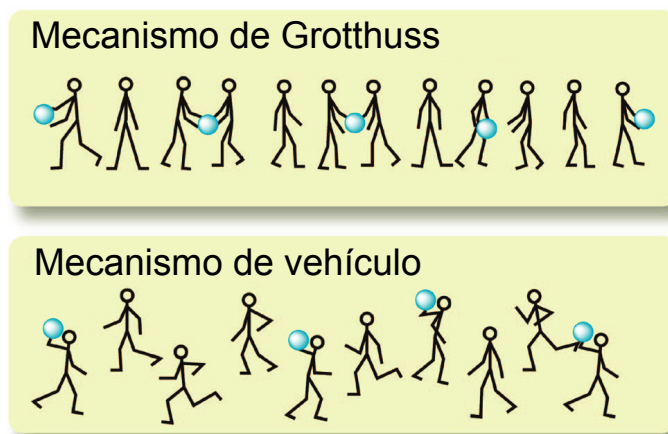


Figura 1.27: Mecanismos de transporte protónico en disolución

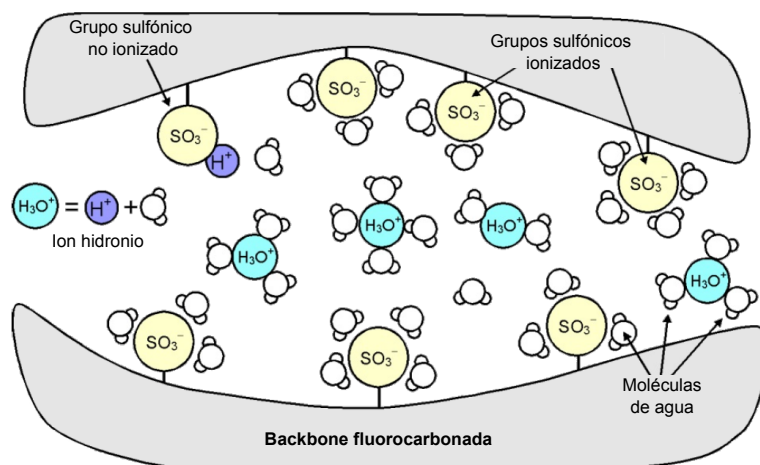


Figura 1.28: Mecanismo de conducción de protones en Nafion®

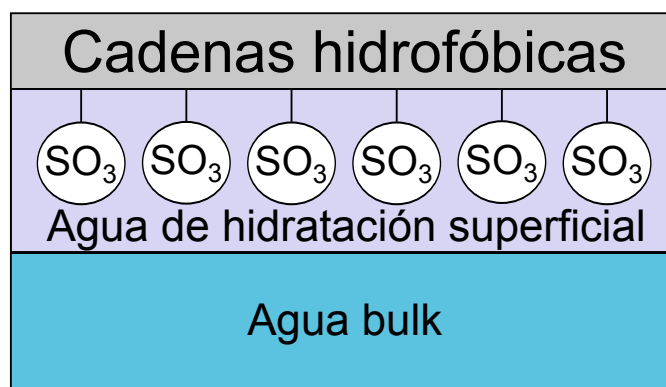


Figura 1.29: Tipos de agua en la estructura de una membrana de ionómero perfluorosulfonado hidratada



Theodor Von Grotthuss (1785-1822)



Químico alemán nacido en enero de 1785 en la localidad alemana de Leipzig. Descendiente de una antigua y distinguida familia de la nobleza de la antigua Curlandia (región que en la actualidad pertenece a Lituania). Nació mientras su familia pasaba por Alemania durante un viaje prolongado por Europa occidental que habían emprendido en 1784. Su padre, un compositor aficionado y coleccionista de material de ciencias naturales, murió cuando Theodor aún era joven. Pasó su infancia temprana en Geddutz, donde recibió una buena educación. Mostró un gran interés por las ciencias naturales, por lo que en 1803 inició sus estudios en ciencias en Leipzig, y posteriormente en l'École Polytechnique de Paris.

Debido a tensiones en las relaciones entre Rusia y Francia, Grotthuss tuvo que dejar Paris. Se instaló durante un año en Italia, donde residió en Nápoles y Roma. En 1805, durante su estancia en Italia, elaboró su teoría sobre la electrólisis del agua que postula que en disolución la carga no se transporta por el movimiento de las partículas, sino por la ruptura y formación de enlaces. En un momento en el que la existencia del protón no era conocida, la fórmula química del agua no había sido resuelta completamente, y la noción de molécula era nueva, Grotthuss introdujo por intuición la idea de la transferencia de carga en el agua por un mecanismo de saltos protónicos en cadena. Aún hoy en día se considera válido este mecanismo de conducción protónico, que se conoce como mecanismo de Grotthuss en honor a Theodor. En 1806 publicó esta teoría en su artículo "Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique".

En 1808 volvió a Geddutz, donde llevó a cabo sus investigaciones sobre la electricidad y la luz. En 1815, elaboró una teoría sobre la naturaleza de la fosforescencia y el color. En 1817, desarrolló métodos detallados para la obtención del ácido tiocianico y sus sales, y descubrió una aplicación analítica de la reacción de hierro trivalente y cobalto divalente con tiocianatos. En 1818, Grotthuss descubrió experimentalmente las leyes básicas de la fotoquímica: una reacción química puede ser causada sólo por la luz absorbida por una sustancia y el efecto químico de la luz es proporcional al tiempo de exposición. En 1819, trabajó en el análisis de meteoritos y propuso teorías originales de sus orígenes. Muchos de estos descubrimientos contribuyeron al desarrollo teórico de la teoría cinética, la teoría de la disociación electrolítica, la teoría electromagnética de la luz, y las teorías contemporáneas de la luminiscencia.

En sus últimos años de vida, su salud se deterioró debido a una enfermedad hereditaria que le causó tanto sufrimiento que decidió suicidarse en marzo de 1822, a la edad de 37 años. Su legado científico en el campo de la electroquímica fue rescatado por Wilhelm Ostwald a finales del siglo XIX.

mente unidas al conjunto de grupos sulfonatos. Por lo tanto, en esta zona el transporte del protón es relativamente lento, y se realiza sin transporte de agua líquida [97]. Por otra parte, el transporte de los protones en el interior del cluster iónico (en la zona de agua bulk) se realiza por los mismos mecanismos que el transporte de protones en disolución (i.e. Mecanismo de Grotthuss y mecanismo de vehículo) [98]. Por lo tanto, en esta zona el transporte del protón es rápido, y puede haber transporte de agua líquida [97].

La conductividad protónica total de la membrana corresponde con la suma de dos contribuciones: una que domina en el interior de los clusters, que procede de un mecanismo similar al del transporte de protones en disolución; y otra que domina cerca de la superficie de los clusters [99]. La conductividad superficial es significativamente inferior a la conductividad interior de los clusters. El contenido en agua de la membrana determina el tamaño de los clusters iónicos, y por lo tanto, determina el ratio agua de hidratación superficial/agua bulk. Esto explica la gran dependencia de la conductividad iónica de este tipo de membranas con su contenido en humedad. En consecuencia, para que el transporte protónico pueda efectuarse convenientemente en la membrana de una pila de combustible de tipo PEM, dicha membrana debe estar humidificada correctamente [100]. En muchos casos, para asegurar el correcto funcionamiento de la membrana se suelen humidificar los gases de alimentación antes de introducirlos en la celda de combustible [40]. De esta manera se garantiza que el nivel de humedad de la membrana sea suficiente para que la conducción protónica sea adecuada.

Un parámetro de diseño importante de la membrana es su espesor. La selección de dicho parámetro se debe realizar en base a un compromiso [40]: por un lado, la membrana debe tener un espesor lo suficientemente grande para tener una resistencia mecánica y una impermeabilidad a los gases adecuadas; y por otro lado, debe tener un espesor lo más pequeño posible para minimizar la resistencia total de la membrana al paso de los protones. Los espesores típicos de las membranas Nafion[®] comerciales van de los 50 μm a los 300 μm [100].

El peso equivalente de una membrana Nafion[®] se define como la masa de Nafion[®] seco por mol de grupos de ácido sulfónico, cuando el material está en su forma ácida. Se suele expresar en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Así por ejemplo, una membrana de peso equivalente 1100 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ es una membrana que contiene 1100 g de Nafion[®] seco por cada mol de grupos de ácido sulfónico. La nomenclatura adoptada para las membranas Nafion[®] comerciales corresponde con un número de tres a cuatro dígitos, obtenido a partir de su peso equivalente en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ y su espesor en pulgadas [101]. Así por ejemplo, una membrana Nafion[®] 117, también denotada por N117, es una membrana de peso equivalente de 1100 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, y un espesor de 0.007 pulgadas. La tabla 1.7, extraída de la documentación comercial de DuPont[®], recoge las propiedades, a una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del 50 %, de las membranas Nafion[®] más comunes.

Tabla 1.7: Propiedades de las membranas Nafion[®] más comunes

Tipo	Espesor (μm)	Peso base ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)
N112	51.0	100
N115	127.0	250
N117	183.0	360
N211	25.4	50
N212	50.8	100
N1110	254.0	500
N1135	89.0	190

1.7.3 Sellos y juntas

Los sellos y las juntas son elementos fundamentales para el correcto funcionamiento de una pila de combustible. Su misión principal es asegurar la estanqueidad de cada uno de los compartimentos de la pila de combustible. La figura 1.30 muestra los sellos y las juntas de una pila de combustible genérica. Dichos sellos y juntas cumplen varias funciones importantes. En primer lugar, actúan de barrera de confinamiento de los gases en el interior de la pila de combustible, evitando fugas de gas al exterior y el cruce de gases de una semicelda a su semicelda vecina. Además, las juntas y los sellos deben evitar las fugas de humedad, puesto que la membrana PEM requiere una correcta hidratación para poder funcionar correctamente. Por lo tanto, los sellos y las juntas deben ser impermeables a los gases en general, y al hidrógeno y oxígeno en particular; e impermeables al agua [102]. En segundo lugar, actúan de aislantes eléctricos entre las diferentes semiceldas, para evitar cortocircuitos entre ellas. Para conseguir esto, las juntas y sellos deben ser muy buenos aislantes eléctricos [58]. En tercer lugar, aseguran una correcta compresión de los diferentes elementos de la MEA. Esto es muy importante para minimizar la resistencia eléctrica de contacto debida al contacto de los diferentes elementos conductores de la pila de combustible [40]. Finalmente, absorben posibles vibraciones e impactos en pilas de combustible que se empleen para aplicaciones portátiles y de transporte [103]. La tabla 1.8 resume las diferentes funciones de los sellos y las juntas en una pila de combustible; y las características que deben tener los materiales para cumplir cada una de las funciones.

Los materiales empleados para las juntas y los sellos de una pila de combustible de tipo PEM deben ser capaces de soportar las condiciones que se dan en el interior de dicha pila de combustible: deben ser resistentes al medio ácido, a la humedad y a temperaturas moderadas [35]. Es muy importante que el material tenga una elución de iones mínima, puesto que los iones eluidos de los sellos y las juntas pueden atacar los grupos sulfonatos de la membrana polimérica, disminuyendo su conductividad protónica; y pueden desactivar los sitios activos de catalizador de las capas activas de la MEA [103]. Los materiales que se suelen emplear para los sellos y las juntas de las pilas de combustible de tipo PEM

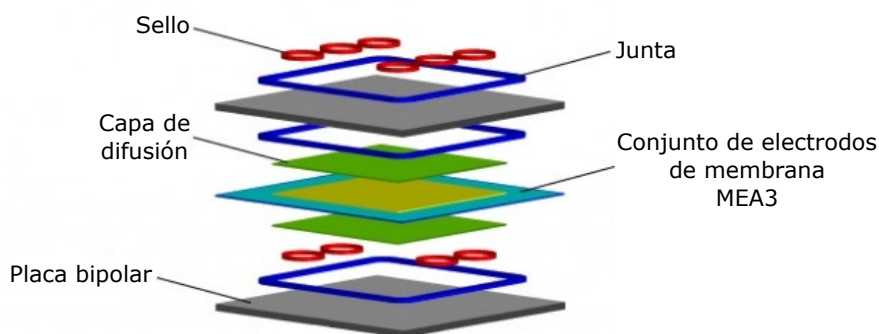


Figura 1.30: Sellos y juntas de una pila de combustible

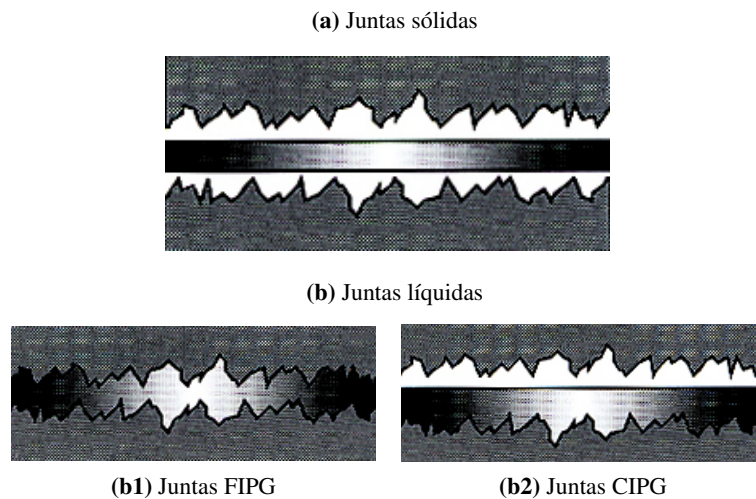
actuales son polímeros termoplásticos: los más habituales siendo el PTFE, el caucho de etileno–propileno–diene, el fluoruro de vinilideno y las siliconas [40]. La selección del material de las juntas y los sellos de una pila de combustible depende de un cierto número de parámetros entre los que se encuentran la temperatura de operación de la pila de combustible y el espesor de la MEA entre otros [35].

Como se puede ver en la figura 1.31, se distinguen dos tipos diferentes de juntas: las juntas sólidas y las juntas líquidas [103]. Por una parte, las juntas sólidas (figura 1.31a) son juntas que se conforman *ex situ*; por lo que al montar la pila de combustible ya se encuentran en estado sólido. La capacidad de sellado de este tipo de junta se basa en la fuerza de restauración elástica de la propia junta al someterse a una fuerza de apriete. Las principales ventajas de este tipo de juntas son su bajo coste, su fácil montaje/desmontaje, y que permiten obtener juntas de espesores considerables. Por contra, tienen un gran inconveniente: son muy susceptibles de presentar fugas a lo largo de la superficie de contacto. Por otra parte, las juntas líquidas (figura 1.31b) son juntas que se forman durante el propio montaje de la pila de combustible: el material sellante se aplica en forma líquida en la posición deseada, donde se endurece formando la junta. Al aplicarse el material sellante en forma fluida, éste puede penetrar en puntos irregulares de las superficies de contacto consiguiendo de esta manera un contacto más íntimo con las superficies, reduciendo así la probabilidad de fugas a lo largo de la superficie de contacto. En consecuencia, este tipo de juntas presentan una gran eficacia de sellado, lo que constituye su mayor ventaja. Se diferencian dos tipos de juntas líquidas: las juntas formadas *in situ* (Formed In Place Gasket, FIPG) y las juntas curadas *in situ* (Cured In Place Gasket, CIPG). En las juntas formadas *in situ* (figura 1.31b1), el material sellante se aplica sobre las superficies a sellar y ambas partes se ponen en contacto mientras el sellante aún está en forma fluida. A continuación, se deja endurecer el sellante, formando de esta manera la junta. En las juntas curadas *in situ* (figura 1.31b2), el material sellante se aplica sobre una de las superficies a sellar y se deja endurecer. Una vez endurecido se pone en contacto con la otra superficie sellante.

Tabla 1.8: Funciones de las juntas y requisitos de los materiales

Función	Características del material
Evitar fugas de gases y agua	Flexible e impermeable a los gases y al agua
Evitar cortocircuitos entre semiceldas diferentes	Buen aislante eléctrico
Compresión correcta de los elementos de la MEA	Propiedades mecánicas adecuadas en las condiciones de operación de la pila de combustible
Absorción de vibraciones e impactos	Elástico

El parámetro de diseño más importante de las juntas y los sellos de una pila de combustible es su espesor. El espesor de las juntas determina la distancia de penetración de los canales de flujo en las capas de difusión. La distancia de penetración necesaria para un buen contacto va de $50\ \mu\text{m}$ a $80\ \mu\text{m}$ para capas de difusión de papel carbonoso, y de $250\ \mu\text{m}$ a $390\ \mu\text{m}$ para capas de difusión de tela carbonosa [104].

**Figura 1.31:** Tipos de juntas

1.8 Stack de monoceldas de combustible

La tabla 1.9, extraída del libro de Spiegel [105], recoge la tensión requerida para diferentes aplicaciones de las pilas de combustible. Por otra parte, la tabla 1.10, extraída de la misma fuente [105], recoge la tensión suministrada por una monocelda individual a plena carga, para los diferentes tipos de pilas de combustible. Al comparar los valores de tensiones requeridas por las diferentes aplicaciones con los valores de tensiones suministradas por una monocelda individual, se puede observar como una monocelda individual no es capaz de suministrar la tensión requerida por las aplicaciones típicas de las pilas de combustible. Para conseguir obtener la tensión requerida es necesario conectar eléctricamente en serie varias monoceldas. Este conjunto de monoceldas constituye una pila de combustible; también denominada stack de monoceldas (o sencillamente stack), para evitar confusiones con el término general de pila de combustible. La figura 1.32 muestra el esquema de uno de estos stacks. Se puede observar como el stack está compuesto por varias monoceldas individuales sujetas mediante un sistema de pernos guía y tuercas de apriete.

La figura 1.33, adaptada del trabajo de Wen y sus colaboradores [106], muestra el despiece detallado de un stack de monoceldas. La parte central de dicho stack corresponde con el conjunto de monoceldas, cada una de ellas formada por una MEA5, dos juntas y dos placas extremas. Como se describió en el apartado 1.7.1, en el caso de una monocelda individual, las placas extremas se denominan placas bipolares por convención. Sin embargo, en el caso de un stack se distinguen diferentes tipos de placas. Por una parte, las placas bipolares y monopolares son las placas que delimitan las monoceldas. Las bipolares son placas con monoceldas a ambos lados; mientras que las monopolares son placas que tienen una monocelda en solamente una de sus dos caras. Sus funciones y materiales son los mismos que los descritos en el apartado 1.7.1 para las placas bipolares de una monocelda individual. Por otra parte, los colectores de corriente tienen la misión de cerrar el circuito eléctrico del stack, y permitir la conexión del stack con el circuito externo. Estos colectores de corriente se suelen colocar en contacto con las placas monopolares de las monoceldas situadas en los extremos del stack; aunque en algunas ocasiones, son las propias placas monopolares las que juegan el papel de colectores de corriente. En general, los colectores de corriente están fabricados empleando un material muy conductor (v.g. cobre); o empleando un metal recubierto de una capa fina de oro, para mejorar la conducción de electrones. Finalmente, las placas terminales son las placas extremas del stack. Su misión es asegurar el cierre y hermeticidad del stack. En consecuencia, deben estar fabricadas con materiales que permitan un apriete homogéneo de todos los elementos interiores. Muchas veces se coloca una placa aislante, fabricada con materiales con baja conductividad eléctrica, entre los colectores de corriente y las placas terminales. Esto se hace para aislar eléctricamente el interior del stack del exterior (i.e. evitar cortocircuitos accidentales).

Una vez todos los elementos de un stack están en posición, es necesario unirlos con la suficiente fuerza de contacto para evitar fugas de gases al exterior, así como para minimizar

Tabla 1.9: Tensión requerida para diferentes aplicaciones

Aplicación	Tensión mínima (V)	Tensión máxima (V)
Teléfono móvil	1.2	4.2
Ordenador portátil	8.0	12.6
Motocicleta eléctrica	38.0	51.0
Automóvil eléctrico	255.0	284.0
Generador estacionario	12.0	480.0

Tabla 1.10: Valor típico de tensión suministrada por una monocelda

Tipo de monocelda	Tensión media a plena carga (V)
PEMFC	0.65
DMFC	0.40
AFC	0.75
MCFC	0.70
PAFC	0.65
SOFC	0.75

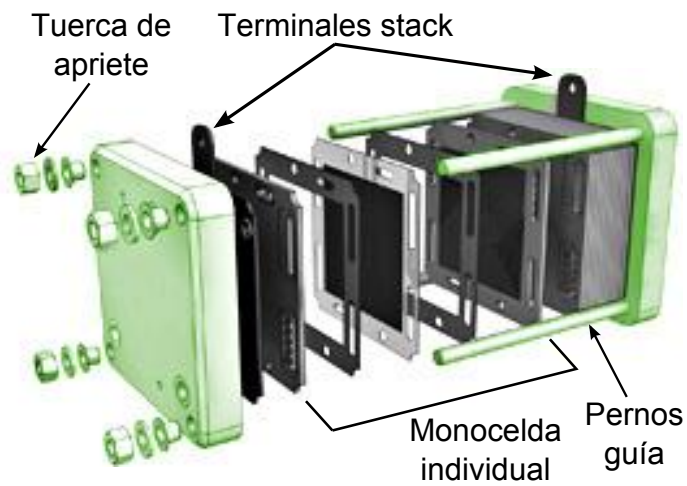


Figura 1.32: Stack de monoceldas de pilas de combustible

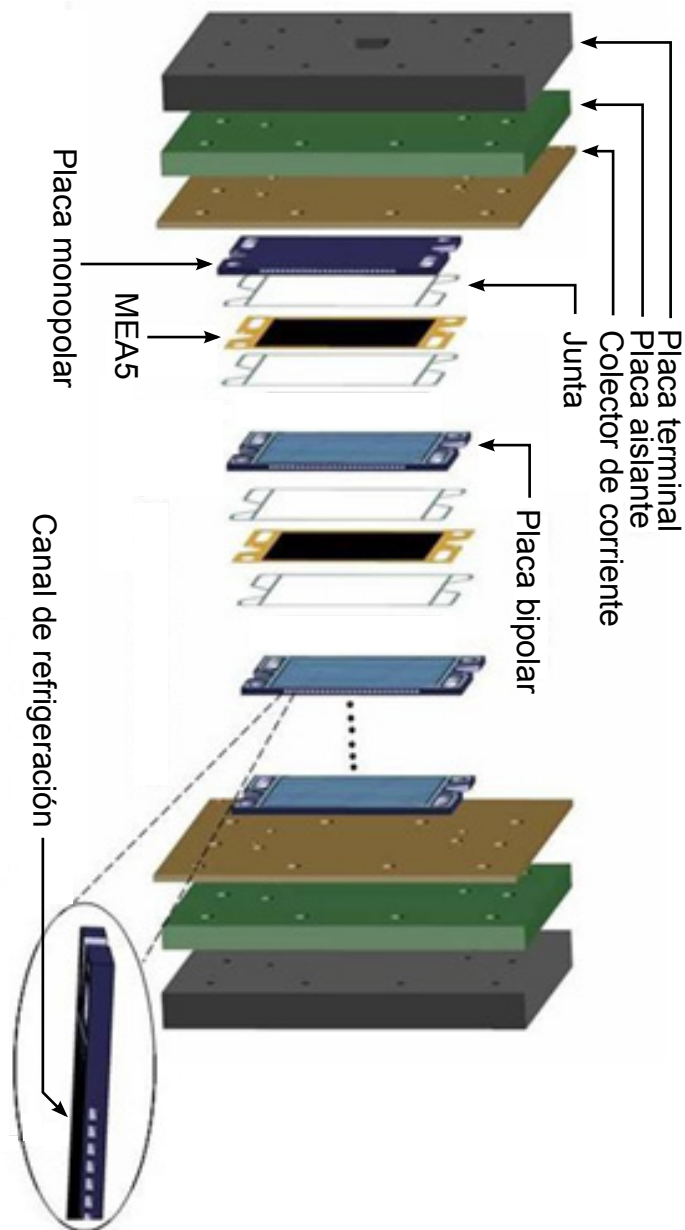
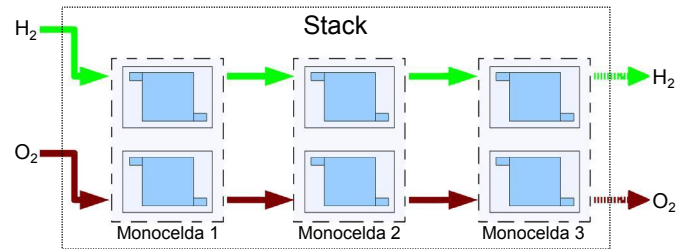


Figura 1.33: Despiece de un stack

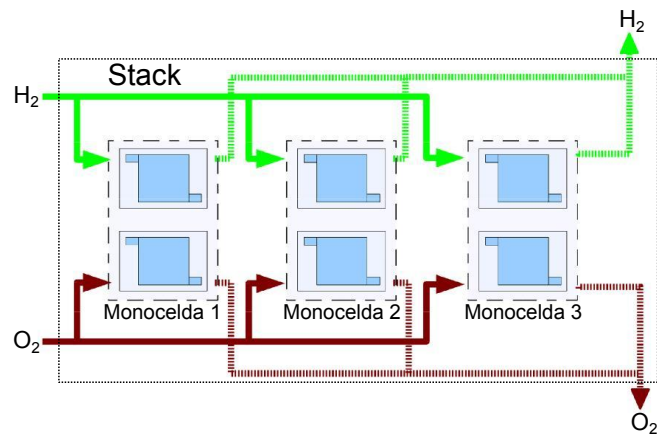
la resistencia eléctrica de contacto entre las diferentes capas que componen el stack. Esto se suele conseguir en general con una configuración en sándwich sujeta por un sistema de pernos guía y tuercas de apriete [106]. Tanto una fuerza de apriete excesiva como una fuerza de apriete insuficiente son perjudiciales para el funcionamiento del stack. Por un lado, si la fuerza de apriete es insuficiente, no se conseguirá la hermeticidad del sistema, con las consiguientes fugas de gases al exterior; y las resistencias de contacto serán muy elevadas. Por otro lado, una fuerza de apriete excesiva causa una deformación de las diferentes placas que componen el sistema. Esta deformación provoca un descenso de la porosidad efectiva de las capas de difusión, lo que se traduce en un aumento de las pérdidas por transporte de materia en el stack [107]. La fuerza de apriete necesaria depende de los materiales y el diseño de cada uno de los diferentes elementos del stack [40].

El comportamiento de las monoceldas individuales es muy dependiente del flujo de gases reactantes que llega a cada una de ellas. En consecuencia, la configuración del flujo de gases en el interior del stack es de vital importancia para su correcto funcionamiento [35]. Existen dos tipos básicos de configuraciones del flujo de gases: la configuración en serie y la configuración en paralelo. Estas configuraciones se pueden ver en la figura 1.34, adaptada del artículo de Scotti y sus colaboradores [108]. En la configuración en serie (figura 1.34a), los gases que salen de una monocelda se introducen en la monocelda siguiente. Por el contrario, en la configuración en paralelo (figura 1.34b), todas las monoceldas se alimentan directamente de la entrada de gases al stack, y todas las monoceldas tienen una salida común [36]. La ventaja de la configuración en serie es que consigue un mejor aprovechamiento de los gases reactantes. Sin embargo, tiene una gran desventaja: la configuración en serie genera una distribución de gases desigual entre las diferentes monoceldas, y esto provoca un comportamiento irregular del stack. Por este motivo, en la actualidad, la inmensa mayoría de los stacks se basan en configuraciones en paralelo [40]. Existen dos tipos de configuraciones de flujo de gases en paralelo, representadas en la figura 1.35, adaptada del trabajo de Kablou y sus colaboradores [109]. Estas configuraciones son la configuración en U y la configuración en Z. En la configuración en U (figura 1.35a), el gas de entrada circula en sentido contrario al gas de salida; mientras que en la configuración en Z (figura 1.35b), el gas de entrada circula en el mismo sentido que el gas de salida.

Al construir un stack hay que seleccionar una configuración para realizar la interconexión eléctrica de las diferentes monoceldas que componen el stack. Los tipos principales de interconexiones entre monoceldas vienen recogidos en la figura 1.36, extraída del proyecto final de carrera de Mayandía [59]. La interconexión más comúnmente empleada es la interconexión vertical (figura 1.36a), también conocida como interconexión mediante placas bipolares. En este tipo de interconexión, una sola placa bipolar está en contacto con el ánodo de una monocelda y el cátodo de la monocelda vecina; consiguiendo de esta manera que ambas monoceldas queden conectadas eléctricamente en serie. La gran ventaja de este tipo de interconexión es que genera pérdidas eléctricas muy inferiores a las pérdidas generadas por los otros tipos de interconexiones [110]. Al emplear una única placa bipolar como placa extrema de dos monoceldas, ésta debe tener doble canalización:

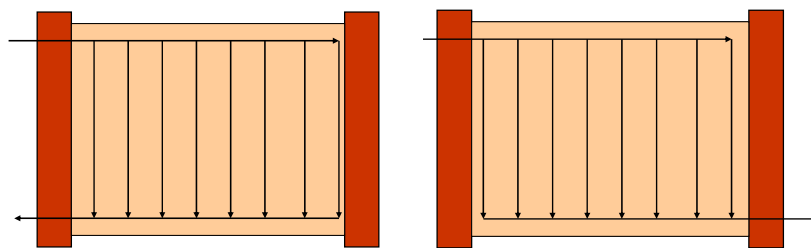


(a) Configuración en serie

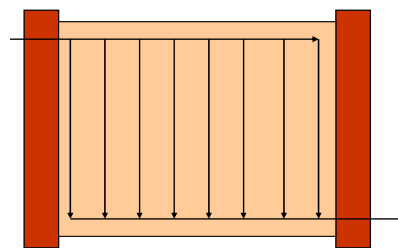


(b) Configuración en paralelo

Figura 1.34: Configuraciones del flujo de gases



(a) Configuración en U



(b) Configuración en Z

Figura 1.35: Configuraciones de flujo paralelo

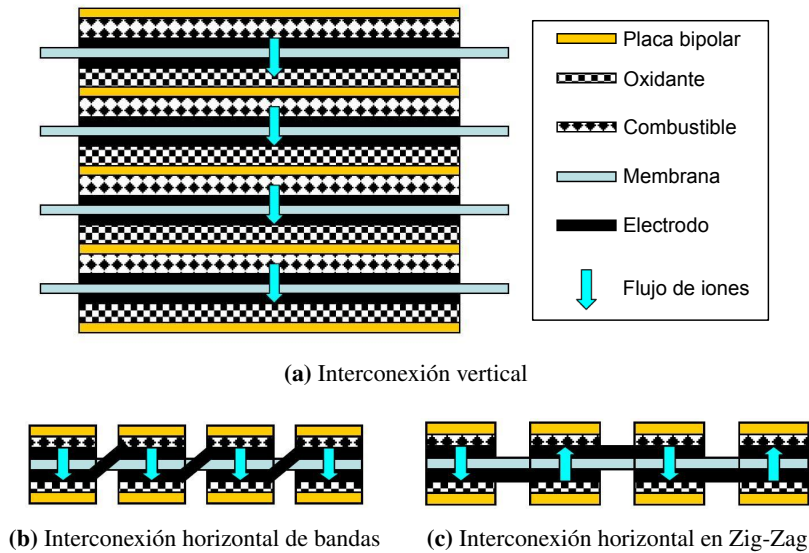


Figura 1.36: Tipos de interconexión entre monoceldas

debe tener canales de distribución mecanizados en ambas caras. Esto dificulta el proceso de producción de este tipo de stacks. Los métodos de fabricación de placas bipolares son complejos, y suelen estar protegidos mediante patentes [54]. Un sistema alternativo a la interconexión vertical es la interconexión horizontal o lateral. Mientras que la interconexión vertical es más adecuada para sistemas de gran potencia, la interconexión horizontal es más apropiada para aplicaciones portátiles (v.g. teléfonos móviles y portátiles). Se distinguen dos tipos principales de interconexión horizontal: la interconexión horizontal de bandas y la interconexión horizontal en Zig-Zag. Por un lado, en la interconexión horizontal de bandas (figura 1.36b), el cátodo de una monocelda se conecta eléctricamente al ánodo de la vecina, rodeando o atravesando el electrolito [59]. La gran ventaja de este tipo de interconexión es que el stack ocupa un espacio menor que el que ocuparía con una interconexión vertical. El problema de la interconexión de bandas es que requiere conductores más largos para realizar las conducciones eléctricas entre electrodos, lo que genera mayores pérdidas resistivas en el sistema. Además, en el caso de realizar la conexión a través de la propia membrana polimérica, es común que se produzcan enormes fugas de gases y problemas de integridad estructural [111]. Para minimizar los problemas de la interconexión de bandas, se ha desarrollado la interconexión horizontal en Zig-Zag (figura 1.36c). En este tipo de interconexión la orientación de las monoceldas se invierte de forma alterna. De esta manera se puede conectar el ánodo de una con el cátodo de su vecina sin tener que atravesar la membrana polimérica [59].

Los dos parámetros de diseño principales de un stack de monoceldas de combustible son el número de monoceldas y el área activa de dichas monoceldas. En general, el número

de monoceldas se determina a partir del voltaje requerido para la aplicación en cuestión; mientras que el área activa necesaria se determina a partir de la corriente requerida [40]. Ambos parámetros tienen límites físicos y tecnológicos. Así por ejemplo, un stack con un gran número de monoceldas de pequeña área activa presentará grandes problemas de ensamblaje (i.e. alineamiento); mientras que un stack de pocas monoceldas de gran área activa genera elevadas corrientes a baja tensión, lo que aumenta las pérdidas resistivas en los cables de conexión [35]. En el caso del número de monoceldas, el número máximo está limitado por las fuerzas de compresión y la rigidez estructural que se pueden conseguir, así como por la caída de presión de los gases causada por grandes longitudes de conducto [112]. En el caso del área activa, áreas muy grandes dificultan la distribución uniforme de los gases sobre las capas activas de catalizador, la humidificación adecuada de las superficies, y la generación de un perfil uniforme de temperaturas. Por el contrario, áreas muy pequeñas llevan a problemas de ensamblaje [112]. En la actualidad se han conseguido fabricar con éxito stacks de hasta 300 monoceldas con áreas activas de hasta 1000 cm²; aunque el rango típico de áreas activas de los stacks actuales es de 50 cm² a 600 cm² [113].

Referencias

- [1] *BP Statistical Review of World Energy, June 2014*. Inf. téc. British Petroleum, 2014, www.bp.com/statisticalreview.
- [2] P. Isbell. “Dragones que escupen fuego: Asia y el desafío de seguridad energética”. *Anuario Asia-Pacífico, Real Instituto Elcano* (2006), págs. 311-325.
- [3] D. H. Meadows y col. *The Limits to Growth*. New York: Universe Books, 1972.
- [4] R. McGinnis y col. “The Limits to Growth: A Report for the Club of Rome’s Project on the Predicament of Mankind”. *Demography* 10.2 (1973), págs. 289-299.
- [5] D. Meadows, J. Randers y D. Meadows. *Limits to Growth: The 30-Year Update*. New York: Chelsea Green Publishing, 2004.
- [6] U. Bardi. *The Limits to Growth revisited*. New York: Springer Science & Business Media, 2011.
- [7] D. Chaumont. “Biotechnology of algal biomass production: a review of systems for outdoor mass culture”. *Journal of Applied Phycology* 5 (1993), págs. 593-604.
- [8] J. R. Benemann. “Hydrogen production by microalgae”. *Journal of Applied Phycology* 12 (2000), págs. 291-300.
- [9] J. I. Linares y B. Y. Moratilla. “El hidrógeno y la energía”. *Colección: avances de ingeniería. Análisis de situación y perspectivas de nuevas tecnologías energéticas*. Edita Asociación Nacional Ingenieros ICAI y Universidad Pontificia (2007).
- [10] European Commission. *Hydrogen Energy and Fuel Cells*. Inf. téc. EUR 20719 EN. 2003.

- [11] J. Bockris. "The origin of ideas on a hydrogen economy and its solution to the decay of the environment". *International Journal of Hydrogen Energy* 27.7 (2002), págs. 731-740.
- [12] U. Bossel. "Does a hydrogen economy make sense?" *Proceedings of the IEEE* 94.10 (2006), págs. 1826-1836.
- [13] R. Shinnar. "The hydrogen economy, fuel cells, and electric cars". *Technology in Society* 25.4 (2003), págs. 455-476.
- [14] W. McDowall y M. Eames. "Forecasts, scenarios, visions, backcasts and roadmaps to the hydrogen economy: A review of the hydrogen futures literature". *Energy Policy* 34.11 (2006), págs. 1236-1250.
- [15] M. Ball, M. Wietschel y O. Rentz. "Integration of a hydrogen economy into the German energy system: an optimising modelling approach". *International Journal of Hydrogen Energy* 32.10 (2007), págs. 1355-1368.
- [16] R. Bleischwitz y N. Bader. "Policies for the transition towards a hydrogen economy: the EU case". *Energy Policy* 38.10 (2010), págs. 5388-5398.
- [17] J. Verne. *L'Ile mystérieuse*. Paris: Bibliothèque d'éducation et de récréation, 1874.
- [18] A. Paets Van Troostwijk y J. R. Deiman. "Sur une manière de décomposer l'eau en air inflammable et en air vital". *Observations sur la Physique* 35 (1789), págs. 369-384.
- [19] M. Santarelli, P. Leone y col. *Advanced methods of solid oxide fuel cell modeling*. New York: Springer Science & Business Media, 2011.
- [20] C. F. Schönbein. "X. On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances". *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* 14.85 (1839), págs. 43-45.
- [21] U. Bossel. *The birth of the fuel cell, 1835-1845*. Oberrohrdorf: European Fuel Cell Forum, 2000.
- [22] W. R. Grove. "XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum". *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* 14.86 (1839), págs. 127-130.
- [23] W. R. Grove. "LXXII. On a gaseous voltaic battery". *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* 21.140 (1842), págs. 417-420.
- [24] C. L. Ludwig Mond. "A New Form of Gas Battery". *Proceedings of the Royal Society of London* 46 (1889), págs. 296-304.
- [25] W. W. Jacques. "Electricity direct from coal". *Harpers New Monthly Magazine* 96 (1896), págs. 144-150.
- [26] W. Nernst. "Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen". *Zeitschrift für Elektrochemie* 6 (1899), págs. 41-43.
- [27] F. Bacon. "The development and practical application of fuel cells". *International Journal of Hydrogen Energy* 10 (1985), págs. 423-430.
- [28] F. Barbir. "PEM Fuel Cells". *Fuel Cell Technology* (2006), págs. 27-51.

- [29] B. F. Thomas. *Alkaline primary cells*. US Patent 2716670A. 1955.
- [30] H. Ihrig. “11th Annual earthmoving industry conference”. *SAE Paper No. S253* (1960).
- [31] M. M. Mench. *Fuel cell engines*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- [32] F. Bacon. “Fuel cells, past, present and future”. *Electrochimica Acta* 14.7 (1969), págs. 569-585.
- [33] R. Martin. *Electrochemical energy storage for an orbiting space station*. Inf. téc. NASA-CR-165436. NASA, 1981.
- [34] R. Martin. *Lightweight fuel cell powerplant components program*. Inf. téc. NASA-CR-161412. NASA, 1980.
- [35] G. Hoogers. *Fuel Cell Technology Handbook*. Handbook Series for Mechanical Engineering. Boca Ratón: CRC Press, 2002.
- [36] L. J. Blomen y M. N. Mugerwa. *Fuel cell systems*. New York: Springer Science & Business Media, 2013.
- [37] H. A. Wagner. “Space-shuttle fuel cell”. *Handbook of Fuel Cells* (2010).
- [38] P. R. Resnick. “A short history of Nafion[®]”. *L'Actualité Chimique* 301.2 (2006), págs. 144-147.
- [39] M. Warshay y col. “The NASA fuel cell upgrade program for the space shuttle orbiter”. *Energy Conversion Engineering Conference (IECEC-97)*. Vol. 1. 1997, págs. 228-231.
- [40] F. Barbir. *PEM Fuel Cells*. San Diego: Academic Press, 2005.
- [41] K. A. Adamson. *The fuel cell and hydrogen annual review 2015*. Inf. téc. 4th Energy Wave, 2015.
- [42] P. Kotler y G. Armstrong. *Fundamentos de Marketing*. Boca Ratón: Prentice Hall, 2008.
- [43] *Clean Energy Patent Growth Index 2015*. Inf. téc. Heslin Rothenberg Farley & Mesiti P.C., 2015.
- [44] S. Curtin y J. Gangi. *Fuel cell technologies market report 2014*. Inf. téc. US Department of Energy, 2014.
- [45] *Hydrogen Filling Stations Worldwide*. h2stations.org. 2016. URL: <http://www.netinform.net/H2/H2Stations>.
- [46] J. F. Hake, J. Linssen y M. Walbeck. “Prospects for hydrogen in the German energy system”. *Energy Policy* 34.11 (2006), págs. 1271-1283.
- [47] S. Dunn. “Hydrogen futures: toward a sustainable energy system”. *International Journal of Hydrogen Energy* 27.3 (2002), págs. 235-264.
- [48] B. E. Logan. *Microbial fuel cells*. New York: John Wiley & Sons, 2008.
- [49] A. E. Franks y K. P. Nevin. “Microbial fuel cells, a current review”. *Energies* 3.5 (2010), págs. 899-919.

- [50] D. J. Lee, J. S. Chang y J. Y. Lai. "Microalgae-microbial fuel cell: A mini review". *Bioresource Technology* 198 (2015), págs. 891-895.
- [51] S. Mekhilef, R. Saidur y A. Safari. "Comparative study of different fuel cell technologies". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16.1 (2012), págs. 981-989.
- [52] A. Kirubakaran, S. Jain y R. Nema. "A review on fuel cell technologies and power electronic interface". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13.9 (2009), págs. 2430-2440.
- [53] J. Zhang. *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*. London: Springer Science & Business Media, 2008.
- [54] H. Tawfik, Y. Hung y D. Mahajan. "Metal bipolar plates for PEM fuel cell – a review". *Journal of Power Sources* 163.2 (2007), págs. 755-767.
- [55] A. Hermann, T. Chaudhuri y P. Spagnol. "Bipolar plates for PEM fuel cells: a review". *International Journal of Hydrogen Energy* 30.12 (2005), págs. 1297-1302.
- [56] E. Middelmann y col. "Bipolar plates for PEM fuel cells". *Journal of Power Sources* 118.1 (2003), págs. 44-46.
- [57] X. Li e I. Sabir. "Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs". *International Journal of Hydrogen Energy* 30.4 (2005), págs. 359-371.
- [58] V. Mehta y J. S. Cooper. "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing". *Journal of Power Sources* 114.1 (2003), págs. 32-53.
- [59] A. Mayandía Aguirre. "Descripción y Modelado de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico". Proyecto Fin de Carrera. Universidad Carlos III de Madrid, 2009.
- [60] S. Thomas y M. Zalowitz. *Fuel cells – green power*. Inf. téc. LA-UR-99-3231. Los Alamos National Laboratory, 1999.
- [61] S. Litster y G. McLean. "PEM fuel cell electrodes". *Journal of Power Sources* 130.1 (2004), págs. 61-76.
- [62] S. Park, J. W. Lee y B. N. Popov. "A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: materials and designs". *International Journal of Hydrogen Energy* 37.7 (2012), págs. 5850-5865.
- [63] L. Cindrella y col. "Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells – A review". *Journal of Power Sources* 194.1 (2009), págs. 146-160.
- [64] V. Paganin, E. Ticianelli y E. Gonzalez. "Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells". *Journal of Applied Electrochemistry* 26.3 (1996), págs. 297-304.
- [65] M. S. Wilson. *Membrane catalyst layer for fuel cells*. US Patent 5234777. 1993.
- [66] M. S. Wilson y S. Gottesfeld. "High Performance Catalyzed Membranes of Ultra-low Pt Loadings for Polymer Electrolyte Fuel Cells". *Journal of the Electrochemical Society* 139.2 (1992), págs. L28-L30.

- [67] M. S. Wilson y S. Gottesfeld. "Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes". *Journal of Applied Electrochemistry* 22.1 (1992), págs. 1-7.
- [68] X. Cheng y col. "Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells". *Journal of Power Sources* 79.1 (1999), págs. 75-81.
- [69] Y. G. Chun y col. "Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell with thin film catalyst electrodes". *Journal of Power Sources* 71.1 (1998), págs. 174-178.
- [70] M. A. Hickner y col. "Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs)". *Chemical Reviews* 104.10 (2004), págs. 4587-4612.
- [71] V. D. Z. Bermudez y col. "Proton-vacancy conducting polymers based on polyethylene oxide and sulfamide-type salts". *Electrochimica Acta* 37.9 (1992), págs. 1603-1609.
- [72] K. D. Kreuer. "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells". *Journal of Membrane Science* 185.1 (2001), págs. 29-39.
- [73] F. N. Büchi y col. "Study of radiation-grafted FEP-G-polystyrene membranes as polymer electrolytes in fuel cells". *Electrochimica Acta* 40.3 (1995), págs. 345-353.
- [74] F. M. Vichi, M. I. Tejedor-Tejedor y M. A. Anderson. "Proton conductivity in tungsten and antimony-modified titania ceramics prepared by the sol-gel method". *Solid State Ionics* 176.9 (2005), págs. 973-978.
- [75] M. Nogami y col. "A Sol-Gel-Derived Glass as a Fuel Cell Electrolyte". *Advanced Materials* 12.18 (2000), págs. 1370-1372.
- [76] L. Klein y col. "Methods for modifying proton exchange membranes using the sol-gel process". *Polymer* 46.12 (2005), págs. 4504-4509.
- [77] C. Heitner-Wirguin. "Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications". *Journal of Membrane Science* 120.1 (1996), págs. 1-33.
- [78] Y. Kawano y col. "Stress-strain curves of Nafion membranes in acid and salt forms". *Polímeros* 12.2 (2002), págs. 96-101.
- [79] A. L. Rollet, O. Diat y G. Gebel. "A new insight into Nafion structure". *The Journal of Physical Chemistry B* 106.12 (2002), págs. 3033-3036.
- [80] A. Eisenberg. "Clustering of ions in organic polymers. A theoretical approach". *Macromolecules* 3.2 (1970), págs. 147-154.
- [81] H. Yeager y A. Steck. "Cation and water diffusion in Nafion ion exchange membranes: influence of polymer structure". *Journal of the Electrochemical Society* 128.9 (1981), págs. 1880-1884.
- [82] M. Eikerling, A. Kornyshev y U. Stimming. "Electrophysical properties of polymer electrolyte membranes: a random network model". *The Journal of Physical Chemistry B* 101.50 (1997), págs. 10807-10820.

- [83] G. Gebel y J. Lambard. "Small-angle scattering study of water-swollen perfluorinated ionomer membranes". *Macromolecules* 30.25 (1997), págs. 7914-7920.
- [84] G. Gebel. "Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution". *Polymer* 41.15 (2000), págs. 5829-5838.
- [85] S. K. Young, S. Trevino y N. C. Beck Tan. "Small-angle neutron scattering investigation of structural changes in nafion membranes induced by swelling with various solvents". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 40.4 (2002), págs. 387-400.
- [86] W. E. Ayrton y J. Perry. "Ice as an electrolyte". *Proceedings of the Physical Society of London* 2.1 (1875), págs. 171-182.
- [87] N. Bjerrum. "Structure and properties of ice". *Science* 115.2989 (1952), págs. 385-390.
- [88] K. D. Kreuer y col. "Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology". *Chemical Reviews* 104.10 (2004), págs. 4637-4678.
- [89] H. Gao y K. Lian. "Proton-conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review". *RSC Advances* 4 (2014), págs. 33091-33113.
- [90] T. Ueki y M. Watanabe. "Macromolecules in ionic liquids: progress, challenges, and opportunities". *Macromolecules* 41.11 (2008), págs. 3739-3749.
- [91] C. J. T. de Grotthuss. "Sur la Décomposition de l'eau et des Corps Qu'elle Tient en Dissolution à l'aide de l'électricité". *Annales de Chimie* LVIII (1806), págs. 54-73.
- [92] K. D. Kreuer. "Proton conductivity: materials and applications". *Chemistry of Materials* 8.3 (1996), págs. 610-641.
- [93] B. R. Breslau e I. F. Miller. "A hydrodynamic model for electroosmosis". *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 10.4 (1971), págs. 554-565.
- [94] R. Zeis. "Materials and characterization techniques for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells". *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6.1 (2015), págs. 68-83.
- [95] S. J. Paddison y R. Paul. "The nature of proton transport in fully hydrated Nafion®". *Physical Chemistry Chemical Physics* 4.7 (2002), págs. 1158-1163.
- [96] P. Choi, N. H. Jalani y R. Datta. "Thermodynamics and proton transport in Nafion II. Proton diffusion mechanisms and conductivity". *Journal of the Electrochemical Society* 152.3 (2005), E123-E130.
- [97] S. Paddison. "Proton conduction mechanisms at low degrees of hydration in sulfonic acid-based polymer electrolyte membranes". *Annual Review of Materials Research* 33.1 (2003), págs. 289-319.
- [98] S. Paddison. "The modeling of molecular structure and ion transport in sulfonic acid based ionomer membranes". *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 4.4 (2001), págs. 197-208.

- [99] M. Eikerling y col. “Mechanisms of proton conductance in polymer electrolyte membranes”. *The Journal of Physical Chemistry B* 105.17 (2001), págs. 3646-3662.
- [100] S. M. J. Zaidi y T. Matsuura. *Polymer Membranes for Fuel Cells*. New York: Springer, 2009.
- [101] K. A. Mauritz y R. B. Moore. “State of understanding of Nafion”. *Chemical Reviews* 104.10 (2004), págs. 4535-4586.
- [102] J. Tan y col. “Degradation of elastomeric gasket materials in PEM fuel cells”. *Materials Science and Engineering: A* 445 (2007), págs. 669-675.
- [103] M. Adachi y K. Kaneko. *New Series of Fuel Cell Sealing Compounds*. Inf. téc. 60. Three Bond, 2003.
- [104] S. Srinivasan. *Fuel cells: from fundamentals to applications*. New York: Springer Science & Business media, 2006.
- [105] C. Spiegel. *Designing and building fuel cells*. New York: McGraw-Hill, 2007.
- [106] C. Y. Wen, Y. S. Lin y C. H. Lu. “Experimental study of clamping effects on the performances of a single proton exchange membrane fuel cell and a 10-cell stack”. *Journal of Power Sources* 192.2 (2009), págs. 475-485.
- [107] L. Xianguo. *Principles of fuel cells*. New York: Taylor & Francis, 2006.
- [108] G. Scotti y col. “Simple Stacking Methods for Silicon Micro Fuel Cells”. *Micro-machines* 5.3 (2014), págs. 558-569.
- [109] Y. Kablou, C. A. Cruickshank y E. Matida. “Experimental Analysis of a Small-Scale Flowing Electrolyte–Direct Methanol Fuel Cell Stack”. *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 12.4 (2015), págs. 41007-41014.
- [110] Y. Wang y col. “A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research”. *Applied Energy* 88.4 (2011), págs. 981-1007.
- [111] R. O’hayre y col. *Fuel cell fundamentals*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016.
- [112] J. Larminie, A. Dicks y M. S. McDonald. *Fuel cell systems explained*. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.
- [113] W. Vielstich, H. Yokokawa y H. A. Gasteiger. *Handbook of fuel cells: fundamentals technology and applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 2009.

“It is good to have an end to journey toward; but it is the journey that matters in the end.”

Ursula K. Le Guin

Capítulo 2

Objetivos, estructura y convenciones

2.1 Objetivos

El objetivo fundamental de la presente Tesis Doctoral es elaborar un modelo semiempírico de una monocelda individual de un stack comercial de tipo PEM de 300 W, y estudiar el efecto de las condiciones de operación sobre sus parámetros. El modelo propuesto se compone tanto de un modelo estacionario, como de uno dinámico. Ambos siendo modelos semiempíricos: modelos con sentido físico, cuyos parámetros se determinaron empíricamente mediante su ajuste a datos experimentales (curvas de polarización, en el caso del modelo estacionario; y espectros de impedancias electroquímicas, en el caso del modelo dinámico). Este objetivo principal se ha alcanzado mediante la consecución de una serie de hitos parciales:

- *Elaboración de un modelo estacionario.* Este modelo se compone de un modelo de circuito abierto y de un modelo electroquímico estacionario.
- *Desarrollo de métodos de validación de espectros de impedancias electroquímicas y optimización del método de medida.* Para elaborar el modelo dinámico se empleó

la técnica de espectroscopia de impedancias electroquímicas. Antes de emplear dicha técnica, se desarrollaron métodos de validación de los espectros de impedancias electroquímicas obtenidos experimentalmente; y se optimizó el método de medida. Este objetivo parcial es vital para maximizar la calidad de los espectros obtenidos, minimizando de esta manera los errores en el modelo dinámico causados por incertidumbres experimentales.

- *Elaboración de un modelo dinámico.* Dicho modelo corresponde con un circuito eléctrico equivalente con sentido mecanístico, dotado de un modelo empírico para representar la evolución de los parámetros del circuito equivalente con el punto de operación (i.e. corriente de operación).
- *Estudio estadístico del efecto de las condiciones de operación sobre los parámetros del modelo.* Se realizó un estudio estadístico para determinar el efecto de las condiciones de operación (temperatura de operación y humedad de los gases de entrada) sobre cada uno de los parámetros del modelo construido.

2.1.1 Utilidad y tipo de modelo

Un modelo corresponde con una representación simplificada de un sistema: Metafóricamente hablando, se puede decir que un modelo es un retrato del sistema [1]. Siguiendo con esta metáfora, un buen modelo es una caricatura del sistema: debe ser reconocible, evitando los rasgos superfluos e identificando los rasgos relevantes. La relevancia y la superfluidad vienen determinados por la finalidad del modelo: no se debe buscar el modelo perfecto, sino el modelo que sirve para el fin para el que se construye. La siguiente anécdota sobre la carrera espacial, aunque falsa como explica Ciara Curtin en su artículo [2], es muy ilustrativa:

“En los albores de los vuelos espaciales tripulados, la NASA descubrió rápidamente que los bolígrafos no funcionaban en gravedad cero. Para solucionar este problema, la NASA dedicó una década y 12 billones de dólares para desarrollar un bolígrafo que funciona en gravedad cero, al revés, bajo el agua, y casi sobre cualquier superficie (incluyendo cristal), a temperaturas que van desde temperaturas por debajo de los 0 °C a temperaturas superiores a los 300 °C. Los rusos utilizaron un lápiz.”

El modelo construido en esta Tesis Doctoral nació con la misión de emplearse para el diagnóstico y el control de la pila de combustible comercial estudiada. De hecho, en un principio, esta Tesis era más amplia y englobaba no sólo el modelado de la pila de combustible comercial, sino también su control. Por una parte, un modelo destinado a emplearse para la diagnosis y el control debe ser un modelo suficientemente sencillo para requerir un coste de computación suficientemente bajo [3]: un modelo, por muy detallado

y preciso que sea, no tiene ninguna utilidad para la diagnosis y el control si requiere un tiempo de computación mayor que el tiempo característico del sistema de diagnóstico y control. Así por ejemplo, un modelo que requiere 3 días de computación no tiene ninguna utilidad para la diagnosis online en tiempo real de una pila de combustible montada en un vehículo; puesto que cuando se obtengan los resultados del modelo (¡3 días después!), el estado del sistema habrá cambiado, y los resultados serán inútiles. Por otra parte, es recomendable (aunque no necesario) que un modelo destinado a la diagnosis y el control tenga un sentido fenomenológico real [4]. Si los parámetros del modelo tienen sentido físico claramente definido, entonces es más fácil identificar las posibles causas que pueden provocar la variación de cada uno de los parámetros del modelo.

Existen muchas clasificaciones de modelos. La principal siendo en función de su fundamentación [5]. En base a este criterio, existen principalmente dos tipos de modelos: los modelos teóricos y los modelos empíricos [6]. Por una parte, los modelos teóricos se basan en las leyes físicas que rigen los procesos modelados [7]. Este tipo de modelos tienen una gran limitación: requieren conocer parámetros que no son fácilmente obtenibles, como por ejemplo los coeficientes de transferencia de carga y materia [8]. Por otra parte, los modelos empíricos son modelos matemáticos de caja negra que modelan el comportamiento experimental del sistema, sin tener en cuenta los procesos físicos reales que ocurren en dicho sistema [9]. El gran inconveniente de este tipo de modelos es que sólo ofrecen buenos resultados para los datos experimentales empleados para obtener el modelo, y rara vez permiten realizar extrapolaciones a otras condiciones [10]. Existen modelos híbridos, conocidos como modelos semiempíricos, que combinan la metodología fenomenológica con la empírica [11]. Como los modelos teóricos, los modelos semiempíricos se basan en los procesos físicos reales que ocurren en el sistema; pero a diferencia de los primeros, emplean datos experimentales para obtener los parámetros desconocidos. Este tipo de modelos añan las ventajas de los modelos teóricos (v.g. basado en los procesos reales que ocurren en el sistema), y las de los modelos empíricos (v.g. sencillez) [12]. Por las características deseables para un modelo destinado a emplearse para la diagnosis y el control, los modelos semiempíricos son, en general, los más adecuados para este tipo de modelos [13]. Por este motivo se seleccionó un modelo semiempírico para este trabajo.

Otra clasificación posible de los modelos es en base a la variación espacial considerada para los parámetros [14]. Se distinguen dos tipos de modelos en base a este criterio: los modelos de parámetro globalizado y los de parámetro distribuido. Por un lado, los modelos de parámetro globalizado consideran que las propiedades del sistema son homogéneas en todo el sistema. En otras palabras, consideran que no hay variación espacial de los parámetros dentro del sistema. Por otro lado, los modelos de parámetro distribuido sí que consideran una distribución espacial de los parámetros. Este tipo de modelos suele llevar a sistemas de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, que en general, requieren métodos numéricos por elementos finitos para su resolución [15]. Por este motivo, el tiempo de computación requerido por un modelo de parámetro distribuido suele ser demasiado grande para poderlo emplear para la diagnosis y el control [4]. Además, esta Tesis Doctoral se centra en el estudio de una pila de combustible comercial, por lo tanto,

en este caso es importante que el modelo no requiera datos que no se puedan determinar a partir de las especificaciones del fabricante o por ensayos no invasivos (v.g. curvas de polarización, espectroscopia de impedancias electroquímicas). Esto descarta el uso de un modelo de parámetro distribuido en este trabajo, puesto que no se pueden obtener datos experimentales de las distribuciones espaciales de las diferentes variables en el interior de la pila de combustible sin modificar esta última, lo que contravendría las “reglas del juego” definidas para esta Tesis Doctoral. Por estos motivos, se optó por un modelo de parámetro globalizado para este trabajo.

En definitiva, en esta Tesis Doctoral se decidió emplear un modelo semiempírico de parámetro globalizado. La selección y elaboración de los diferentes submodelos que componen el modelo propuesto en este trabajo, se hizo en base a esta estrategia de modelado.

2.1.2 ¿Porqué una monocelda individual de un stack?

Llegados a este punto, surge una última cuestión: ¿Por qué trabajar con una monocelda de un stack, en lugar de una monocelda aislada? Se ha comprobado experimentalmente que una monocelda individual de un stack no se comporta exactamente de la misma manera que la misma monocelda aislada [16]. Esto se debe a que las diferentes monoceldas de un stack generan inercias térmicas y de distribución de gases y agua en las demás monoceldas del stack [17]. Además, al estar eléctricamente conectadas, suele aparecer un acoplamiento electroquímico entre las diferentes monoceldas del stack [18]. Por estas razones, una monocelda individual tiene un comportamiento diferente en función de si está aislada o forma parte de un stack. Como se explicó en el apartado 1.8, la gran mayoría de aplicaciones prácticas de las pilas de combustible requieren del uso de stacks, y el empleo de monoceldas aisladas es muy raro. Por esta razón, se decidió trabajar en esta Tesis Doctoral con una monocelda individual de un stack, en lugar de con una monocelda aislada.

Sin embargo, esta elección tiene un precio: al emplear un stack en lugar de una monocelda aislada, las demás monoceldas del stack pueden imponer restricciones que no se tendrían si se hubiera elegido trabajar con una monocelda aislada. Así por ejemplo, durante la medida de la curva de polarización, no se puede obtener la curva completa de la monocelda estudiada porque otras monoceldas del stack dejan de funcionar antes, obligando a parar la medida. Lógicamente, este problema no se daría con una monocelda aislada. En este caso, se consideró que este precio era aceptable a cambio de conseguir estudiar el comportamiento de la monocelda en las condiciones reales (i.e. en un stack).

2.2 Estructura

Esta Tesis Doctoral se estructurará en dieciséis capítulos, agrupados en seis partes. La primera parte corresponde con la parte introductoria. Se divide en cuatro capítulos: el primero de ellos, corresponde con una introducción general a las pilas de combustible. El segundo de ellos presenta los objetivos de la Tesis, su estructura y las convenciones generales que se siguen en el resto de capítulos. En el tercer capítulo, se describe en detalle el sistema experimental estudiado en esta Tesis doctoral; mientras que en el cuarto capítulo, se presentan las experiencias previas que se realizaron para caracterizar los elementos auxiliares del sistema (v.g. sistema de humidificación). Estos ensayos preliminares permitieron obtener inputs necesarios para el modelo elaborado en esta Tesis Doctoral.

La segunda parte presenta la elaboración del modelo estacionario. Se divide en dos capítulos. En el primero de ellos se construye el modelo de circuito abierto de la monocelda estudiada; mientras que en el segundo de ellos, se elabora un modelo electroquímico estacionario para dicha monocelda.

La tercera parte presenta los métodos de validación de espectros y la optimización del procedimiento de medida. Se divide en 5 capítulos. El primero de ellos es una introducción general a la técnica de espectroscopia de impedancias electroquímicas. En el segundo y el tercero, se presentan los métodos de validación de espectros desarrollados en esta Tesis Doctoral: el método FFT para la evaluación de la linealidad, y el método KKT-Montecarlo para la validación cuantitativa de espectros. Finalmente, en el cuarto y el quinto capítulos, se describe la optimización del procedimiento de medida: en el cuarto, la optimización de los parámetros de medida; y en el quinto, la optimización de la amplitud de la perturbación.

La cuarta parte presenta la elaboración del modelo dinámico. Se divide en dos capítulos. En el primero de ellos se describe la selección del circuito eléctrico equivalente del sistema; y en el segundo de ellos, se presenta el modelo empírico construido para modelar el efecto de la corriente de operación sobre los parámetros del circuito equivalente.

La quinta parte, compuesta por un único capítulo, presenta los resultados del análisis estadístico del efecto de las condiciones de operación sobre cada uno de los parámetros de los modelos construidos en la segunda parte y la cuarta parte.

Finalmente, la sexta y última parte corresponde con la parte de conclusiones. Se divide en dos capítulos: el capítulo de conclusiones y el de trabajo futuro.

La figura 2.1 muestra cómo está estructurada la presente Tesis Doctoral. Cada color corresponde con una de las partes de la Tesis Doctoral.

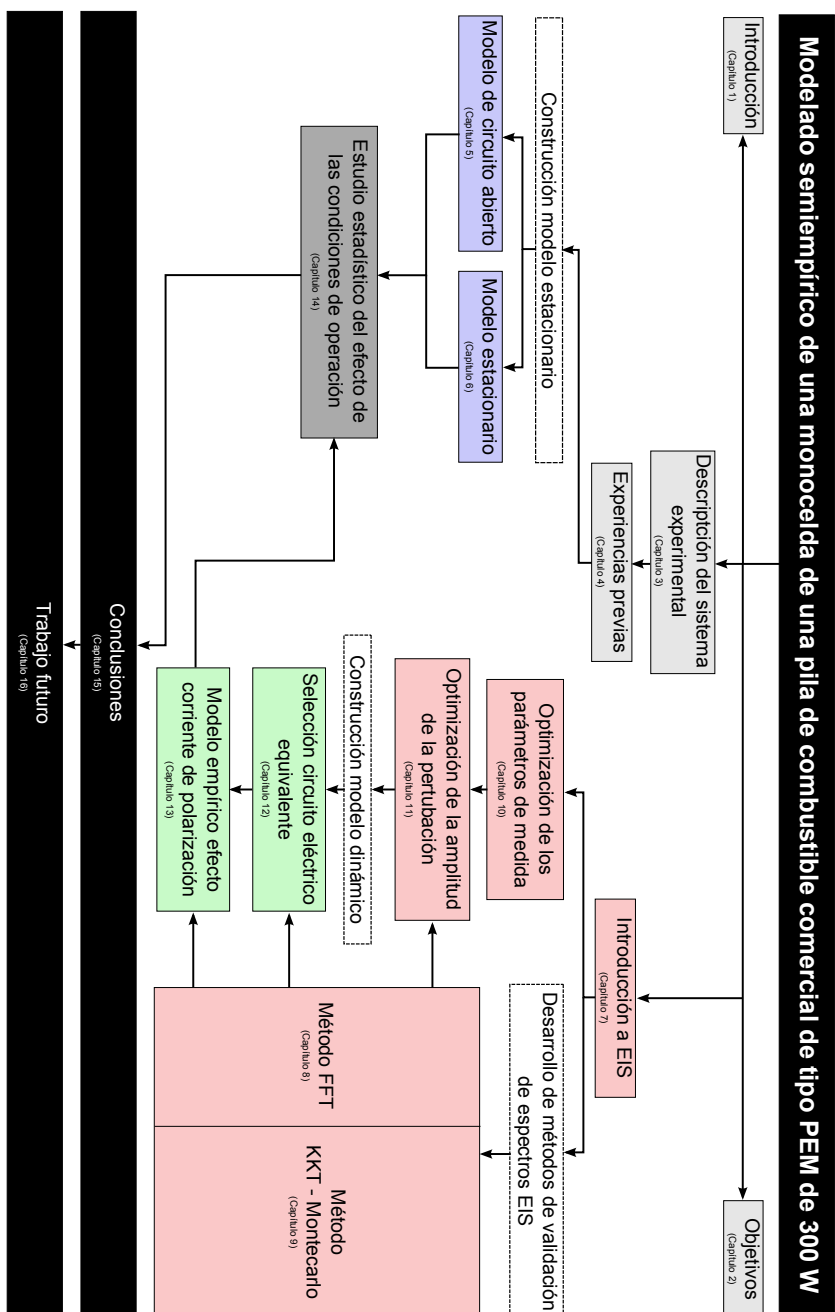


Figura 2.1: Diagrama de bloques de estructuración de la Tesis Doctoral

2.3 Convenciones

2.3.1 Vectores y matrices

En este trabajo, los vectores se denotarán por letras minúsculas con la flecha distintiva de vector; mientras que las matrices se denotarán por letras mayúsculas en negrita. Así por ejemplo, un vector genérico se denotará por \vec{a} , y una matriz genérica se denotará por \mathbf{A} . Los elementos de vectores y matrices, por tratarse de escalares, se denotarán mediante la letra asociada al vector o la matriz de origen sin símbolos distintivos, marcando la posición del elemento mediante un subíndice. En este trabajo se seguirá la convención de Matlab[®] para la numeración de subíndices de posición: el subíndice de posición del primer elemento será el 1. Así por ejemplo, el segundo elemento del vector \vec{a} , se denotará por a_2 ; y el elemento de la línea 2 y la columna 3 de la matriz \mathbf{A} , se denotará por $A_{2,3}$. Finalmente, en el presente trabajo, los vectores se consideran como vectores columna:

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}$$

2.3.2 Notación de resultados

La notación de resultados es un aspecto clave de la presentación de resultados científicos. En este trabajo, los resultados se presentarán mediante la notación magnitud – incertidumbre, dando explícitamente el nivel de confianza asociado a dicha incertidumbre. Esta notación no es más que una forma alternativa de dar el intervalo de confianza del valor real del resultado presentado.

En este trabajo, las incertidumbres se darán con dos cifras significativas; mientras que las magnitudes se darán con un número de cifras significativas consistente con el orden de magnitud de la incertidumbre asociada a dicha magnitud. Finalmente, el nivel de confianza se dará entre paréntesis, en forma de porcentaje con tres cifras significativas. Así por ejemplo, si el resultado de una medida de masa es de 120.842 g, y su incertidumbre expandida para un nivel de confianza del 95.4 % es de 7.55 g; entonces el resultado de la medida se presentará como:

$$(120.8 \pm 7.6) \text{ g } (95.4 \%)$$



Intervalo de confianza, nivel de confianza y nivel de significación

En inferencia estadística frecuentista, un intervalo de confianza es un tipo de estimador de un parámetro poblacional (v.g. el valor real de un determinado parámetro físico). Se trata de un intervalo construido con un cierto nivel de confianza a partir de datos muestrales. Dicho intervalo corresponde con un rango de valores que actúan como buenas estimaciones del parámetro poblacional desconocido. Sin embargo, el intervalo calculado a partir de una muestra particular no incluye necesariamente el valor real del parámetro. La frecuencia con la que el intervalo de confianza contiene el valor real del parámetro viene determinada por el nivel de confianza. Más específicamente, el sentido del nivel de confianza es: si se construyen intervalos de confianza a partir de muestras diferentes, la proporción de intervalos que contienen el verdadero valor del parámetro corresponde con el nivel de confianza. Así por ejemplo, cuando se construye un intervalo de confianza con un nivel de confianza del 99.0 %, se sabe que el 99.0 % de los intervalos de este tipo (construidos a partir de diferentes muestras) contendrán el valor real del parámetro desconocido. Nótese que una vez construido un intervalo de confianza a partir de una muestra en particular, dicho intervalo contendrá el valor real del parámetro, o no lo contendrá. El nivel de confianza es establecido por el analista, y no por los datos.

Existe una interpretación probabilística del concepto de nivel de confianza: un nivel de confianza del 99.0 % indica que la probabilidad de que un intervalo de confianza construido a partir de una muestra futura (aún no tomada) contenga el verdadero valor de parámetro poblacional es del 99.0 %. Otra interpretación sería que el intervalo de confianza construido para un nivel de confianza dado corresponde con el conjunto de valores del parámetro para los que la diferencia entre el valor real del parámetro y la estimación no es estadísticamente significativa al nivel de significación complementario al nivel de confianza considerado. El nivel de significación de una prueba estadística es un concepto estadístico asociado a un contraste de hipótesis. Corresponde con la probabilidad de rechazar la hipótesis nula cuando ésta es verdadera (falso positivo). Así por ejemplo, el intervalo de confianza construido para un nivel de confianza del 99.0 % corresponde con un conjunto de valores del parámetro poblacional para los que la diferencia con el valor real no es estadísticamente significativa con un nivel de significación del 1.0 %. Ambas interpretaciones se pueden generalizar diciendo que: si el valor real del parámetro poblacional se encuentra fuera del intervalo de confianza construido con un nivel de confianza del 99.0 % a partir de una muestra determinada, entonces se ha producido un evento que tenía una probabilidad del 1.0 % de ocurrir por puro azar.

Se evitará presentar resultados con cifras no significativas en la parte entera; para ello se empleará la notación científica en los casos en los que sea necesario. Así por ejemplo, si el resultado de una medida de presión es de 20416 Pa, y su incertidumbre expandida

para un nivel de confianza del 95.4 % es de 1583 Pa; entonces el resultado de la medida se presentará como:

$$(2.04 \pm 0.15) \times 10^4 \text{ Pa (95.4 \%)}$$

Por motivos de síntesis, los cálculos detallados de incertidumbres no se presentarán de forma explícita en este trabajo. Además, aquellos resultados con incertidumbre desconocida o despreciable, se presentarán dando únicamente su magnitud.

2.3.3 Nivel de confianza

Los análisis estadísticos requieren la selección de un nivel de confianza con el que trabajar. En general, el nivel de confianza que se emplea en aplicaciones científicas e ingenieriles va desde el 80.0 % hasta valores mayores al 99.9 % [19]. La selección del nivel de confianza depende mucho del campo al que pertenece el estudio; pero, en la mayoría de los casos, el nivel de confianza con el que se trabaja es del 95.0 % [20], como se desprende del dicho del refranero estadístico recogido por Deborah J. Rumsey en su libro [21]:

“¿Por qué los estadísticos adoran su trabajo? Porque sólo tienen que acertar el 95.0 % de las veces.”

En esta Tesis, se trabajará con un nivel de confianza del 95.0 %; salvo en algunos análisis basados en la distribución normal, en los que se trabajará con un nivel de confianza de 2σ , que corresponde con un nivel de confianza del 95.4 %.



Errores de interpretación del nivel de confianza

Es común encontrar interpretaciones erróneas del concepto de nivel de confianza. Así por ejemplo, muchas veces se considera que el nivel de confianza da la probabilidad de que un intervalo de confianza ya construido contenga el valor real del parámetro poblacional. Sin embargo, esta interpretación es completamente errónea puesto que una vez el intervalo de confianza ya ha sido construido, el valor real desconocido pertenece a él o no (ya no es una cuestión de probabilidad).

Existen otras interpretaciones erróneas del nivel de confianza. Así por ejemplo, en ocasiones se considera que el nivel de confianza corresponde con la fracción de los datos muestrales englobados por el intervalo de confianza. En otras ocasiones, se considera que el nivel de confianza corresponde con la probabilidad de que la media muestral de una muestra aleatoria caiga dentro del intervalo de confianza. Ambas interpretaciones del concepto de nivel de confianza son erróneas.

Referencias

- [1] B. A. Ogunnaike. *Process dynamics, modeling, and control*. Oxford: Oxford University Press, 1994.
- [2] C. Curtin. “Fact or fiction? NASA spent millions to develop a pen that would write in space, whereas the Soviet Cosmonauts used a pencil”. *Scientific American Online* (2006).
- [3] A. Isidori. *Nonlinear control systems*. London: Springer Science & Business Media, 2013.
- [4] J. Zhang, J. Wu y H. Zhang. *PEM fuel cell testing and diagnosis*. Oxford: Elsevier, 2013.
- [5] W. L. Luyben. *Process modeling, simulation and control for chemical engineers*. New York: McGraw-Hill Higher Education, 1989.
- [6] H. W. Wu. “A review of recent development: Transport and performance modeling of PEM fuel cells”. *Applied Energy* 165 (2016), págs. 81-106.
- [7] J. C. Amphlett y col. “Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell. I. Mechanistic model development”. *Journal of the Electrochemical Society* 142.1 (1995), págs. 1-8.
- [8] C. Bao, M. Ouyang y B. Yi. “Modeling and optimization of the air system in polymer exchange membrane fuel cell systems”. *Journal of Power Sources* 156.2 (2006), págs. 232-243.
- [9] F. Barbir y T. Gomez. “Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells”. *International Journal of Hydrogen Energy* 22.10 (1997), págs. 1027-1037.
- [10] D. Candusso y col. “Characterisation and modelling of a 5 kW PEMFC for transportation applications”. *International Journal of Hydrogen Energy* 31.8 (2006), págs. 1019-1030.
- [11] V. Meidanshahi y G. Karimi. “Dynamic modeling, optimization and control of power density in a PEM fuel cell”. *Applied Energy* 93 (2012), págs. 98-105.
- [12] J. C. Amphlett y col. “Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell. II. Empirical model development”. *Journal of the Electrochemical Society* 142.1 (1995), págs. 9-15.
- [13] Z. Zheng y col. “A review on non-model based diagnosis methodologies for PEM fuel cell stacks and systems”. *International Journal of Hydrogen Energy* 38.21 (2013), págs. 8914-8926.
- [14] M. Oh y C. C. Pantelides. “A modelling and simulation language for combined lumped and distributed parameter systems”. *Computers & Chemical Engineering* 20.6 (1996), págs. 611-633.

- [15] A. K. Verma. *Process Modelling and Simulation in Chemical, Biochemical and Environmental Engineering*. Boca Ratón: CRC Press, 2014.
- [16] A. Bose y col. “Performance of individual cells in polymer electrolyte membrane fuel cell stack under-load cycling conditions”. *Journal of Power Sources* 243 (2013), págs. 964-972.
- [17] K. Okajima, T. Nasu y S. Choi. “Evaluation of 1 kW Class PEM Fuel Cell Stack under In-Situ Conditions Considering Individual Cells”. *Journal of Energy and Power Engineering* 8.9 (2014), págs. 1543-1551.
- [18] S. Chevalier y col. “Detection of Cells State-of-Health in PEM Fuel Cell Stack Using EIS Measurements Coupled with Multiphysics Modeling”. *Fuel Cells* 14.3 (2014), págs. 416-429.
- [19] J. L. Devore. *Probability and Statistics for Engineering and the Sciences*. Boston: Cengage Learning, 2015.
- [20] W. M. Mendenhall, T. L. Sincich y N. S. Boudreau. *Statistics for Engineering and the Sciences*. Boca Ratón: CRC Press, 2016.
- [21] D. J. Rumsey y D. Unger. *U Can: Statistics For Dummies*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2015.

“A theoretical physicist can spend his entire lifetime missing the intellectual challenge of experimental work, experiencing none of the thrills and dangers – the overhead crane with its ten-ton load, the flashing skull and crossbones and danger, radioactivity signs. A theorist’s only real hazard is stabbing himself with a pencil while attacking a bug that crawls out of his calculations.”

Leon M. Lederman

Capítulo 3

Descripción del sistema experimental

3.1 Introducción

El objetivo de esta Tesis Doctoral es obtener un modelo semiempírico de una monocelda de un stack comercial de tipo PEM. Para ello se emplearán diversas técnicas experimentales, como se irá describiendo en los diferentes capítulos que componen esta Tesis. A pesar de que la metodología experimental empleada en cada capítulo es diferente, casi todo el trabajo experimental realizado en el marco de esta Tesis gira alrededor de un mismo sistema experimental común. Por ello se decidió describir dicho sistema experimental en este capítulo de la parte introductoria; y posteriormente, se describirán con más detalles las diferentes técnicas y montajes experimentales en los capítulos correspondientes.

En la figura 3.1 se puede ver una fotografía del sistema experimental, y en la figura 3.2 se puede ver un esquema del mismo. En dicho esquema, las corrientes de materia se representan mediante líneas continuas con un código cromático (rojo para el hidrógeno; azul para el aire comprimido; y gris para el agua); mientras que las conexiones eléctricas se representan mediante líneas discontinuas.

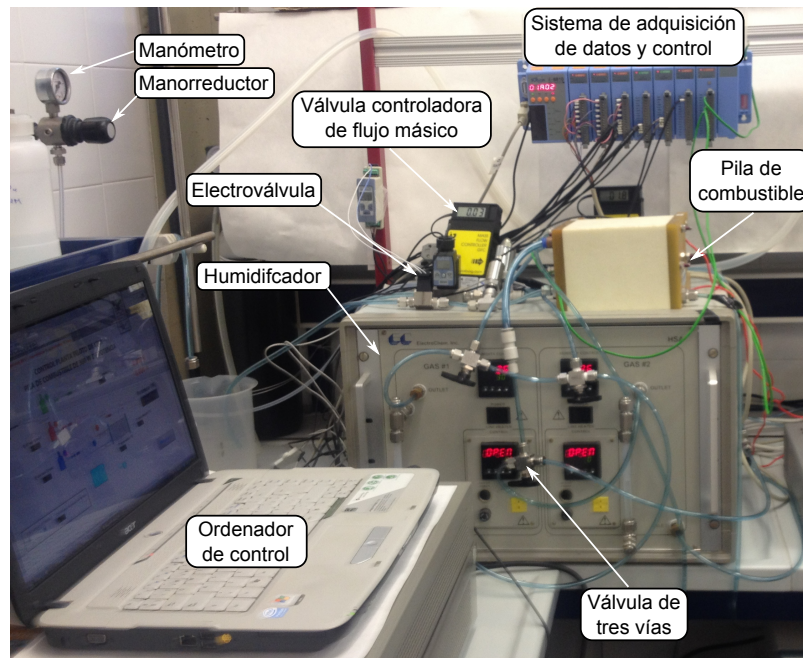


Figura 3.1: Fotografía del sistema experimental

El componente principal de este sistema experimental corresponde con el stack comercial cuyo comportamiento se quiere modelar. Además de la propia pila de combustible, el sistema experimental se compone de los sistemas auxiliares requeridos para el correcto funcionamiento y monitorización de esta última:

- Sistema de alimentación de gases;
- Sistema de humidificación de gases;
- Sistema de refrigeración;
- Sistema de adquisición de datos, monitorización y control.

Este sistema ya fue descrito en una Tesis anterior [1], y en sus publicaciones asociadas [2-4]. A continuación se describen en detalle los diferentes componentes del sistema experimental.

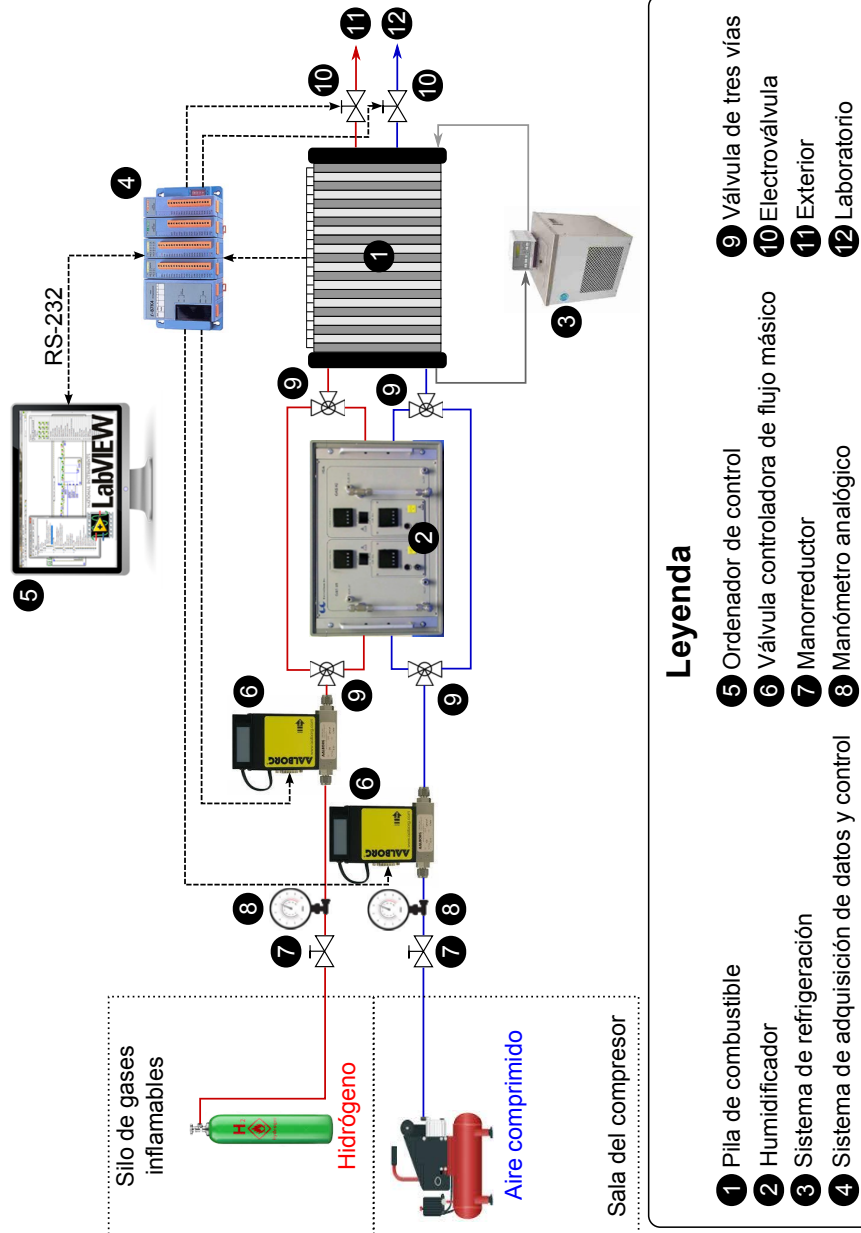


Figura 3.2: Esquema del sistema experimental

3.2 La pila de combustible

La pila de combustible estudiada en esta Tesis Doctoral es un stack comercial de tipo PEM de la marca Heliocentris®. Este stack se compone de 20 monoceldas individuales, con un área geométrica efectiva de 58 cm² y una potencia nominal de 300 W. La figura 3.3 muestra unas fotografías de la pila de combustible. Como se puede observar en la figura 3.3a, la pila de combustible está recubierta por láminas de poliestireno expandido, cuya misión es actuar de aislante térmico, minimizando las pérdidas de calor del stack.

Las monoceldas de esta pila de combustible están formadas por dos placas bipolares de grafito de 0.5 cm de espesor y una MEA5. A su vez, estas MEA5 están constituidas por una membrana de Nafion® 117; por dos capas activas de carbono Vulcan XC72® con nanopartículas de Pt ligado con Nafion®; y dos capas de difusión de tela carbonosa hidrofobizada con PTFE (10 % en peso). Estas MEAs son simétricas (la parte anódica es idéntica a la catódica), y tienen una carga de catalizador de 0.4 mg · cm⁻². La tabla 3.1 recoge los espesores de las diferentes capas de estas MEAs. Las juntas son juntas sólidas de caucho de etileno – propileno – dieno de 1 mm de espesor.

En esta pila de combustible, las placas bipolares están mecanizadas siguiendo un diseño en serpentín múltiple: se trata de una mejora del diseño en serpentín convencional, descrito en el apartado 1.7.1. En dicho diseño se tienen múltiples canales en serpentín. En este caso, los canales para el hidrógeno son canales dobles de 0.75 mm de anchura; y los canales para el aire son canales triples de 1.50 mm de anchura

El stack se refrigera mediante agua; por lo que, intercaladas entre las diferentes monoceldas individuales del stack, hay placas con canales para el agua de refrigeración. En este stack, los canales de refrigerante están mecanizados siguiendo un patrón en paralelo, con canales de 2 mm de anchura.

Como se puede observar en la figura 3.3b, el stack dispone de placas terminales y colectores de corriente: las placas terminales son de un polímero rígido aislante eléctrico; mientras que los colectores de corriente están fabricados en cobre. Este stack está ensamblado en configuración en sándwich, mediante cuatro pernos guía con doble tuerca de apriete. Tanto uno de los pernos guía, como las 20 monoceldas, se pueden distinguir claramente en la figura 3.3b.

Tabla 3.1: Espesores de las diferentes capas de las MEA5 del stack comercial

Capa	Espesor (μm)
Capa de difusión	500
Capa activa	7
Membrana	183

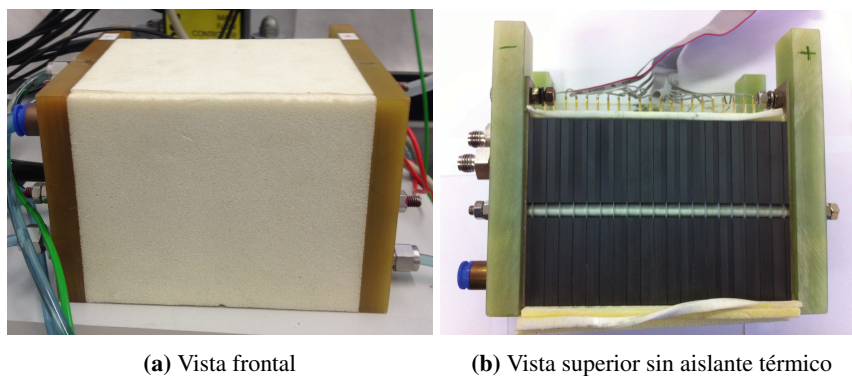


Figura 3.3: Fotografías de la pila de combustible

De un punto de vista eléctrico, las monoceldas de este stack están interconectadas mediante una interconexión vertical por placas bipolares; mientras que de un punto de vista del flujo de gases, están conectadas en configuración en paralelo en U. Finalmente, de un punto de vista del flujo de refrigerante, las monoceldas del stack están conectadas en serie.

La figura 3.4 muestra las conexiones de la pila de combustible. Por uno de los lados (figura 3.4a), tiene la entrada y la salida tanto de hidrógeno como de aire, y la salida de refrigerante. Mientras que por el otro lado (figura 3.4b), sólo tiene la entrada del refrigerante. Todas las conexiones se realizan mediante tubos flexibles de poliuretano. Tanto el tubo de entrada de refrigerante, como el de salida de refrigerante, llevan insertado un termopar, gracias al que se puede monitorizar tanto la temperatura del refrigerante que entra a la pila de combustible, como la temperatura del refrigerante que sale de la pila de combustible.

Cada una de las monoceldas dispone de sus propios pines de conexión eléctrica, gracias a los cuales se puede monitorizar el voltaje individual de cada una de las monoceldas. Estos pines se pueden ver en la figura 3.3b.

3.3 Sistema de alimentación de gases

Por una parte, el hidrógeno que se alimenta a la pila de combustible proviene de una bala de hidrógeno ultra puro (pureza >99.995 %) de 200 bar (a plena carga), que se encuentra en un silo de gases inflamables dotado con las medidas de seguridad pertinentes para este tipo de gases. Por otra parte, el aire comprimido proviene de un compresor, situado en una sala de compresores en el exterior del laboratorio. Dicho compresor suministra aire comprimido con un contenido en humedad casi al nivel de trazas. Tanto la bala de hidró-



(a) Lado izquierdo



(b) Lado derecho

Figura 3.4: Conexiones de entrada y salida

geno como el compresor, aportan una presión muy superior a la presión recomendada de alimentación de la pila de combustible. Para poder regular la presión de cada uno de los gases, se dispone de un manorreductor manual dotado de un manómetro analógico, en el punto de entrada al laboratorio de la línea de gas.

Las líneas de alimentación de hidrógeno y aire están dotadas de una válvula controladora de flujo másico cada una. Se trata de válvulas comerciales de la marca Aalborg®: la válvula de la línea del hidrógeno corresponde con el modelo GFC 17; mientras que la válvula de la línea del aire corresponde con el modelo GFC 37. Dichas válvulas se encuentran después del manorreductor correspondiente, y antes del humidificador. Estas válvulas permiten regular el caudal de cada uno de los gases: el controlador varía el grado de apertura de la válvula, modificando de esta manera las pérdidas de presión en el sistema, con el objetivo de que el caudal de gas sea igual al caudal de setpoint. Dicho caudal de setpoint se fija directamente desde el ordenador de control mediante el sistema de instrumentación y control que se describirá en el apartado 3.6. A pesar de que en realidad estas válvulas miden (y regulan) el caudal másico de gas; tanto su output (el caudal medido) como su input (el setpoint) vienen dados como caudales volumétricos en condiciones normales. La válvula de la línea del hidrógeno tiene un rango de trabajo de $0 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ a $10 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$; mientras que la válvula de la línea del aire comprimido tiene un rango de trabajo de $0 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ a $50 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$.



Caudal volumétrico en condiciones normales

El caudal volumétrico de un gas depende fuertemente de su temperatura y su presión. Por ello, al expresar un caudal volumétrico gaseoso es muy importante referirlo a unas condiciones de temperatura y presión determinadas. Es importante notar que un caudal volumétrico así expresado no es un caudal real, sino que sólo es una forma de expresar dicho caudal en unas condiciones de temperatura y presión de referencia. En general, se suele tomar como condiciones de referencia las condiciones normales: 273.15 K y 1.0 atm . Los caudales volumétricos gaseosos referidos a condiciones normales se dan en $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, donde la N denota que se trata de un volumen medido en condiciones normales.

Para convertir un caudal volumétrico referido a condiciones normales, a otras condiciones de trabajo se suele suponer comportamiento de gas perfecto. Bajo este supuesto, se puede aplicar la siguiente expresión:

$$Q_{CT} = \frac{P_{CN}}{P_{CT}} \cdot \frac{T_{CT}}{T_{CN}} \cdot Q_{CN}$$

Donde Q denota caudal volumétrico; P , presión; y T , temperatura. El subíndice CN se refiere a condiciones normales; mientras que el subíndice CT se refiere a unas condiciones de trabajo arbitrarias.

Finalmente, tanto a la salida del ánodo como a la salida del cátodo hay una electroválvula, controlada mediante el sistema de instrumentación y control que se describirá en el apartado 3.6. Se trata de electroválvulas de la marca Burkert[®]. Cada una de estas electroválvulas se compone de una válvula proporcional (modelo 2833) y de un controlador (modelo 8605).

3.4 Sistema de humidificación de gases

La humidificación es un factor clave para el correcto funcionamiento de la pila de combustible. En este sistema experimental, se emplea un sistema de humidificación externo para garantizar una correcta humidificación de la pila de combustible. La figura 3.5 muestra una fotografía de dicho sistema de humidificación. Se trata de un humidificador de burbujeo comercial HSA[®] de la empresa ElectroChem[®] Inc. Este modelo dispone de dos depósitos independientes de agua, uno por cada una de las corrientes gaseosas de alimentación: el gas seco se alimenta por la parte inferior del humidificador, y tras pasar por el depósito lleno de agua líquida, sale por la parte superior como gas húmedo. Estos depósitos deben recargarse manualmente con agua destilada, cada cierto tiempo. Cada uno de estos depósitos está provisto de una resistencia eléctrica, un termopar y un controlador de temperatura. Con este sistema de control sencillo se puede controlar la temperatura de humidificación de cada uno de los gases; y por ende, la humedad de los gases húmedos que abandonan el humidificador (para entrar en la pila de combustible). Por lo tanto, la humedad de los gases de alimentación de la pila de combustible se controla gracias a la modificación de la temperatura de humidificación del gas correspondiente. Dichas temperaturas de humidificación se fijan manualmente, mediante los displays frontales de cada uno de los controladores, que se pueden apreciar en la figura 3.5.

Como se puede observar en la figura 3.2, cada una de las líneas de gases cuenta con un juego de dos válvulas de tres vías. Dicho juego dispone de dos posiciones: en la primera de ellas, el gas *bypasea* el humidificador (posición de no humidificación), entrando directamente en la pila de combustible. En la segunda posición (posición de humidificación), el gas pasa por el humidificador antes de entrar a la pila de combustible. La permuta de posición se realiza mediante un cambio manual de las posiciones de las dos válvulas del juego correspondiente.

Este modelo comercial de humidificador externo también tiene la opción de calentar ligeramente los gases de salida del humidificador mediante tubos encamisados con una resistencia eléctrica. Sin embargo, en esta Tesis Doctoral no se empleó esta característica del sistema de humidificación.

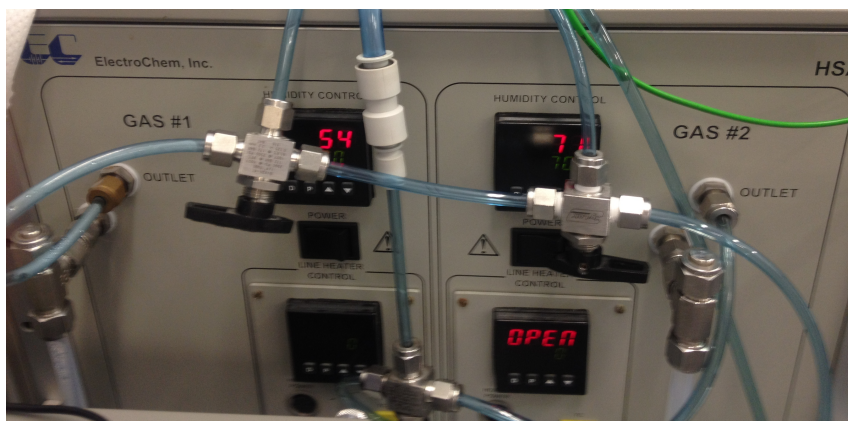


Figura 3.5: Fotografía del sistema de humidificación

3.5 Sistema de refrigeración

El sistema de refrigeración es otro de los elementos clave del sistema experimental. Su función es extraer el calor generado en la pila de combustible, manteniendo así constante su temperatura de operación, que corresponde con uno de los parámetros que más influyen en el funcionamiento de la misma. El sistema de refrigeración empleado en este sistema experimental está compuesto por un baño termostático, mediante el cual se fija la temperatura del agua que se recircula a través del circuito de refrigeración de la pila de combustible. Este baño, cuya fotografía puede verse en la figura 3.6, es un baño comercial de la marca PolyScience® (modelo PS9506A12E). Este baño dispone de un depósito de agua líquida con una capacidad de 6 L; y de una bomba volumétrica simplex, que suministra un caudal constante (por tratarse de una bomba volumétrica) de $0.58 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. El baño dispone de una resistencia eléctrica con una potencia de calefacción de 2200 W; de un sistema de enfriamiento con una potencia de 548 W; y de un controlador de temperatura. Gracias a estos elementos se puede controlar con precisión la temperatura del agua del baño; y por lo tanto, la temperatura del agua que entra en la pila de combustible. El rango de posibles temperaturas del agua del baño va desde los -30°C hasta los 150°C . Dicha temperatura se fija manualmente empleando el display frontal del controlador de temperatura, que se puede apreciar en la figura 3.6.



Figura 3.6: Fotografía del sistema de refrigeración

3.6 Sistema de adquisición de datos y control

Con el fin de controlar todo el sistema experimental de modo remoto, todas las señales eléctricas relacionadas con los parámetros que se van a medir y controlar están conectadas a un sistema de adquisición de datos y control. La figura 3.7 muestra una fotografía de dicho sistema. Se trata de un módulo de adquisición de datos CON i-8810 de la marca ICP DAS[®]. Dicho módulo cuenta con ocho slots, a los que se pueden conectar diferentes módulos de adquisición. En este caso, hay siete módulos conectados:

- Cuatro módulos i-87017;
- Dos módulos i-87024;
- Un módulos i-87018.

Por una parte, los módulos i-87017 son módulos de lectura analógica de voltaje. Cada uno de ellos cuenta con ocho canales de medida de señales analógicas de voltaje, en el rango de 0 V a 10 V. Tres de estos módulos miden los voltajes individuales de las monoceldas que componen el stack; mientras que el cuarto mide el voltaje de salida de las válvulas controladoras de flujo másico. La curva de calibración de dichas válvulas da la relación entre el caudal de gas medido y el voltaje de salida de la válvula. Por lo tanto, empleando estas curvas de calibración, se puede transformar el valor medido de voltaje en los bornes de salida de las válvulas controladoras de flujo másico, al valor de caudal de gas que atraviesa la válvula.

Por otra parte, los módulos i-87024 son módulos de salida analógica de cuatro canales. Pueden generar señales analógicas de voltaje de 0 V a 10 V; o señales analógicas de corriente de 4 mA a 20 mA. En este caso, se ha empleado uno para el control de las válvulas controladoras de flujo másico; y otro para el control de las electroválvulas situadas a la salida de la pila de combustible. En este caso, tanto las válvulas controladoras de flujo másico como las electroválvulas se controlan mediante voltaje: mediante la aplicación de

la señal de voltaje adecuada (dada por la curva de calibración correspondiente) se puede controlar el caudal de setpoint de las válvulas controladoras de flujo másico, y el grado de apertura de las electroválvulas.

Finalmente, el módulo i-87018 es un módulo de lectura de termopares de ocho canales. Es muy similar a los módulos de lectura analógica de voltaje, con la diferencia de que convierte internamente las señales de voltaje de entrada en temperatura. En este caso, se han conectado tres termopares: los dos que miden la temperatura del agua de entrada y salida a la pila de combustible, y un tercero que mide la temperatura ambiente.

El módulo de adquisición de datos está conectado al ordenador de control a través de un puerto serie RS-232. El conector del módulo de adquisición es un conector DE-9. Puesto que el ordenador de control es un ordenador moderno, sin puerto serie, la conexión del cable serie al ordenador se realiza a través de un adaptador RS-232 a USB. El ordenador de control dispone de un instrumento virtual (IV) implementado mediante Labview® 8.6, que se encarga de monitorizar y controlar las diferentes variables del sistema. Dicho instrumento virtual corresponde con una modificación del instrumento virtual desarrollado por la Dra. Pérez-Page, descrito en su Tesis Doctoral [1].

La figura 3.8 muestra un esquema de las conexiones del sistema de adquisición de datos y control; mientras que la figura 3.9 corresponde con el detalle de las conexiones al módulo i-8810.



Figura 3.7: Fotografía del módulo de adquisición de datos

RS-232 y puerto serie

RS-232 es un protocolo para la transmisión de datos mediante comunicación serial. En este tipo de comunicación, la información de entrada o salida se transmite de forma secuencial, un bit a la vez (en contraste con la comunicación en paralelo). En general, se define como puerto serie a una interfaz de comunicación serial más o menos compatible con el estándar RS-232. Existen otros interfaces para la comunicación serial además del puerto serie (RS-232); como por ejemplo, Ethernet, FireWire y USB (Universal Serial Bus). Históricamente, el puerto serie (RS-232) era un puerto común en ordenadores personales, donde servía para la conexión a módems, impresoras, ratones, sistemas de almacenamiento de datos, y otros dispositivos periféricos. Sin embargo, este tipo de puerto tiene una baja velocidad de transmisión de datos (menores a $115 \text{ kbit} \cdot \text{s}^{-1}$), una gran oscilación de voltaje, y los conectores estándar son de gran tamaño. A causa de estas desventajas, en la actualidad, el USB ha desplazado al puerto serie RS-232 de la mayor parte de sus funciones de interfaz con periféricos. De hecho, una gran cantidad de equipos modernos no vienen equipados con puertos RS-232. Para conectar estos equipos a periféricos RS-232 es necesario emplear un adaptador externo USB a RS-232, o una tarjeta de expansión interna con uno o más puertos serie RS-232. No obstante, el protocolo RS-232 se sigue empleando en aplicaciones como los sistemas de automatización industrial, los instrumentos científicos, los sistemas de punto de venta y algunos productos industriales y de consumo. Los puertos serie RS-232 todavía se utilizan en estas áreas, ya que son simples, baratos y sus funciones están altamente estandarizadas y generalizadas, lo que provoca que este tipo de puertos requiera muy poco software de soporte desde el sistema host.

La primera versión del protocolo data de 1962, cuando fue publicado por la organización de estandarización Norteamericana EIA (Electronic Industries Alliance). Desde entonces ha sido revisado varias veces. Desde 1988, la organización que se encarga de la revisión de este estándar es la TIA (Telecommunications Industry Association). La versión más reciente del protocolo es la versión TIA-232-F, publicada en 1997; aunque se sigue empleando el nombre original de RS-232.

En la revisión EIA-232-D, se incluyó formalmente el conector D-Sub como parte de la norma. A pesar de que el protocolo recomienda el uso del conector DB-25 (aunque no lo hace obligatorio), es muy común encontrar conectores con menos pines por motivos de compatibilidad. El más habitual siendo el conector DE-9.

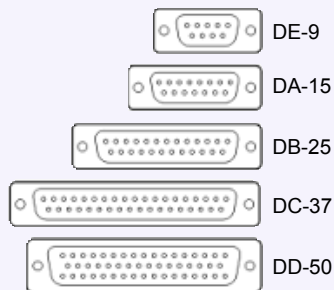
Conectores D-sub

Los conectores D-subminiatura, también conocidos como D-sub, son un tipo de conectores inventados por Cannon® en 1952. El nombre viene de que en la época en la que aparecieron, estos conectores eran mucho más pequeños que los otros tipos de conectores. Sin embargo, hoy en día, son uno de los tipos de conectores más grandes.

Estos conectores están formados por dos o tres filas paralelas de pines, rodeados de un escudo metálico en forma de D. Dicho escudo tiene una triple misión: por una parte, proporciona apoyo mecánico durante la conexión de dos conectores de este tipo; por otra parte, actúa de protección contra las interferencias electromagnéticas; y finalmente, garantiza que la conexión se realice en la orientación correcta. Los pines tienen una separación de 2.74 mm; y las filas tienen una separación de 2.84 mm.

Cada conector D se compone de dos partes: el conector macho y el conector hembra. El conector macho contiene los pines; mientras que el conector hembra contiene los orificios en los que se insertan los pines del conector macho. De esta manera el conector macho encaja sobre el conector hembra. Los escudos metálicos se conectan a los blindajes de los cables, creando una barrera eléctrica continua que protege tanto el cable como la conexión de interferencias electromagnéticas.

La nomenclatura de este tipo de conectores fue definida por Cannon®. Dicha nomenclatura corresponde con una nomenclatura alfanumérica del tipo Dxyz. Por una parte, x es un código alfabético que indica el tamaño de la carcasa en D. Hay 5 posibles letras para x: A (carcasa de 15 pines), B (carcasa de 25 pines), C (carcasa de 37 pines), D (carcasa de 50 pines) y E (carcasa de 9 pines). Por otra parte, y es un número que corresponde con el número de pines del conector. Y finalmente, z es un código alfabético que indica el sexo del conector: M (conector macho) y F (conector hembra). Así por ejemplo, el típico conector VGA (Video Graphics Array), que corresponde con un conector DE-15M, consiste en un conector D macho (M) con una carcasa de 9 pines (E), en la que se encuentran 15 pines. Algunos ejemplos de conectores tipo D son:



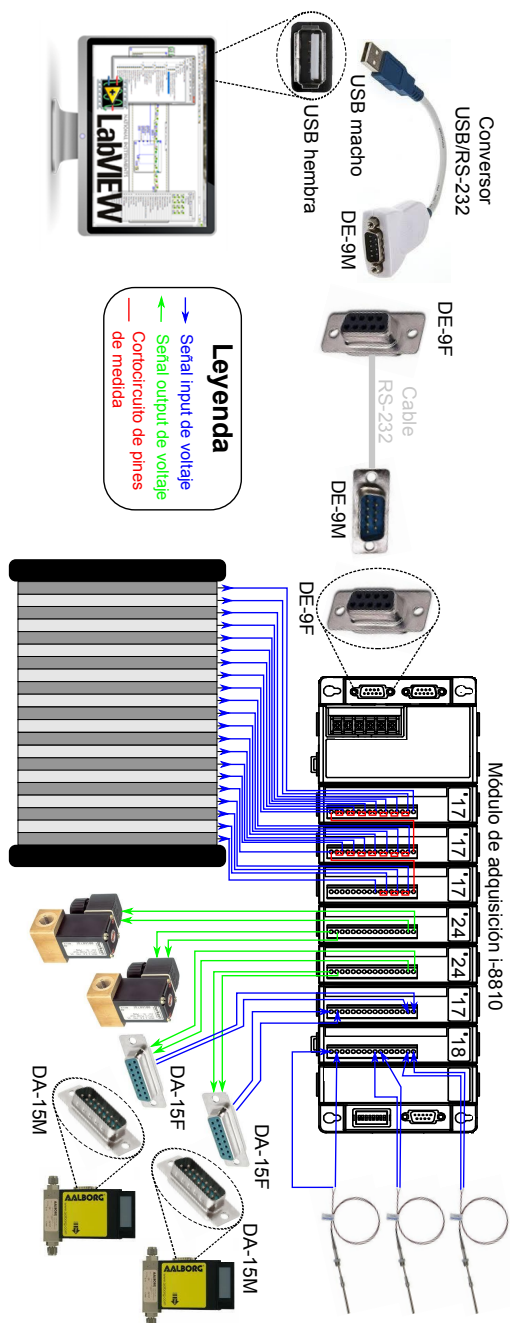


Figura 3.8: Esquema de conexiones del sistema de adquisición de datos y control

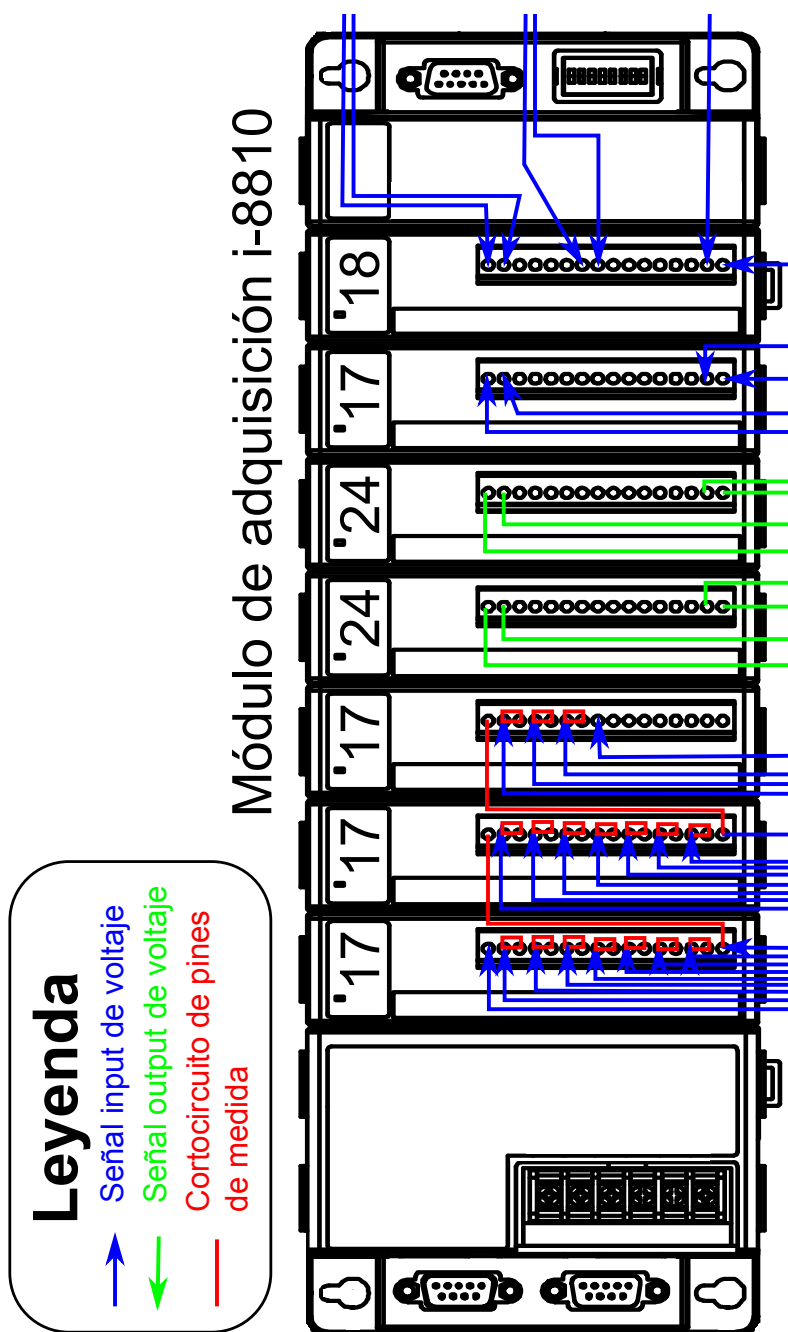


Figura 3.9: Detalle de las conexiones al módulo i-8810

3.7 Variables del sistema

En este sistema experimental, las variables son los caudales y las presiones de los gases, las humedades de dichos gases, la temperatura de operación de la pila de combustible, las temperaturas de entrada y salida del refrigerante, la temperatura ambiente, los voltajes de las monoceldas individuales y el grado de apertura de las electroválvulas situadas a la salida del stack. Algunas de estas variables son variables controladas. Dichas variables son fijadas por el investigador gracias a la manipulación de una variable manipulable asociada. Otras de estas variables sólo son monitorizadas: el sistema mide la evolución de su valor con el tiempo. Y finalmente, hay algunas variables que son controladas y monitorizadas simultáneamente: el investigador fija su setpoint, pero se mide la evolución temporal del valor real de la variable. La tabla 3.2 recopila la información básica de las variables controladas del sistema; mientras que la tabla 3.3 hace lo propio con las variables monitorizadas del sistema.

Por una parte, las variables controladas de este sistema experimental son las presiones de los gases a la entrada del laboratorio, las humedades de los gases, la temperatura de operación y el grado de apertura de las electroválvulas. La presión de los gases a la entrada del laboratorio se controla manualmente mediante el manorreductor situado en cada una de las líneas de gases, a la entrada de dicha línea al laboratorio. Las humedades de los gases se controlan gracias al control de la temperatura de humidificación de cada uno de los gases. Dicha temperatura de humidificación es controlada automáticamente mediante el controlador de temperatura correspondiente; el setpoint se fija manualmente utilizando los controles situados en el panel frontal del sistema de humidificación. La temperatura de operación de la pila de combustible se controla mediante la temperatura del baño termostático, que se controla automáticamente por el controlador de temperatura correspondiente, cuyo setpoint se fija manualmente utilizando los controles situados en el panel frontal del sistema de refrigeración. El grado de apertura de las electroválvulas se controla directamente desde el instrumento virtual de Labview®.

Por otra parte, las variables monitorizadas del sistema son el voltaje de las monoceldas individuales, la temperatura ambiente y las temperaturas de entrada y salida del refrigerante de la pila de combustible. El voltaje de las monoceldas individuales se mide empleando el módulo de lectura de voltaje analógico. Tanto la temperatura ambiente como las temperaturas de entrada y salida del refrigerante se miden mediante los termopares. En realidad, las temperaturas de entrada y salida del refrigerante son un proxy para la monitorización indirecta de la temperatura de operación de la pila de combustible.

Finalmente, las variables que son controladas y monitorizadas simultáneamente son los caudales de los gases. Dichos caudales se controlan automáticamente mediante las válvulas controladoras de flujo másico. El setpoint de dichas válvulas se fija directamente desde el instrumento virtual de Labview®. Además de controlar el caudal, las válvulas también miden el caudal real que las atraviesa.

Tabla 3.2: Variables controladas del sistema

Variable del sistema	Variable manipulable	Modo de control	Selección de setpoint
Presión de entrada de hidrógeno	Grado apertura manorreductor	Manual	–
Presión de entrada de aire	Grado apertura manorreductor	Manual	–
Caudal de hidrógeno	Grado apertura válvula controladora de flujo másico	Automático	IV de Labview®
Caudal de aire	Grado apertura válvula controladora de flujo másico	Automático	IV de Labview®
Temperatura de operación	Temperatura del baño	Automático	Panel frontal del sistema de refrigeración
Humedad del hidrógeno	Temperatura de humidificación del hidrógeno	Automático	Panel frontal del sistema de humidificación
Humedad del aire	Temperatura de humidificación del aire	Automático	Panel frontal del sistema de humidificación
Grado apertura electroválvulas	–	Automático	IV de Labview®

Tabla 3.3: Variables monitorizadas del sistema

Variable del sistema	Instrumento
Caudal de hidrógeno	Válvula controladora de flujo másico
Caudal de aire	Válvula controladora de flujo másico
Temperatura del agua de entrada	Termopar
Temperatura del agua de salida	Termopar
Temperatura ambiente	Termopar
Voltaje individual de cada monocelda	Módulo de lectura de voltaje

3.8 Modo de operación

La primera decisión que se tomó en la selección del modo de operación fue si los experimentos se realizarían en modo ánodo abierto o en modo ánodo cerrado. Como se explicó en el apartado 2.1, uno de los objetivos de esta Tesis Doctoral es estudiar el efecto de tres de los parámetros de operación: la temperatura de operación y la humedad de cada uno de los dos gases. Para poder estudiar el efecto de estos tres parámetros de operación, es importante que éstos se puedan fijar y mantener constantes durante toda la duración de un experimento en concreto.



Modos de operación en ánodo abierto y en ánodo cerrado

Se distinguen dos tipos de modo de trabajo de una pila de combustible en función de si la salida del compartimento anódico está cerrada o no: modo de ánodo abierto (o modo open-end) y modo de ánodo cerrado (o modo dead-end). Por una parte, en el caso del modo de ánodo abierto, la salida del compartimento anódico se encuentra abierta. Por lo tanto, en este caso, todo el combustible no empleado en la pila de combustible sale por la salida del compartimento anódico. La gran ventaja de este modo de operación es que hay una menor acumulación de agua en el ánodo, por lo que el riesgo de encharcamiento de la pila de combustible es menor. La gran desventaja de este modo es que no se aprovecha la totalidad del combustible, puesto que el combustible no oxidado abandona el sistema por la salida del ánodo. Por otra parte, en el caso del modo de ánodo cerrado, la salida del compartimento anódico se encuentra cerrada. En este caso, la pila de combustible se alimenta con la cantidad justa de combustible necesaria para generar la corriente demandada. En este caso, la pila de combustible opera con la cantidad estequiométrica de combustible, por lo que no hay exceso de combustible. La ventaja de este modo es que el aprovechamiento del combustible es máximo (¡no hay exceso de combustible!); sin embargo, puede presentar problemas de encharcamiento por la acumulación de agua en el compartimento anódico. Estos problemas de gestión de agua se pueden minimizar mediante purgas periódicas del compartimento anódico.

La selección del modo de trabajo depende tanto del tipo de pila de combustible, como de su tamaño. En general, se recomienda el uso del modo de ánodo abierto para pilas de combustible de gran tamaño; mientras que se recomienda emplear el modo de ánodo cerrado para pilas de combustible de pequeño tamaño (v.g. monoceldas individuales).

El problema de los sistemas de humidificación por burbujeo (como el del sistema experimental estudiado) es que la humedad del gas de salida depende tanto de la temperatura de humidificación como del caudal de gas que lo atraviesa [5]. Por lo tanto, para que la humedad de los gases no varíe a lo largo de un experimento dado, se debe trabajar con caudales de gases constantes durante la totalidad del experimento. Esto descarta trabajar

en modo ánodo cerrado, puesto que en ese modo de operación el caudal de hidrógeno (y por lo tanto, su humedad) iría variando al variar la intensidad demandada a la pila de combustible (i.e. durante el barrido de intensidades para la medida de una curva de polarización).

La siguiente decisión es seleccionar el modo de operación empleado para el compartimento catódico. En el caso de trabajar con aire, el compartimento catódico nunca opera en modo de operación en dead-end; puesto que los inertes (i.e. nitrógeno) se acumularían en el compartimento catódico, lo que desplazaría al oxígeno de dicho compartimento. Por un razonamiento análogo al descrito para el compartimento anódico, se decidió trabajar con un caudal de aire constante.

Por lo tanto, todos los experimentos de la presente Tesis Doctoral se realizaron en modo ánodo abierto con caudales constantes para ambos gases. De esta manera se consiguió desacoplar la humedad de los gases de la intensidad demandada a la pila de combustible, consiguiendo así que los parámetros cuyo efecto se quiere estudiar (temperatura de operación y humedades de los gases) permanecieran constantes durante cada uno de los experimentos realizados. Para trabajar en ánodo y cátodo abiertos en el sistema experimental estudiado, se debe abrir completamente las electroválvulas situadas a la salida del stack. En consecuencia, la apertura de ambas electroválvulas se fijó al 100 % en todos los experimentos realizados en el marco de la presente Tesis Doctoral.

Por una parte, la selección del caudal de hidrógeno se hizo en base al criterio de la intensidad teórica máxima alcanzable: se seleccionó un caudal de hidrógeno que permitiera alcanzar intensidades máximas relativamente altas. Por otra parte, el caudal de aire se seleccionó para garantizar un gran exceso de aire en todo punto de operación (i.e. intensidad) de la pila de combustible. Los caudales seleccionados en este trabajo fueron de $5 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ para el hidrógeno, y de $35 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ para el aire. Estos caudales de gases se emplearon para todas las experiencias realizadas.

Finalmente, en todos los experimentos se empleó la misma presión de los gases a la entrada del laboratorio: una presión manométrica de 1 bar para el hidrógeno y de 2 bar para el aire. La tabla 3.4 resume los valores de los diferentes parámetros de operación empleados para todos los experimentos realizados en esta Tesis Doctoral.

Tabla 3.4: Valor de los diferentes parámetros de operación del sistema

Variable del sistema	Valor
Presión manométrica de entrada de hidrógeno	1 bar
Presión manométrica de entrada de aire	2 bar
Caudal de hidrógeno	5 NL · min ⁻¹
Caudal de aire	35 NL · min ⁻¹
Temperatura de operación	Depende del experimento
Humedad del hidrógeno	Depende del experimento
Humedad del aire	Depende del experimento
Grado apertura electroválvulas	100 %

3.9 Selección de la monocelda

La presente Tesis Doctoral se centra en el estudio de una única monocelda individual del stack comercial. Por ello, se debió seleccionar cual de las 20 monoceldas del stack se iba a estudiar en este trabajo. Como se describió en el apartado 3.2, las monoceldas del stack están conectadas en serie de un punto de vista del flujo de refrigerante: el refrigerante que sale de una monocelda entra en la siguiente. Esto provoca que se genere un gradiente de temperaturas de operación en el seno del stack. Puesto que la temperatura de operación es uno de los parámetros de operación cuyo efecto se quiere estudiar, es importante que se pueda fijar con la mayor precisión posible la temperatura de operación de la monocelda seleccionada. En base a este criterio, se seleccionó la monocelda por la que entra el agua de refrigeración al stack (la monocelda número 20); puesto que se trata de la monocelda cuya temperatura de operación se puede fijar con una mayor precisión mediante el sistema de refrigeración. Por lo tanto, la presente Tesis se centra en el estudio de la monocelda número 20 del stack comercial del sistema experimental.

Referencias

- [1] M. Pérez Page. “Estudio del comportamiento estacionario y dinámico de una pila de combustible tipo PEM de 300 W operando en los modos de operación de ánodo cerrado o dead-end y ánodo abierto”. Tesis doct. Universitat Politècnica de València, 2012.
- [2] M. Pérez Page y V. Pérez Herranz. “Effect of the Operation and Humidification Temperatures on the Performance of a PEM Fuel Cell Stack”. *ECS Transactions* 25.1 (2009), págs. 733-745.

- [3] M. Pérez Page y V. Pérez Herranz. “Effect of the Operation and Humidification Temperatures on the Performance of a PEM Fuel Cell Stack on Dead-End Mode”. *International Journal of Electrochemical Science* 6 (2011), págs. 492-505.
- [4] M. Pérez Page y V. Pérez Herranz. “Study of the Electrochemical Behaviour of a 300 W PEM Fuel Cell Stack by Electrochemical Impedance Spectroscopy”. *International Journal of Hydrogen Energy* 39.8 (2014), págs. 4009-4015.
- [5] D. Chen, W. Li y H. Peng. “An experimental study and model validation of a membrane humidifier for PEM fuel cell humidification control”. *Journal of Power Sources* 180.1 (2008), págs. 461-467.

“Everything must be made as simple as possible. But not simpler.”

Albert Einstein

Capítulo 4

Ensayos preliminares

4.1 Introducción

El elemento de interés de esta Tesis Doctoral es la pila de combustible del sistema experimental, y no los elementos auxiliares del sistema (v.g. sistema de humidificación), cuyo único propósito es permitir el correcto funcionamiento de la pila de combustible. Para poder modelar la pila de combustible es necesario conocer las condiciones de los gases (presión y humedad) a la entrada de dicho elemento. Sin embargo, estos parámetros de interés no se conocen directamente. Como se describió en el apartado 3.7, las variables que se conocen son las variables controlables del sistema: las presiones de los gases a la entrada del laboratorio, los caudales de los gases y las temperaturas de humidificación. Por lo tanto, hay que obtener un modelo que permita relacionar las variables de interés (presión y humedad de los gases a la entrada de la pila de combustible) con las variables controlables del sistema experimental (presiones a la entrada del laboratorio, caudales, y temperaturas de humidificación). El objetivo del presente capítulo es obtener dicho modelo.

Para cumplir dicho objetivo se realizaron dos series de experimentos: los experimentos de presiones y los experimentos de humedades. Por una parte, en los experimentos de presiones se midieron experimentalmente las presiones de entrada a la pila de combustible, para diferentes caudales de gases y temperaturas de humidificación. Por otro lado,

en los experimentos de humedades se determinaron experimentalmente las humedades de los gases de entrada a la pila de combustible, para diferentes caudales y temperaturas de humidificación.

El objetivo de esta Tesis es el modelado de la pila de combustible, por lo que la obtención del modelo preliminar de los elementos auxiliares del sistema no es más que un instrumento para poder construir posteriormente el modelo de interés. Por esta razón se decidió seleccionar para este capítulo una estrategia de modelado mediante caja negra: no se quiere obtener un modelo físico real de los sistemas auxiliares; sino simplemente un modelo matemático arbitrario capaz de relacionar las variables de interés con las variables controladas.

4.2 Trabajo experimental

En este apartado, se va a proceder a describir el montaje y el procedimiento experimentales empleados para cada una de las dos series de experimentos preliminares.

4.2.1 Experimentos de presiones

4.2.1.1 Montaje experimental

La figura 4.1 muestra un esquema del montaje experimental empleado en los experimentos de presiones. Al comparar este esquema con el del sistema experimental (figura 3.2), se observa que la única modificación es la inclusión de dos medidores de presión, uno a la entrada a la pila de combustible de cada uno de los gases. Gracias a estos sensores se puede medir experimentalmente la presión de los gases a la entrada de la pila de combustible, en unas condiciones muy similares a las condiciones de trabajo reales del sistema experimental. Se trata de medidores de presión comerciales de la marca Burkert® (modelo 8314). Estos dispositivos son sensores de medida de presión manométrica: convierten presión manométrica en señal eléctrica. En particular, la salida del modelo 8314 es una señal de intensidad en el rango de 4 mA a 20 mA. El rango de presiones manométricas que pueden medir estos sensores va de 0 bar a 1 bar.

Para medir la señal eléctrica de salida de los medidores de presión se emplearon multímetros digitales IM9508 de la marca Lendher®. Dichos multímetros se emplearon en modo de medida de corriente continua (escala de 20 mA). La medida de corriente se realizó visualmente, puesto que estos multímetros no admiten conexión con el sistema de adquisición de datos.

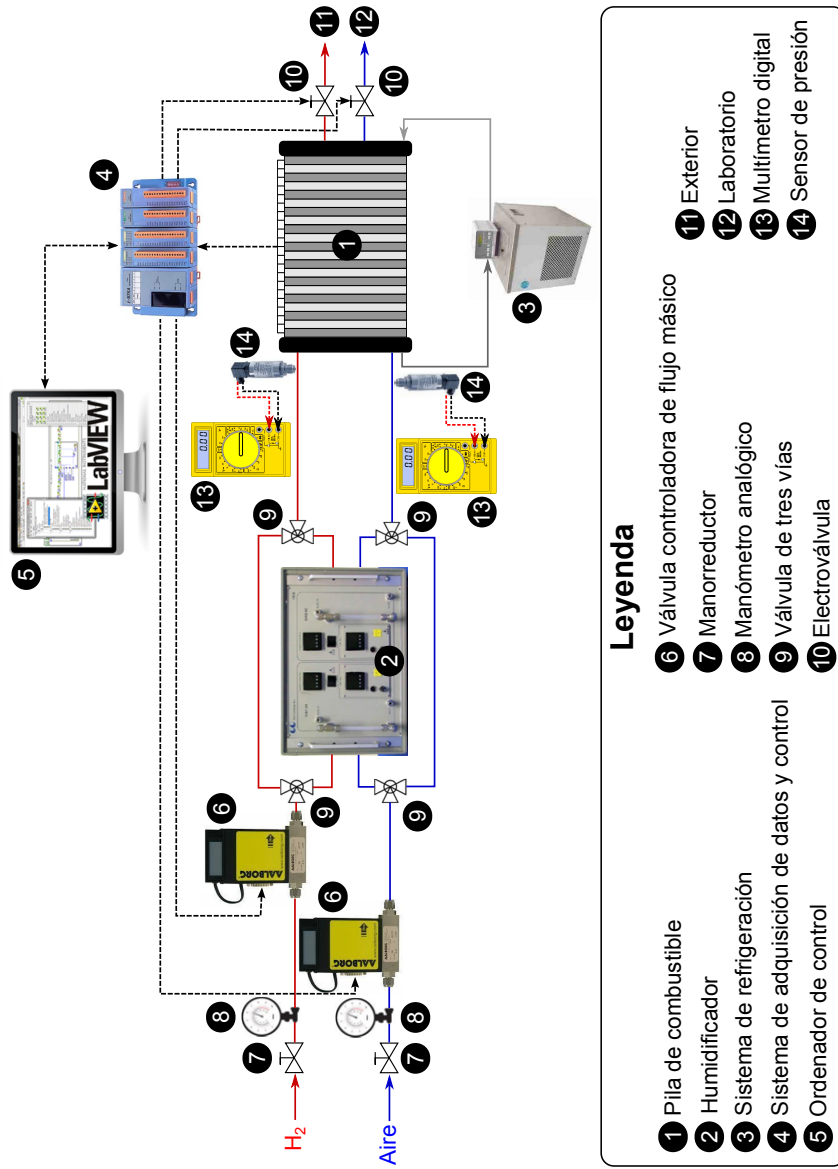
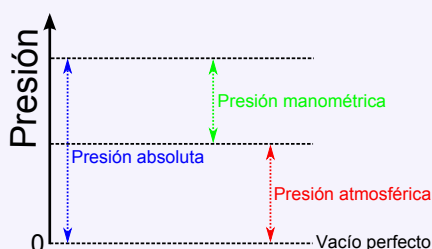


Figura 4.1: Esquema del montaje experimental de los experimentos de presiones

💡 Presión manométrica y presión absoluta

Existen dos maneras de medir (y expresar) una presión. En el caso de que la medida se realice en relación a un vacío perfecto, se habla de presión absoluta; mientras que si la presión se mide con respecto a la presión atmosférica, se habla de presión manométrica. El concepto de presión manométrica, también conocida como presión relativa o presión de gauge, fue introducido porque la gran mayoría de los manómetros marcan cero al estar abiertos a la atmósfera. Por lo tanto, al conectarlos a un depósito o conducción, miden el exceso de presión respecto a la presión atmosférica.



La relación entre la presión manométrica y la presión absoluta viene dada por la expresión siguiente:

$$P_{abs} = P_{man} + P_{atm}$$

Donde P_{abs} denota la presión absoluta; P_{man} , la presión manométrica; y P_{atm} , la presión atmosférica.

4.2.1.2 Procedimiento experimental

El procedimiento empleado en los experimentos de presiones es el que se describe a continuación. Inicialmente se fija el caudal de gas y la temperatura de humidificación, y se espera 5 minutos para asegurar que el sistema alcanza el estado estacionario. Tras estos 5 minutos, se comienza a leer visualmente el valor medido por el multímetro digital: anotando la medida cada 10 segundos, durante un periodo total de 10 minutos. Posteriormente, se calcula la media de las 60 medidas tomadas. El procedimiento de tomar la media de múltiples medidas, en lugar de tomar una única medida, es un procedimiento estándar para minimizar el error generado por el ruido en la medida [1].

La curva de calibración del sensor de presión da la relación entre la presión manométrica y la corriente de salida generada. Las curvas de calibración de los sensores empleados son conocidas. Empleando la curva de calibración correspondiente, se puede convertir el valor de la media de la corriente de salida en el valor de la presión manométrica media a la entrada de la pila de combustible.

De cara al modelo de la pila de combustible, la variable de interés es la presión absoluta a la entrada de la pila de combustible. Para convertir la presión medida (manométrica) en la presión de interés (absoluta) se emplea la expresión siguiente:

$$P_i^0 = P_{man_i}^0 + P_{atm} \quad (4.1)$$

Donde P_i^0 denota la presión absoluta a la entrada del compartimento i ; y $P_{man_i}^0$ representa la presión manométrica a la entrada del compartimento i . El subíndice i pudiendo ser el compartimento anódico (*ano*), o el catódico (*cat*). Finalmente, P_{atm} corresponde con la presión atmosférica.

La presión atmosférica varía de un día a otro. En este caso se decidió considerar la presión atmosférica como constante, e igual al valor de la presión atmosférica media en el periodo 2000-2012, en la estación meteorológica de la Universitat Politècnica de València (UPV): (1.00647 ± 0.00014) bar (95.4 %). Dicho valor se calculó a partir de los datos históricos de presión atmosférica de dicha estación meteorológica, obtenidos de la web del grupo DataUpv [2], un grupo estudiantil de la UPV que promueve el uso de los datos abiertos en el seno de la Comunidad Universitaria.

Mediante este procedimiento se puede obtener la presión absoluta a la entrada de la pila de combustible, para un caudal de gas y una temperatura de humidificación dados. Este procedimiento se realizó para las diferentes combinaciones de caudales y temperaturas de humidificación consideradas para los experimentos del compartimento anódico y para los del compartimento catódico. De esta manera se obtuvo la evolución de la presión absoluta a la entrada de la pila de combustible con el caudal de gas, para las diferentes temperaturas de humidificación consideradas, tanto para el compartimento anódico como para el compartimento catódico.

Para la serie de experimentos de presiones, se consideraron 3 temperaturas de humidificación. Para intentar abarcar todo el rango posible de temperaturas de humidificación, se seleccionaron las temperaturas de humidificación de 30 °C, 50 °C, y 70 °C. Por una parte, para los experimentos del compartimento anódico, se consideraron 10 caudales de hidrógeno equidistribuidos en el rango $0 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ a $10 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$. Por otra parte, para los experimentos del compartimento catódico, se consideraron 17 caudales de aire en el rango $0 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ a $50 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$. Estos rangos de caudales corresponden con los rangos de trabajo de cada una de las válvulas controladoras de flujo másico, descritas en el apartado 3.3.

4.2.2 Experimentos de humedades

4.2.2.1 Montaje experimental

Existen un gran número de métodos para la medida de la humedad de un gas. Entre los ejemplos de este tipo de métodos se encuentran, entre otros, el método espectrofotométrico, el método acústico, el método electrolítico, el método de impedancias eléctricas, el método psicrométrico, el método mecánico y el método gravimétrico [3]. En este trabajo, se seleccionó el método gravimétrico para determinar las humedades de los gases a la entrada de la pila de combustible (a la salida del sistema de humidificación). En este método, la humedad de una corriente de gas se determina a partir de la medida de la masa de agua que pierde dicha corriente a su paso por un sistema desecante.

La figura 4.2 muestra un esquema del montaje experimental empleado en los experimentos de humedades, cuya fotografía se puede ver en la figura 4.3. El elemento principal de este montaje experimental es un sistema de absorción de humedad. Puesto que se quiere determinar la humedad de la corriente de gas que va desde el humidificador hasta la pila de combustible, el sistema de absorción de humedad se coloca a la salida del humidificador, después de la válvula de tres vías. La tercera salida de esta válvula se deja abierta a la atmósfera. De esta manera, mediante la modificación de la posición de la válvula V2 se puede dejar escapar el gas húmedo tras su paso por el humidificador, o se puede hacer pasar dicho gas húmedo por el sistema de absorción de humedad.

El sistema de absorción de humedad empleado en esta Tesis corresponde con un tubo de absorción de gases en U, con un lecho de relleno de un agente desecante autoindicador. En este caso, se empleó gel de sílice con indicador de la marca Panreac[®], en forma de pellets esféricos de 5 mm a 6 mm de diámetro (código VidraFoc[®] 135571). El gel de sílice, al ser una especie muy hidrófila, absorbe con gran eficiencia la humedad del gas con el que se pone en contacto. El papel del indicador es cambiar de color cuando el gel se satura de humedad, y ya no puede absorber más agua. En este caso, el agente desecante tiene un color azul eléctrico cuando está fresco, y vira a un color transparente rosáceo cuando se agota. Este cambio de color se puede apreciar en la figura 4.4.

La característica autoindicadora del agente desecante es muy importante para la serie experimental de humedades. Esta característica permite seguir en tiempo real el avance del frente de saturación por el lecho de relleno. En la fotografía de la figura 4.4b se puede apreciar claramente el mencionado frente de saturación. De esta manera se puede detectar visualmente cuando el agotamiento total del lecho está próximo; momento en que se deberá reemplazar dicho lecho por uno fresco. Esto permite suponer, sin cometer un error demasiado grande, que toda la humedad del flujo de gas húmedo que atraviesa el sistema de absorción queda absorbida en el agente desecante.

Para evitar el arrastre del lecho de relleno por el gas, sobre todo para caudales elevados, se instala un sistema de retención en la boca de salida del tubo absorbedor. Dicho sistema

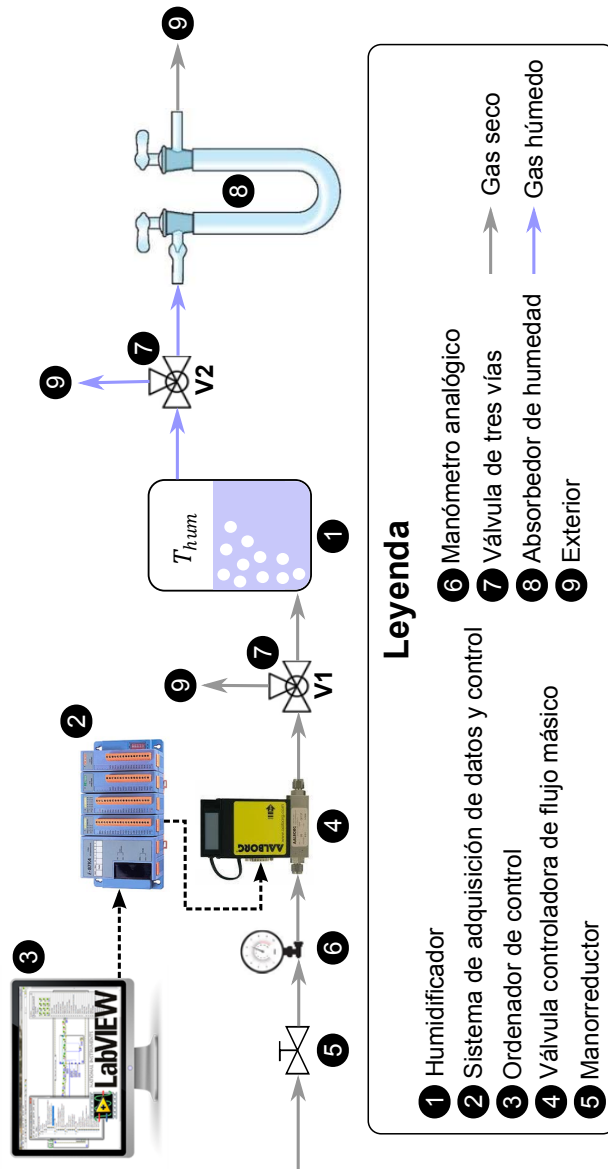


Figura 4.2: Esquema del montaje experimental de los experimentos de humedades

consiste en un algodón introducido a presión. No se coloca este sistema en la boca de entrada del tubo, puesto que introduciría pérdidas de carga innecesarias en el sistema.

Este montaje se empleó para medir tanto la humedad del hidrógeno, como la del aire: en el primer caso, el sistema de absorción de humedad se montó en la línea del hidrógeno; mientras que en el segundo caso, el sistema de absorción de humedad se montó en la línea del aire comprimido.

4.2.2.2 *Procedimiento experimental*

El procedimiento empleado en los experimentos de humedades es el siguiente. Antes de comenzar el experimento, se mide la masa inicial del sistema de absorción de humedad mediante una balanza analítica de alta precisión. Al comenzar el experimento se fija el caudal de gas y la temperatura de humidificación. Inicialmente, la válvula V1 se encuentra en la posición de liberación a la atmósfera, por lo que el gas seco no pasa por el humidificador. En un instante dado, dicha válvula se cambia de posición, de tal manera que el gas pase por el humidificador. Se esperan 10 minutos, para asegurar que el sistema alcanza el estado estacionario. Durante esos 10 primeros minutos de estabilización, la válvula V2 permanece en su posición de liberación a la atmósfera. En consecuencia, durante estos 10 minutos, el gas húmedo que sale del humidificador no atraviesa el sistema de absorción de humedad. Transcurridos los 10 minutos, la válvula V2 se cambia de posición de tal manera que el gas húmedo atraviese el sistema de absorción de humedad. A la vez que se cambia la posición de la válvula, se pone en marcha un cronómetro. Se espera hasta que el frente de saturación llega a unos 2 cm del final del lecho (margen de seguridad para asegurar que no se agota totalmente el lecho durante el experimento). Esto requiere un tiempo variable de entre 1 y 3 minutos, en función de la velocidad de agotamiento del lecho; y por lo tanto, en función del caudal de gas y de su humedad. Una vez que se alcanza este punto de agotamiento, se vuelve a cambiar la posición de la válvula V2 a su posición de liberación a la atmósfera, a la vez que se para el cronómetro. Finalmente, se vuelve a medir la masa del sistema de absorción de humedad: la diferencia con su masa inicial, corresponde con la masa de agua que ha absorbido el desecante durante el experimento. Para terminar, se introduce el lecho de absorción en un horno a 150 °C para regenerarlo, y poder usarlo en otros experimentos.

Para cada experimento (i.e. caudal y temperatura de humidificación dados) se conoce el caudal de gas, el tiempo que el gas húmedo ha estado atravesando el sistema de absorción, y la masa de agua absorbida durante dicho tiempo. A partir de esos datos se puede estimar la humedad de la corriente de gas que ha atravesado el sistema de absorción. En este trabajo, se decidió emplear la razón de humedad como parámetro de cuantificación de la humedad de un gas. Dicho parámetro se puede calcular a partir de los datos obtenidos en el experimento mediante la expresión 4.2.

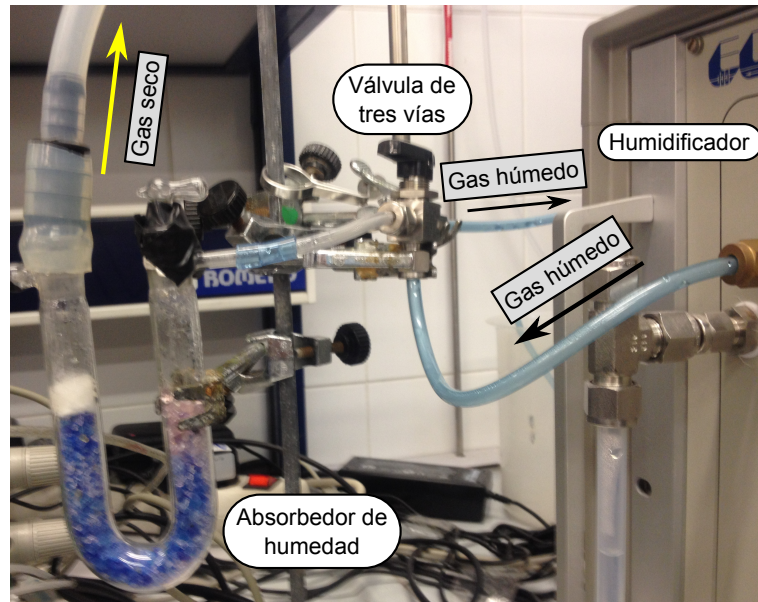
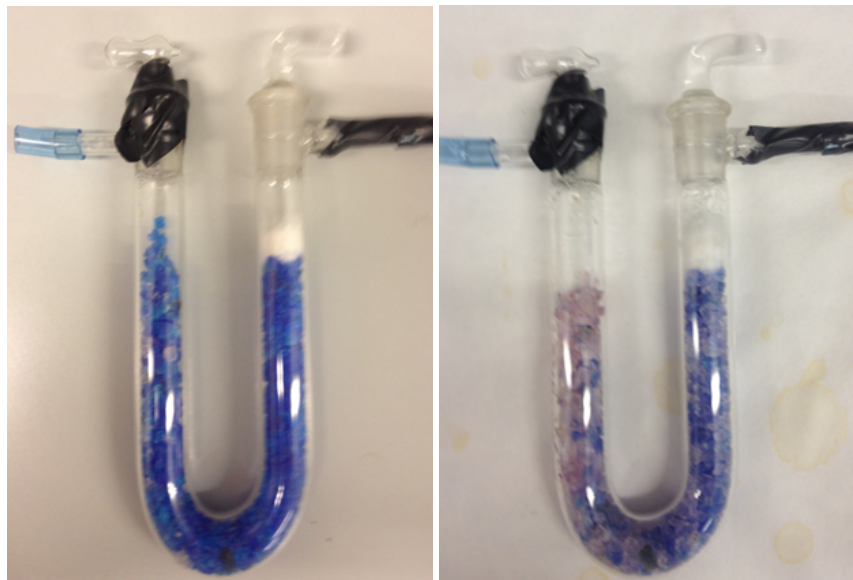



Figura 4.3: Fotografía del montaje experimental de los experimentos de humedades



(a) Lecho fresco

(b) Lecho usado

Figura 4.4: Fotografías del sistema de absorción de humedad

 Formas de expresar la humedad de un gas

Existen numerosas formas de expresar la humedad de un gas. Las más comunes siendo la humedad absoluta, la humedad relativa, la humedad específica y la razón de humedad.

En primer lugar, la humedad absoluta de un gas se define como la masa de vapor de agua por unidad de volumen de gas húmedo. Este parámetro no tiene en consideración la temperatura a la que se encuentra el gas húmedo. La humedad absoluta se suele expresar en $g_{H_2O} \cdot m_{gas\ húmedo}^{-3}$. En segundo lugar, la humedad relativa se define como el ratio entre la presión parcial del vapor de agua en el gas húmedo y la presión de vapor de equilibrio sobre una superficie plana de agua pura a la temperatura del gas húmedo. Este parámetro se expresa en %rh. En tercer lugar, la humedad específica corresponde con el ratio entre la masa de vapor de agua y la masa de gas húmedo. Se expresa en $g_{H_2O} \cdot g_{gas\ húmedo}^{-1}$. Finalmente, la razón de humedad, también conocida como proporción de humedad, se define como el ratio entre la masa de vapor de agua y la masa de gas seco. Sus unidades son $g_{H_2O} \cdot g_{gas\ seco}^{-1}$.

Las definiciones de los diferentes parámetros con los que se cuantifica la humedad de un gas son:

$$H_{abs} = \frac{m_{H_2O}}{V_{gas\ húmedo}}$$

$$H_{rel} = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}} \cdot 100\%$$

$$H_{esp} = \frac{m_{H_2O}}{m_{gas\ húmedo}}$$

$$H_{raz} = \frac{m_{H_2O}}{m_{gas\ seco}}$$

$$H_i = \frac{m_{H_2O} \cdot \mathcal{R} \cdot T_{CN}}{M_i \cdot P_{CN} \cdot Q_i \cdot t_{exp}} \quad (4.2)$$

Donde H_i corresponde con la razón de humedad de la corriente i ; M_i denota la masa molecular del compuesto que forma la corriente i ; Q_i representa el caudal volumétrico medido en condiciones normales de la corriente i ; T_{CN} y P_{CN} corresponden respectivamente con la temperatura y la presión en condiciones normales; \mathcal{R} denota a la constante de los gases ideales; y t_{exp} corresponde con el tiempo durante el que el gas húmedo ha estado pasando por el sistema de absorción de humedad, medido con el cronómetro. El subíndice i puede ser hidrógeno o aire. m_{H_2O} denota la masa de agua retenida en el sistema de absorción de humedad, y corresponde con la diferencia entre la masa final del sistema de absorción

de humedad y su masa inicial. Evidentemente, la expresión anterior sólo es válida si se supone que el gas húmedo se comporta como un gas ideal. Además cabe notar que las condiciones de presión y temperatura que aparecen en la expresión son las condiciones normales puesto que el caudal de gas se mide en condiciones normales, como se explicó en el apartado 3.3.

Mediante este procedimiento, se puede determinar la humedad de la corriente de gas a la entrada de la pila de combustible (expresada como razón de humedad) para un caudal de gas y una temperatura de humidificación dados. Este procedimiento se realizó para las diferentes combinaciones de caudales y temperaturas de humidificación consideradas para los experimentos del hidrógeno y para los del aire. De esta manera se obtuvo la evolución de la humedad del gas a la entrada de la pila de combustible con el caudal de gas, para las diferentes temperaturas de humidificación consideradas, tanto para el hidrógeno como para el aire.

Al igual que en la serie de experimentos de presiones, en la de experimentos de humedades también se consideraron 3 temperaturas de humidificación: 30 °C, 50 °C, y 70 °C. Para los experimentos del hidrógeno, se consideraron 7 caudales en el rango 0 NL · min⁻¹ a 10 NL · min⁻¹; mientras que para los experimentos del aire, se consideraron 8 caudales en el rango 0 NL · min⁻¹ a 50 NL · min⁻¹.

4.3 Resultados experimentales

4.3.1 Experimentos de presiones

4.3.1.1 Compartimento anódico

Empleando el protocolo experimental descrito en el apartado anterior, se consiguió medir experimentalmente la presión absoluta de entrada al compartimento anódico para diferentes caudales de hidrógeno, para cada una de las tres temperaturas de humidificación consideradas. La figura 4.5 muestra los resultados obtenidos. Las barras de error representadas en la figura corresponden con las incertidumbres de los datos experimentales calculadas con un nivel de confianza del 95.0 %. Se observa un aumento, aparentemente lineal, de la presión de entrada al ánodo con el caudal de hidrógeno. Esta tendencia es lógica: para conseguir un mayor caudal de hidrógeno, el grado de apertura de la válvula controladora de flujo másico es mayor. Esto implica que las pérdidas de presión a través de dicha válvula sean menores; lo que se traduce en una mayor presión de hidrógeno aguas abajo de la válvula. Al comparar las series experimentales asociadas a temperaturas de humidificación diferentes, se puede observar que no existe una diferencia estadísticamente significativa (con un nivel de confianza del 95.0 %) entre dichas series. Por lo tanto, la

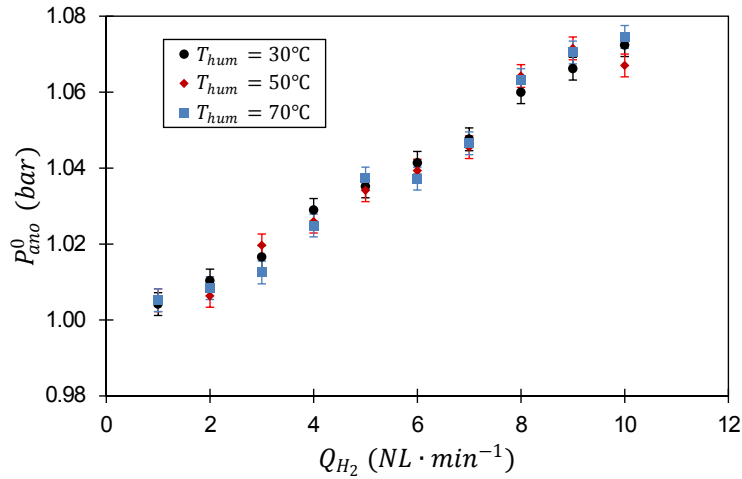


Figura 4.5: Evolución de la presión de entrada al ánodo con el caudal de hidrógeno y la temperatura de humidificación

temperatura de humidificación del hidrógeno no parece tener un efecto significativo sobre la presión de entrada al ánodo.

Puesto que la relación entre la presión de entrada al ánodo y el caudal de hidrógeno parece lineal, se decidió proponer el siguiente modelo lineal:

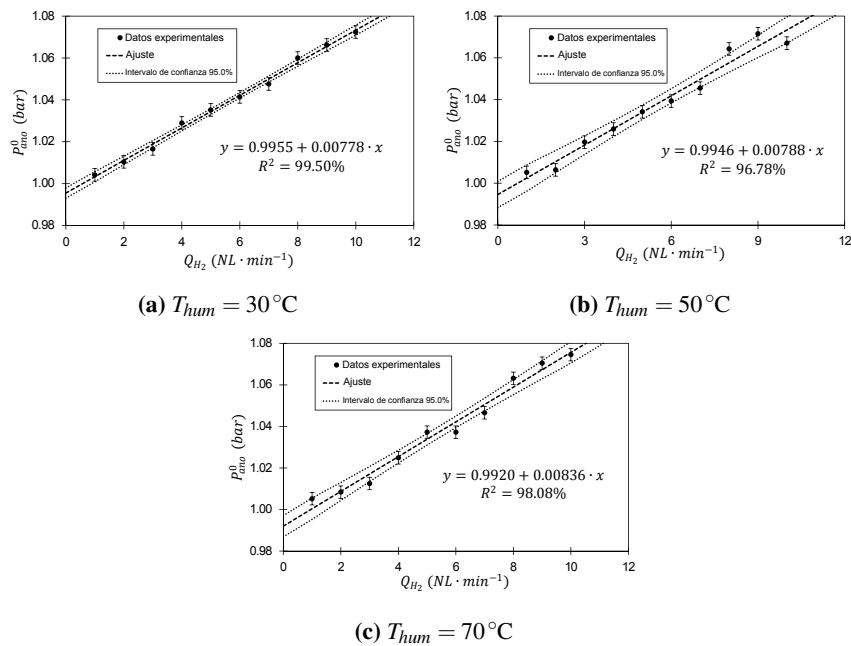
$$P_{ano}^0(Q_{H_2}) = A_{P_{ano}^0} \cdot Q_{H_2} + B_{P_{ano}^0} \quad (4.3)$$

Donde $A_{P_{ano}^0}$ denota la pendiente del modelo lineal que relaciona la presión de entrada al ánodo con el caudal de hidrógeno; y $B_{P_{ano}^0}$ representa la ordenada en el origen de dicho modelo. Cada una de las tres nubes de puntos (una por temperatura de humidificación) se ajustó al modelo definido por la ecuación 4.3. La tabla 4.1 da los parámetros ajustados del modelo; mientras que la figura 4.6 muestra el modelo ajustado y el intervalo de confianza del 95.0 % de los pronósticos de dicho modelo, para cada una de las tres temperaturas de humidificación.

Como se puede observar en la figura 4.6 el modelo lineal propuesto es capaz de reproducir adecuadamente la evolución experimental de la presión de entrada al ánodo con el caudal de hidrógeno. Los coeficientes de determinación del modelo lineal son de 99.50 %, 96.78 % y 98.08 % respectivamente para las series experimentales de $T_{hum} = 30^\circ\text{C}$, $T_{hum} = 50^\circ\text{C}$ y $T_{hum} = 70^\circ\text{C}$. Estos valores refuerzan la tesis de que el modelo lineal propuesto se ajusta adecuadamente a los datos experimentales.

Tabla 4.1: Parámetros del modelo lineal de P_{ano}^0 en función de Q_{H_2}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$T_{hum} = 30^\circ\text{C}$			
$A_{P_{ano}^0}$	$\text{bar} \cdot \text{min} \cdot \text{NL}^{-1}$	0.00778	± 0.00018
$B_{P_{ano}^0}$	bar	0.9955	± 0.0011
$T_{hum} = 50^\circ\text{C}$			
$A_{P_{ano}^0}$	$\text{bar} \cdot \text{min} \cdot \text{NL}^{-1}$	0.00788	± 0.00045
$B_{P_{ano}^0}$	bar	0.9946	± 0.0028
$T_{hum} = 70^\circ\text{C}$			
$A_{P_{ano}^0}$	$\text{bar} \cdot \text{min} \cdot \text{NL}^{-1}$	0.00836	± 0.00037
$B_{P_{ano}^0}$	bar	0.9920	± 0.0023

**Figura 4.6:** Modelo lineal ajustado de P_{ano}^0 en función de Q_{H_2}

 **Coefficiente de determinación**

El coeficiente de determinación, R^2 , es un parámetro de bondad de ajuste. Dicho parámetro se emplea para cuantificar la calidad del ajuste de un modelo a un conjunto de datos experimentales. Conceptualmente, el coeficiente de determinación corresponde con la proporción de la variabilidad total de los datos experimentales que es explicada por el modelo de ajuste. Se suele expresar como porcentaje. Existen varias definiciones de R^2 , la más general siendo:

$$R^2 = \frac{SCE}{SCT} \cdot 100 \% = \left(1 - \frac{SRC}{SCT} \right) \cdot 100 \%$$

Donde SCE , SRC y SCT denotan respectivamente a la suma de cuadrados explicada, a la suma de residuos al cuadrado y a la suma de cuadrados total. Estas dos últimas se definen como:

$$SRC = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$$

$$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$$

N siendo el número total de puntos experimentales; y_i , los datos experimentales; e \bar{y} , la media aritmética muestral de los datos experimentales. Finalmente, \hat{y}_i denota la predicción del modelo asociada al dato experimental i . Por esta definición, el parámetro R^2 está acotado, siendo sus límites:

$$0 \% \leq R^2 \leq 100 \%$$

Un R^2 igual a 1 significa que el modelo es capaz de explicar toda la variabilidad de los datos experimentales ($SCE = SCT$). En este caso, se tiene un ajuste perfecto de los datos experimentales por el modelo de ajuste. Por el contrario, un R^2 igual a 0 implica que el modelo no es capaz de explicar nada de la variabilidad de los datos experimentales ($SRC = SCT$). En este caso el modelo de ajuste es un modelo no representativo de los datos experimentales. Este parámetro de bondad de ajuste es empleado de forma profusa por tratarse de un parámetro adimensional, acotado, y fácil de calcular e interpretar.

La figura 4.7 muestra la evolución de los parámetros del modelo lineal con la temperatura de humidificación. Se puede observar que no existe un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, de la temperatura de humidificación sobre los dos parámetros del modelo lineal de P_{ano}^0 en función de Q_{H_2} . Esto es consistente con la observación realizada en la figura 4.5. Por esta razón, se consideró que tanto $A_{P_{ano}^0}$, como $B_{P_{ano}^0}$, son constantes con la temperatura de humidificación. El valor de dichos parámetros se calculó a partir de los valores de cada uno de los parámetros obtenidos para cada temperatura de humidificación:

$$A_{P_{ano}^0} = (8.01 \pm 0.38) \text{ mbar} \cdot \text{min} \cdot \text{NL}^{-1} \text{ (95.0 \%)}$$

$$B_{P_{ano}^0} = (0.9940 \pm 0.0025) \text{ bar (95.0 \%)}$$

La figura 4.8 muestra el gráfico de contorno asociado al modelo propuesto para la presión absoluta a la entrada del compartimento anódico, en bar. Se puede observar claramente como sólo el caudal de hidrógeno tiene efecto sobre dicha presión: un aumento del caudal está asociado a un aumento de la presión a la entrada del ánodo de la pila de combustible. Esto es consistente con las observaciones experimentales.

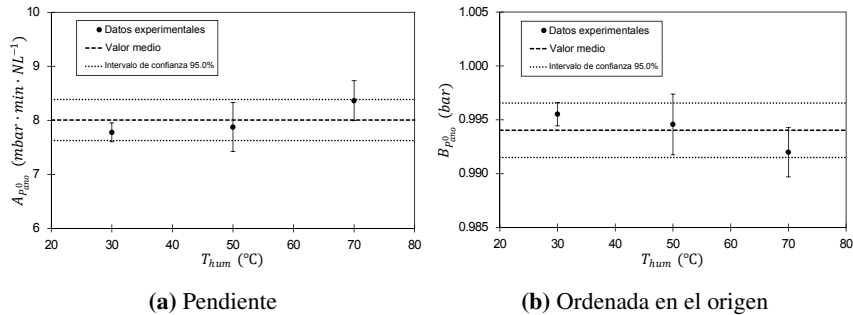


Figura 4.7: Efecto de la temperatura de humidificación sobre los parámetros del modelo de P_{ano}^0 en función de Q_{H_2}

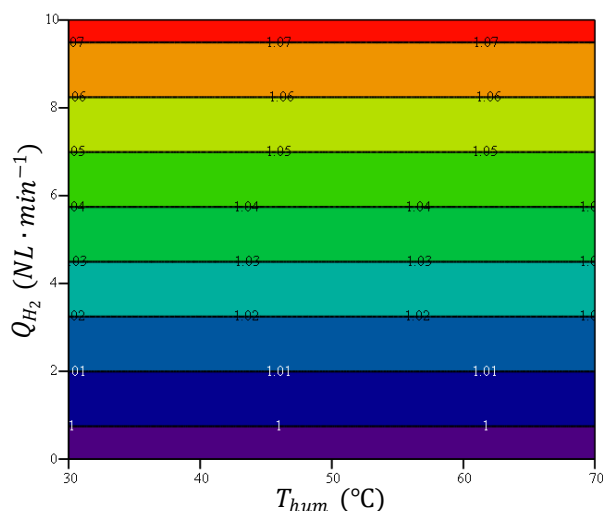


Figura 4.8: Gráfico de contorno del modelo propuesto para P_{ano}^0 , en bar

4.3.1.2 Compartimento catódico

Empleando el mismo protocolo para el compartimento catódico, se consiguió determinar experimentalmente la presión absoluta de entrada al compartimento catódico para diferentes caudales de aire, para cada una de las tres temperaturas de humidificación consideradas. La figura 4.9 muestra los resultados de la serie experimental de presiones catódicas. Al igual que en el caso anódico, se observa como un aumento del caudal de aire está asociado a un aumento de la presión a la entrada del cátodo, para las tres temperaturas de humidificación. La explicación de esto es la misma que la expuesta en el caso del compartimento anódico. A diferencia de los resultados presentados en el apartado 4.3.1.1, en este caso, se observa una curvatura significativa; por lo que se deduce que la relación es no lineal. Además, en el caso catódico, sí que se observa un efecto estadísticamente significativo (con un nivel de confianza del 95.0 %) de la temperatura de humidificación sobre la presión de entrada, sobretudo para caudales de aire grandes: un aumento de la temperatura de humidificación se traduce en un aumento de la presión de entrada al cátodo de la pila de combustible. Seguramente este aumento se deba a la presión extra aportada por el agua absorbida por el aire a su paso por el humidificador: una mayor temperatura de humidificación causa que el caudal de aire absorba más humedad, y por lo tanto, haya una mayor presión a la entrada del cátodo a causa del vapor de agua.

En este caso, se decidió proponer un modelo cuadrático para la relación entre la presión de entrada al cátodo y el caudal de aire:

$$P_{cat}^0(Q_{aire}) = A_{P_{cat}^0} \cdot Q_{aire}^2 + B_{P_{cat}^0} \cdot Q_{aire} + C_{P_{cat}^0} \quad (4.4)$$

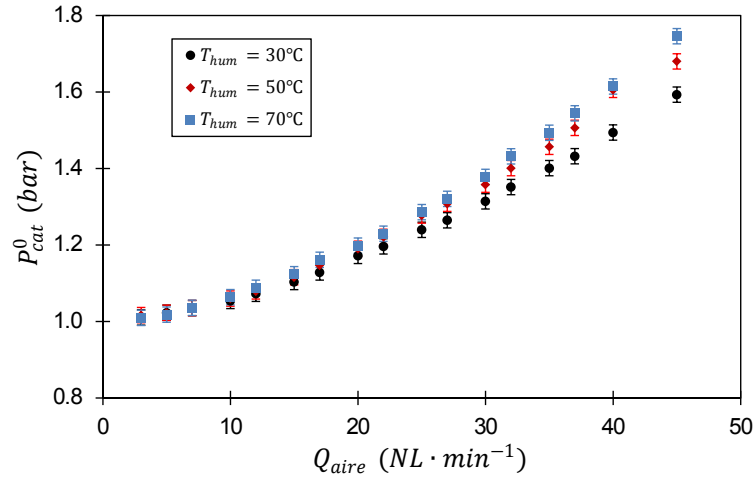


Figura 4.9: Evolución de la presión de entrada al cátodo con el caudal de aire y la temperatura de humidificación

Donde $A_{P_{cat}^0}$ denota el coeficiente del monomio cuadrático; $B_{P_{cat}^0}$ corresponde con el coeficiente del monomio lineal; y $C_{P_{cat}^0}$ es el término constante. Se ajustaron cada una de las tres nubes de puntos al modelo cuadrático dado por la ecuación 4.4. La tabla 4.2 recoge los parámetros ajustados del modelo; y la figura 4.10 muestra el modelo ajustado, junto con el intervalo de confianza del 95.0 % de los pronósticos de dicho modelo, para cada una de las tres temperaturas de humidificación.

En la figura 4.10 se puede observar como el modelo cuadrático propuesto se ajusta perfectamente a los datos experimentales. Su coeficiente de determinación siendo mayor a 99.50 % para las tres temperaturas de humidificación. La figura 4.11 muestra la evolución de los parámetros del modelo cuadrático con la temperatura de humidificación. En este caso, sí que se observa un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, de la temperatura de humidificación sobre los tres parámetros del modelo cuadrático de P_{cat}^0 en función de Q_{aire} . Se decidió emplear un modelo lineal para representar el efecto de la temperatura de humidificación sobre cada uno de los parámetros del modelo cuadrático:

$$A_{P_{cat}^0}(T_{hum}) = A_{P_{cat}^0, pdte} \cdot T_{hum} + A_{P_{cat}^0, catoo} \quad (4.5)$$

$$B_{P_{cat}^0}(T_{hum}) = B_{P_{cat}^0, pdte} \cdot T_{hum} + B_{P_{cat}^0, catoo} \quad (4.6)$$

$$C_{P_{cat}^0}(T_{hum}) = C_{P_{cat}^0, pdte} \cdot T_{hum} + C_{P_{cat}^0, catoo} \quad (4.7)$$

Tabla 4.2: Parámetros del modelo cuadrático de P_{cat}^0 en función de Q_{aire}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$T_{hum} = 30^\circ\text{C}$			
$A_{P_{cat}^0}$	$\text{mbar} \cdot \text{min}^2 \cdot \text{NL}^{-2}$	0.1812	± 0.0066
$B_{P_{cat}^0}$	$\text{mbar} \cdot \text{min} \cdot \text{NL}^{-1}$	5.444	± 0.061
$C_{P_{cat}^0}$	bar	0.98730	± 0.00072
$T_{hum} = 50^\circ\text{C}$			
$A_{P_{cat}^0}$	$\text{mbar} \cdot \text{min}^2 \cdot \text{NL}^{-2}$	0.2260	± 0.0068
$B_{P_{cat}^0}$	$\text{mbar} \cdot \text{min} \cdot \text{NL}^{-1}$	5.685	± 0.099
$C_{P_{cat}^0}$	bar	0.98636	± 0.00081
$T_{hum} = 70^\circ\text{C}$			
$A_{P_{cat}^0}$	$\text{mbar} \cdot \text{min}^2 \cdot \text{NL}^{-2}$	0.2500	± 0.0061
$B_{P_{cat}^0}$	$\text{mbar} \cdot \text{min} \cdot \text{NL}^{-1}$	5.778	± 0.059
$C_{P_{cat}^0}$	bar	0.98429	± 0.00049

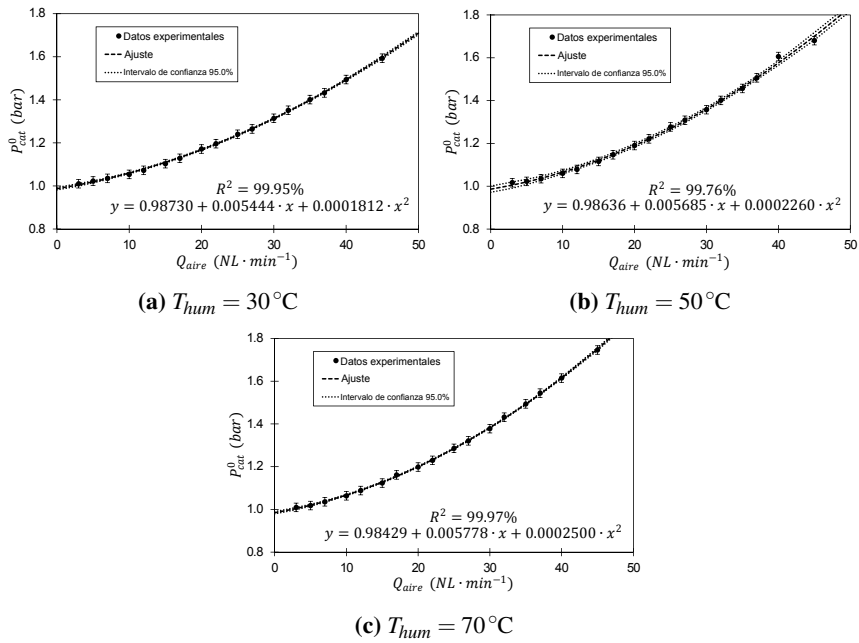


Figura 4.10: Modelo cuadrático ajustado de P_{cat}^0 en función de Q_{aire}

4.3 Resultados experimentales

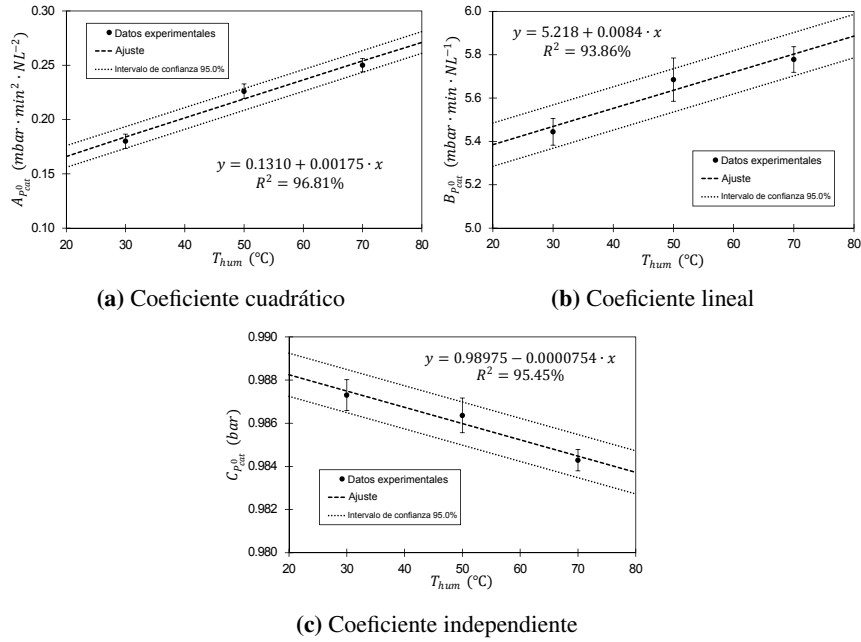


Figura 4.11: Efecto de la temperatura de humidificación sobre los parámetros del modelo de P_{cat}^0 en función de Q_{aire}

Tabla 4.3: Parámetros de los modelos lineales del efecto de T_{hum} sobre P_{cat}^0

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$A_{P_{ano}^0}$			
$A_{P_{cat_{pdte}}^0}$	$\text{mbar} \cdot \text{min}^2 \cdot \text{NL}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	0.00175	± 0.00021
$A_{P_{cat_{oo}}^0}$	$\text{mbar} \cdot \text{min}^2 \cdot \text{NL}^{-2}$	0.1310	± 0.0096
$B_{P_{ano}^0}$			
$B_{P_{cat_{pdte}}^0}$	$\text{mbar} \cdot \text{min} \cdot \text{NL}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	0.0084	± 0.0012
$B_{P_{cat_{oo}}^0}$	$\text{mbar} \cdot \text{min} \cdot \text{NL}^{-1}$	5.218	± 0.065
$C_{P_{ano}^0}$			
$C_{P_{cat_{pdte}}^0}$	$\text{bar} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	-7.54×10^{-5}	$\pm 9.5 \times 10^{-6}$
$C_{P_{cat_{oo}}^0}$	bar	0.98975	± 0.00050

Donde el subíndice *pdte* se refiere a la pendiente del modelo, y el subíndice *oo* se refiere a su ordenada en el origen. Los valores de los diferentes parámetros se obtuvieron ajustando las curvas de la figura 4.11 al modelo correspondiente. Los ajustes obtenidos se pueden ver sobre la propia figura; y los parámetros ajustados se recogen en la tabla 4.3. Se puede observar como los modelos lineales propuestos son capaces de ajustar correctamente las curvas de cada uno de los parámetros del modelo cuadrático en función de la temperatura de humidificación. Para los tres parámetros, el coeficiente de determinación del modelo lineal ajustado es superior al 93.00 %. Se deduce que los modelos cuadráticos propuestos, con parámetros que dependen linealmente de la temperatura de humidificación, ajustan correctamente los datos experimentales de la presión absoluta a la entrada del compartimento catódico de la pila de combustible.

La figura 4.12 muestra el gráfico de contorno asociado al modelo propuesto para la presión a la entrada del compartimento catódico, en bar. Se puede observar como tanto el caudal de aire, como la temperatura de humidificación, tienen un efecto sobre dicha presión. Por una parte, un aumento del caudal de aire va asociado a un aumento de la presión de entrada al cátodo. Por otra parte, el efecto de la temperatura de humidificación depende del caudal de aire. Para caudales de aire bajos, la temperatura de humidificación no tiene efecto sobre la presión a la entrada del compartimento catódico; mientras que para caudales de aire altos, la temperatura de humidificación sí tiene un efecto sobre la presión. En ese rango de caudales de aire, un aumento de la temperatura de humidificación se traduce en un aumento de la presión a la entrada del cátodo de la pila de combustible. Estas tendencias son consistentes con las observaciones realizadas en la figura 4.9.

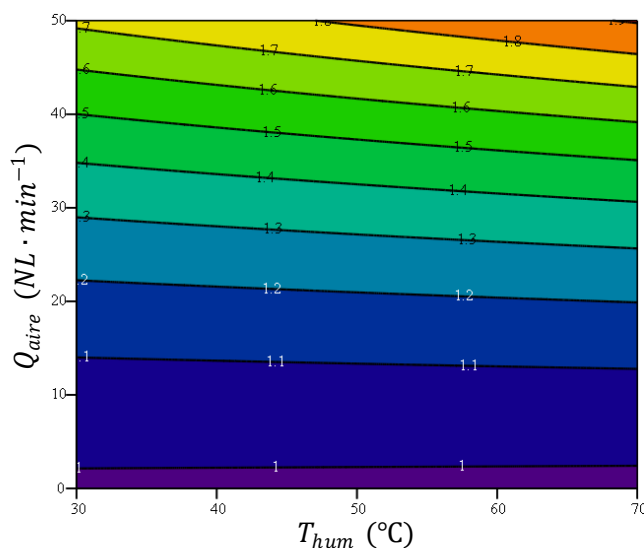


Figura 4.12: Gráfico de contorno del modelo propuesto para P_{cat}^0 , en bar

4.3.2 Experimentos de humedades

4.3.2.1 Compartimento anódico

La figura 4.13 muestra los resultados obtenidos al aplicar el protocolo del experimento de humedades, descrito en el apartado 4.2.2, al compartimento anódico. Dicha figura muestra la humedad (expresada como razón de humedad) del hidrógeno a su salida del humidificador para diferentes caudales de hidrógeno y temperaturas de humidificación. Se puede observar como para una temperatura de humidificación dada, la humedad del hidrógeno disminuye al aumentar el caudal de gas. Esto se debe a que al aumentar el caudal de hidrógeno, el tiempo de residencia del gas en el interior del humidificador disminuye; provocando que la humedad del gas de salida sea menor. Por otra parte, se observa como para un caudal dado, la humedad del gas aumenta significativamente al aumentar la temperatura de humidificación. La causa de esto es el aumento de la presión de vapor del agua con la temperatura.

En este caso, se decidió proponer una función exponencial para modelar la relación entre la razón de humedad del hidrógeno y su caudal:

$$H_{H_2}(Q_{H_2}) = A_{H_{H_2}} \cdot e^{-B_{H_{H_2}} \cdot Q_{H_2}} \quad (4.8)$$

Donde e denota la constante de Napier; $A_{H_{H_2}}$ corresponde con el factor preexponencial del modelo; y $B_{H_{H_2}}$ es el coeficiente exponencial. Se ajustaron las curvas experimentales obtenidas para las tres temperaturas de humidificación al modelo exponencial anterior. La tabla 4.4 recoge los parámetros ajustados del modelo; y la figura 4.14 muestra el modelo ajustado para cada una de las tres temperaturas de humidificación.

En la figura 4.14 se puede observar como el modelo exponencial propuesto se ajusta correctamente a los datos experimentales. El coeficiente de determinación es de 85.86 % para la serie experimental $T_{hum} = 30^\circ\text{C}$; de 90.95 % para la serie experimental $T_{hum} = 50^\circ\text{C}$; y de 89.37 % para la serie experimental $T_{hum} = 70^\circ\text{C}$. La figura 4.15 muestra la evolución de los parámetros del modelo exponencial con la temperatura de humidificación. En dicha figura se puede observar como la temperatura de humidificación tiene un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre ambos parámetros del modelo exponencial de H_{H_2} en función de Q_{H_2} . En este caso, se propuso un modelo exponencial para representar el efecto de la temperatura de humidificación sobre el parámetro preexponencial; y un modelo cuadrático para el coeficiente exponencial:

$$A_{H_{H_2}}(T_{hum}) = A_{H_{H_2}fac} \cdot e^{A_{H_{H_2}exp} \cdot T_{hum}} \quad (4.9)$$

$$B_{H_{H_2}}(T_{hum}) = B_{H_{H_2}cuad} \cdot T_{hum}^2 + B_{H_{H_2}lin} \cdot T_{hum} + B_{H_{H_2}oo} \quad (4.10)$$

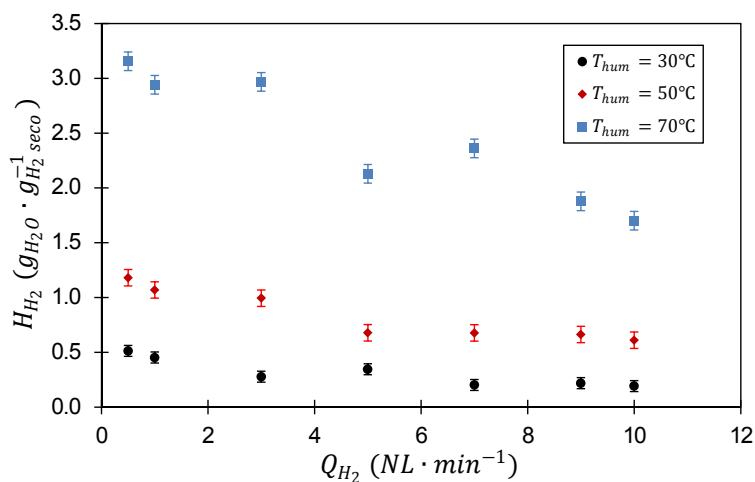


Figura 4.13: Evolución de la razón de humedad del hidrógeno con el caudal de hidrógeno y la temperatura de humidificación

Tabla 4.4: Parámetros del modelo exponencial de H_{H_2} en función de Q_{H_2}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$T_{hum} = 30^\circ\text{C}$			
$A_{H_{H_2}}$	$\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{H}_2 \text{ seco}}^{-1}$	0.502	± 0.056
$B_{H_{H_2}}$	$\text{min} \cdot \text{NL}^{-1}$	0.106	± 0.018
$T_{hum} = 50^\circ\text{C}$			
$A_{H_{H_2}}$	$\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{H}_2 \text{ seco}}^{-1}$	1.177	± 0.070
$B_{H_{H_2}}$	$\text{min} \cdot \text{NL}^{-1}$	0.0733	± 0.0091
$T_{hum} = 70^\circ\text{C}$			
$A_{H_{H_2}}$	$\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{H}_2 \text{ seco}}^{-1}$	3.24	± 0.16
$B_{H_{H_2}}$	$\text{min} \cdot \text{NL}^{-1}$	0.0598	± 0.0081

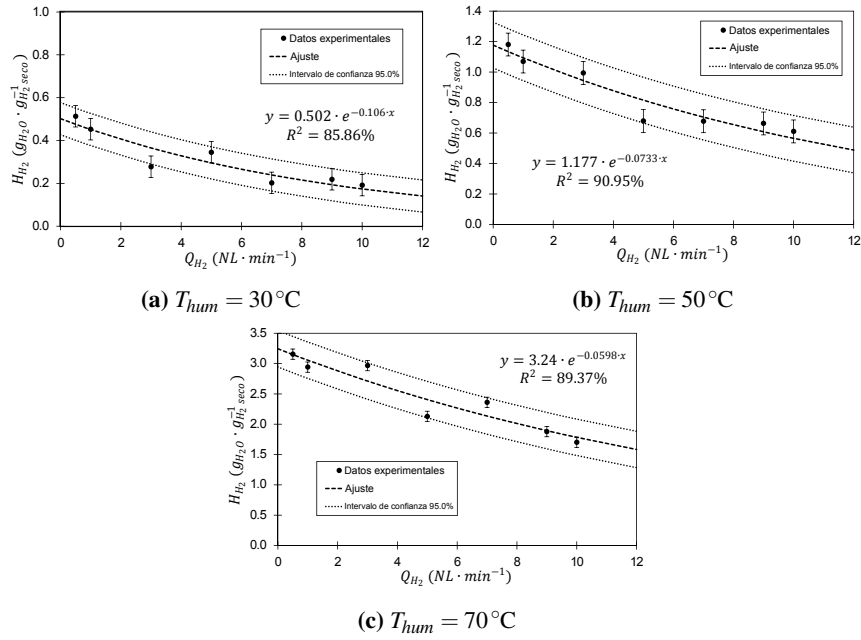


Figura 4.14: Modelo exponencial ajustado de H_{H_2} en función de Q_{H_2}

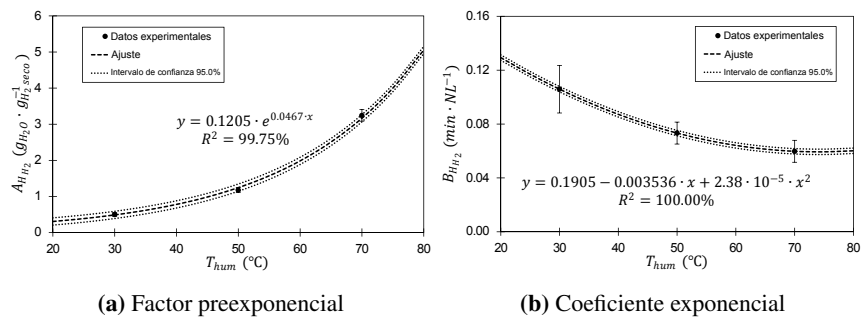


Figura 4.15: Efecto de la temperatura de humidificación sobre los parámetros del modelo de H_{H_2} en función de Q_{H_2}

Tabla 4.5: Parámetros de los modelos del efecto de T_{hum} sobre H_{H_2}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$A_{H_{H_2}}$			
$A_{H_{H_2}fac}$	$g_{H_2O} \cdot g_{H_2}^{-1}$	0.1205	± 0.0013
$A_{H_{H_2}exp}$	$^{\circ}C^{-1}$	0.0467	± 0.0015
$B_{H_{H_2}}$			
$B_{H_{H_2}cuad}$	$min \cdot NL^{-1} \cdot ^{\circ}C^{-2}$	2.38×10^{-5}	$\pm 8.2 \times 10^{-6}$
$B_{H_{H_2}lin}$	$min \cdot NL^{-1} \cdot ^{\circ}C^{-1}$	-0.003536	± 0.000082
$B_{H_{H_2}oo}$	$min \cdot NL^{-1}$	0.1905	± 0.0016

Donde el subíndice *fac* se refiere al factor preexponencial; el subíndice *exp*, al coeficiente exponencial; el subíndice *cuad*, al coeficiente cuadrático; subíndice *lin*, al coeficiente lineal; y el subíndice *oo*, al término independiente. Los valores de los diferentes parámetros se obtuvieron ajustando las curvas de la figura 4.15 al modelo correspondiente. Los valores de los parámetros ajustados se pueden ver en la tabla 4.5. En la figura 4.15, se puede observar como los modelos empíricos propuestos son capaces de ajustar correctamente la evolución de los parámetros del modelo exponencial con la temperatura de humidificación.

La figura 4.16 corresponde con el gráfico de contorno del modelo propuesto para la razón de humedad del hidrógeno a la entrada a la pila de combustible, en $g_{H_2O} \cdot g_{H_2}^{-1}$. Se puede observar que la humedad de la corriente de hidrógeno depende tanto del caudal de hidrógeno, como de la temperatura de humidificación. Para un caudal de hidrógeno dado, un aumento de la temperatura de humidificación produce un aumento de la humedad del hidrógeno; mientras que para una temperatura de humidificación dada, un aumento del caudal de hidrógeno se traduce en una disminución de la humedad del hidrógeno. Estas tendencias son consistentes con las observaciones realizadas en la figura 4.13. La forma de la superficie de contorno obtenida coincide con los resultados presentados por Iyuke y sus colaboradores [4]. Sin embargo, a diferencia del trabajo del equipo de Iyuke, en este trabajo no se ha alcanzado la zona de saturación, que aparecería como una zona de humedad constante en el gráfico de contorno.

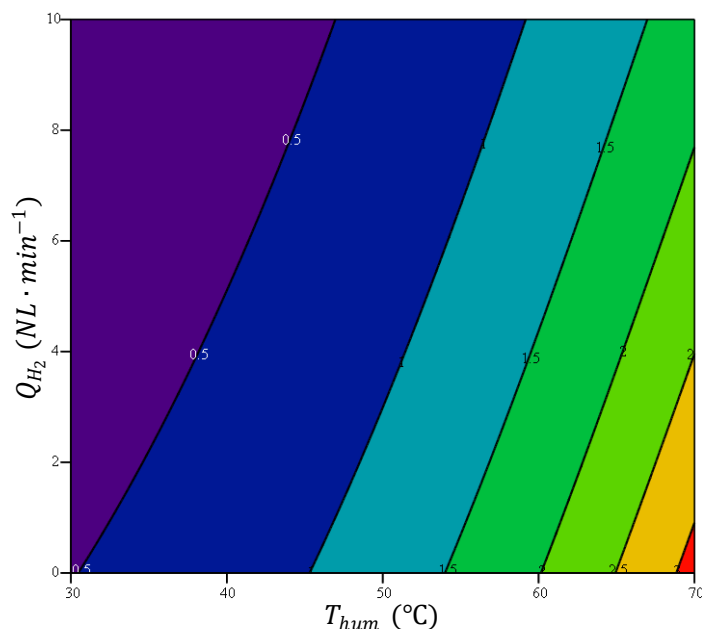


Figura 4.16: Gráfico de contorno del modelo propuesto para H_{H_2} , en $\text{g}_{H_2O} \cdot \text{g}_{H_2\text{ seco}}^{-1}$

4.3.2.2 Compartimento catódico

Empleando el mismo protocolo para el compartimento catódico, se consiguió determinar experimentalmente la razón de humedad de la corriente de aire, a la salida del humidificador, para diferentes caudales de aire, para cada una de las tres temperaturas de humidificación consideradas. La figura 4.17 muestra los resultados obtenidos para los experimentos de humedad catódicos. Estos resultados son totalmente análogos a los resultados de los experimentos de humedad anódicos, descritos en el apartado 4.3.2.1.

Al igual que en el caso del hidrógeno, se empleó un modelo exponencial para modelar la relación entre la razón de humedad del aire y su caudal:

$$H_{\text{aire}}(Q_{\text{aire}}) = A_{H_{\text{aire}}} \cdot e^{-B_{H_{\text{aire}}} \cdot Q_{\text{aire}}} \quad (4.11)$$

Donde $A_{H_{\text{aire}}}$ corresponde con el factor preexponencial del modelo; y $B_{H_{\text{aire}}}$ es el coeficiente exponencial. Este modelo se ajustó a las curvas experimentales obtenidas para cada una de las tres temperaturas de humidificación. Los ajustes obtenidos se pueden ver en la figura 4.18; y los parámetros de los modelos ajustados, en la tabla 4.6.

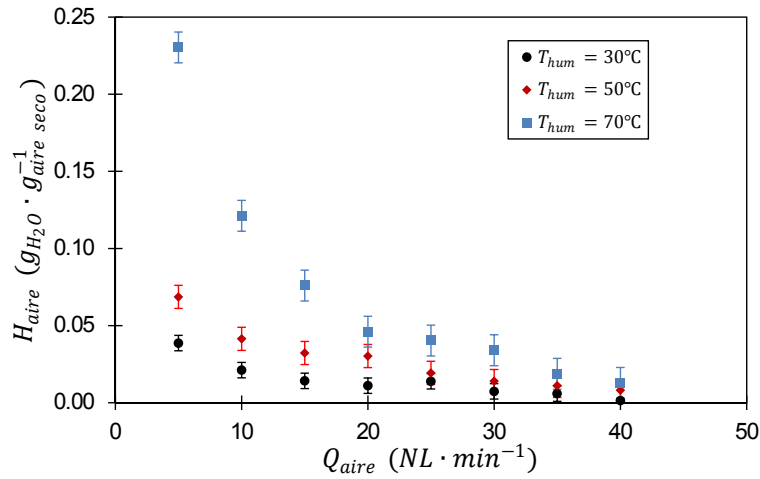


Figura 4.17: Evolución de la razón de humedad del aire con el caudal de aire y la temperatura de humidificación

Tabla 4.6: Parámetros del modelo exponencial de H_{aire} en función de Q_{aire}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$T_{hum} = 30^{\circ}\text{C}$			
$A_{H_{aire}}$	$\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{aire seco}}^{-1}$	0.051	± 0.012
$B_{H_{aire}}$	$\text{min} \cdot \text{NL}^{-1}$	0.0720	± 0.0094
$T_{hum} = 50^{\circ}\text{C}$			
$A_{H_{aire}}$	$\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{aire seco}}^{-1}$	0.088	± 0.012
$B_{H_{aire}}$	$\text{min} \cdot \text{NL}^{-1}$	0.0616	± 0.0047
$T_{hum} = 70^{\circ}\text{C}$			
$A_{H_{aire}}$	$\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{aire seco}}^{-1}$	0.365	± 0.025
$B_{H_{aire}}$	$\text{min} \cdot \text{NL}^{-1}$	0.0995	± 0.0073

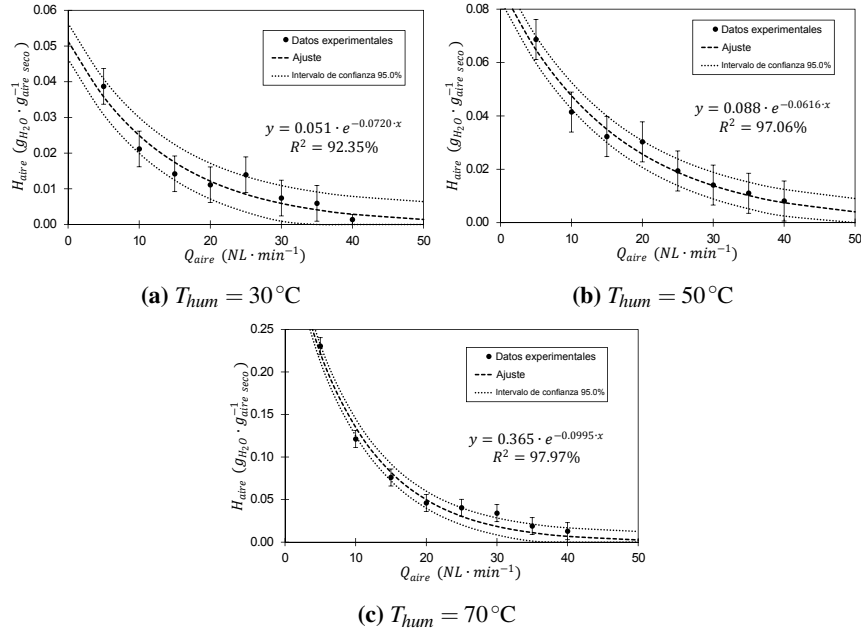


Figura 4.18: Modelo exponencial ajustado de H_{aire} en función de Q_{aire}

En la figura 4.18 se puede observar como el modelo exponencial propuesto se ajusta muy bien a los datos experimentales, con un coeficiente de determinación mayor al 92.00 %, para las tres temperaturas de humidificación. La figura 4.19 muestra la evolución de los parámetros del modelo exponencial con la temperatura de humidificación. Al igual que en el caso del hidrógeno, se observa como la temperatura de humidificación tiene un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre ambos parámetros del modelo exponencial de H_{aire} en función de Q_{aire} . Para el caso del aire, se propusieron el mismo tipo de modelos empíricos para representar el efecto de la temperatura de humidificación, que los propuestos para el hidrógeno:

$$A_{H_{aire}}(T_{hum}) = A_{H_{aire}_{fac}} \cdot e^{A_{H_{aire}_{exp}} \cdot T_{hum}} \quad (4.12)$$

$$B_{H_{aire}}(T_{hum}) = B_{H_{aire}_{cuad}} \cdot T_{hum}^2 + B_{H_{aire}_{lin}} \cdot T_{hum} + B_{H_{aire}_{oo}} \quad (4.13)$$

Los valores de los diferentes parámetros se obtuvieron ajustando las curvas de la figura 4.19 al modelo correspondiente. Los valores de los parámetros ajustados se pueden ver en la tabla 4.7. En la figura 4.19, se puede observar como los modelos empíricos propuestos también son capaces de ajustar correctamente en el caso del aire la evolución de los parámetros del modelo exponencial con la temperatura de humidificación.

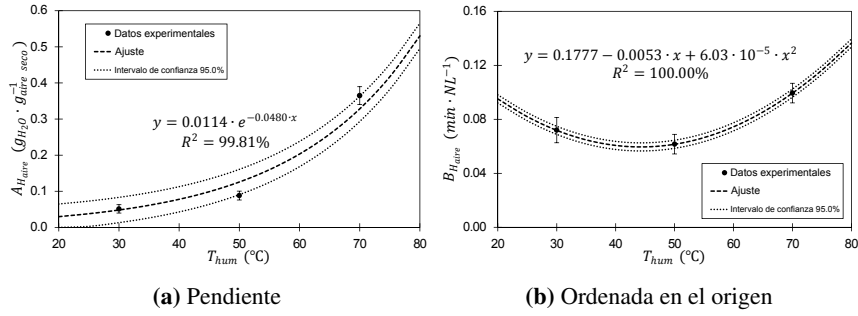


Figura 4.19: Efecto de la temperatura de humidificación sobre los parámetros del modelo de H_{aire} en función de Q_{aire}

Tabla 4.7: Parámetros de los modelos del efecto de T_{hum} sobre H_{aire}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$A_{H_{H_2}}$			
$A_{H_{aire\,fac}}$	$g_{H_2O} \cdot g_{aire\,seco}^{-1}$	0.0114	± 0.0021
$A_{H_{aire\,exp}}$	$^{\circ}C^{-1}$	0.0480	± 0.0013
$B_{H_{H_2}}$			
$B_{H_{aire\,cuad}}$	$min \cdot NL^{-1} \cdot ^{\circ}C^{-2}$	6.03×10^{-5}	$\pm 1.5 \times 10^{-6}$
$B_{H_{aire\,lin}}$	$min \cdot NL^{-1} \cdot ^{\circ}C^{-1}$	-0.0053	± 0.0010
$B_{H_{aire\,oo}}$	$min \cdot NL^{-1}$	0.1777	± 0.0015

La figura 4.20 muestra el gráfico de contorno del modelo propuesto para la razón de humedad del aire a la entrada a la pila de combustible, en $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{aire seco}}^{-1}$. En el caso del aire, se observan exactamente las mismas tendencias que las descritas para el hidrógeno. Sin embargo, en este caso, sí que se empieza a observar una zona del gráfico de contorno más aplanada, que corresponde con el principio de la zona de saturación descrita por Iyuke y sus colaboradores [4].

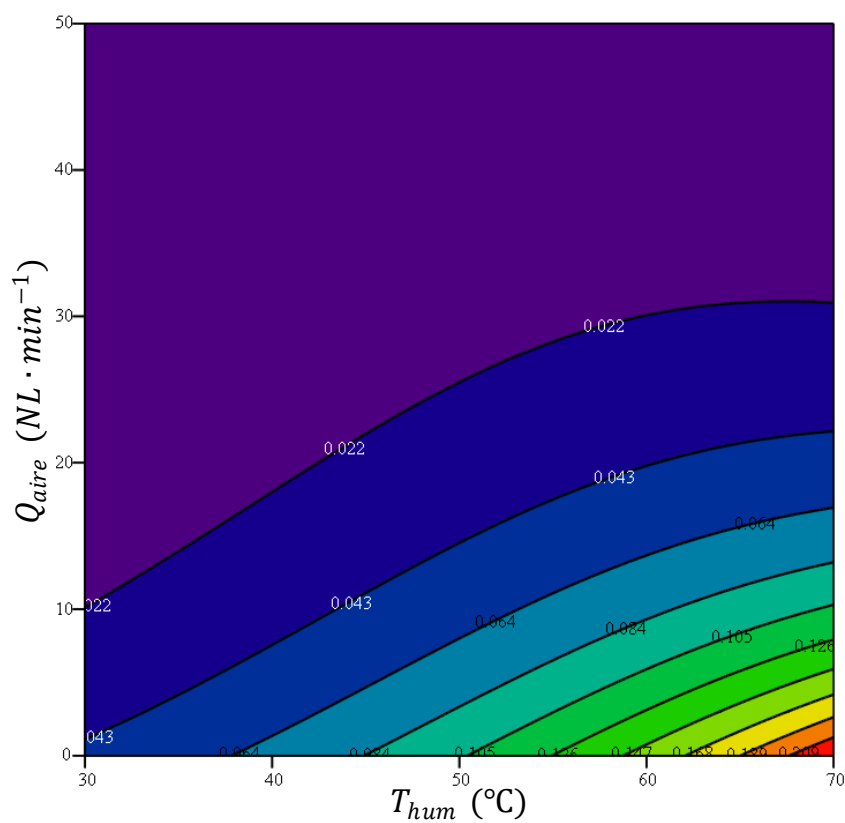


Figura 4.20: Gráfico de contorno del modelo propuesto para H_{aire} , en $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{aire seco}}^{-1}$

4.4 Conclusiones

En definitiva, en este capítulo se han obtenido modelos empíricos capaces de calcular las condiciones a la entrada de la pila de combustible (presiones y humedades) en función de los parámetros controlables del sistema (caudales y temperaturas de humidificación). Por un lado, en el caso de las presiones, los modelos obtenidos son:

$$P_{ano}^0 = 0.0081 \cdot Q_{H_2} + 0.9940 \quad (4.14)$$

$$P_{cat}^0 = [0.1310 + 0.00175 \cdot T_{hum}] \cdot 10^{-3} \cdot Q_{aire}^2 + [5.218 + 0.0084 \cdot T_{hum}] \cdot 10^{-3} \cdot Q_{aire} + [0.98975 - 7.54 \times 10^{-5} \cdot T_{hum}] \quad (4.15)$$

Y por otro lado, los modelos obtenidos para las humedades son:

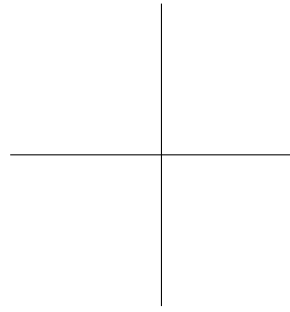
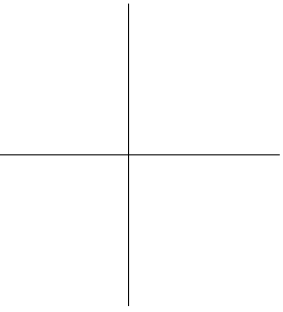
$$H_{H_2} = 0.1205 \cdot e^{0.0467 \cdot T_{hum}} \cdot e^{-[2.38 \times 10^{-5} \cdot T_{hum}^2 - 0.003536 \cdot T_{hum} + 0.1905] \cdot Q_{H_2}} \quad (4.16)$$

$$H_{aire} = 0.0114 \cdot e^{0.0480 \cdot T_{hum}} \cdot e^{-[6.03 \times 10^{-5} \cdot T_{hum}^2 - 0.0053 \cdot T_{hum} + 0.1777] \cdot Q_{aire}} \quad (4.17)$$

En estos modelos empíricos, las presiones vienen expresadas en bar; las humedades en $\xi_{H_2O} \cdot g_{gas}^{-1}$ seco; los caudales en $NL \cdot min^{-1}$; y las temperaturas de humidificación en °C.

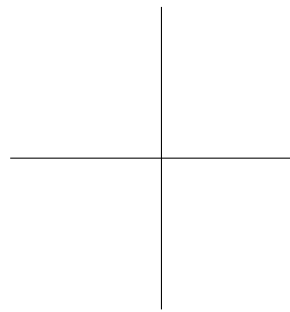
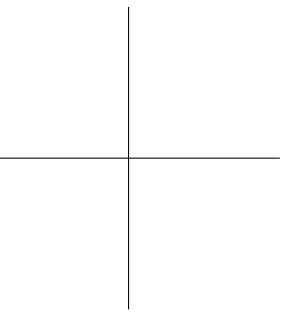
Referencias

- [1] F. Rouessac y A. Rouessac. *Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques*. Chichester: John Wiley & Sons, 2013.
- [2] DataUPV. *Datos históricos de la observación meteorológica en Valencia*. Universitat Politècnica de València. 2012. URL: <http://dataupv.webs.upv.es/>.
- [3] S. Bell. *A beginner's guide to humidity measurement*. Inf. téc. National Physical Laboratory (NPL), 2011.
- [4] S. Iyuke, A. B. Mohamad y W. R. W. Daud. "Estimation of humidification load from humidifier column by convective heat transfer in water-air-vapour system". *Chemical Engineering Science* 56.16 (2001), págs. 4949-4956.



Parte II

Elaboración del modelo estacionario



“Let us dismiss the question, “Have you proven that your model is valid?” with a quick NO. Then let us take up the more rewarding and far more challenging question: “Have you proven that your model is useful for learning more?””

James B. Mankin

“Without data you’re just another person with an opinion.”

William E. Deming

Capítulo 5

Modelo de pérdidas de circuito abierto

5.1 Introducción

El potencial termodinámico de una pila de combustible corresponde con la diferencia de potencial que se obtendría idealmente entre los bornes de dicha pila de combustible trabajando a circuito abierto, en unas condiciones de temperatura, presión y actividades de los reactivos dadas [1]. En consecuencia, en el caso ideal, el voltaje de circuito abierto de una monocelda de combustible debería corresponder con el potencial termodinámico para las condiciones en las que esté trabajando dicha monocelda. Sin embargo, en la práctica, el voltaje de circuito abierto es inferior al potencial termodinámico: incluso sin paso de corriente eléctrica, existen pérdidas de voltaje en una monocelda de combustible. Estas pérdidas se denominan pérdidas de circuito abierto [2].

Estas pérdidas de voltaje a circuito abierto afectan significativamente a la eficiencia de la celda de combustible, especialmente a bajas densidades de corriente, donde su efecto es más relevante [3]. Por ello es importante modelar adecuadamente estas pérdidas; puesto que un modelo que no las tenga en cuenta, no conseguirá ajustarse al comportamiento de la monocelda de combustible a bajas intensidades de corriente, en general; y a circuito abierto (intensidad nula), en particular.

Las pérdidas de circuito abierto engloban tres fenómenos diferentes [1]:

- El potencial mixto.
- El crossover de gases reactivos a través de la membrana.
- Las corrientes de cortocircuito interno.

En primer lugar, el potencial mixto se debe a que a potenciales superiores a 0.8 V (que se dan en monoceldas de tipo PEM operando a densidades de corriente bajas) el platino, situado en la capa de catalizador, no es estable y se oxida; creando una capa de PtO que cubre parcialmente la superficie del catalizador. El potencial mixto se compone del potencial de la semireacción catódica O_2/H_2O , y de la semireacción anódica Pt/PtO , y se traduce por una pérdida de potencial (un potencial de celda menor) respecto a la situación con platino puro en la capa de catalizador [3].

En segundo lugar, la membrana polimérica de una monocelda PEM es prácticamente impermeable a los gases reactivos; de hecho esa es una de sus funciones como se vio en el apartado 1.7.2.3. Sin embargo, pequeñas cantidades de gases (sobre todo de hidrógeno, por su pequeño tamaño) difunden desde el compartimento anódico al compartimento catódico. Este flujo difusivo de gases se denomina crossover. En principio hay crossover de todos los gases del sistema: hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. El primero desde el compartimento anódico hacia el catódico; y los dos restantes, en sentido opuesto. Sin embargo, a efectos prácticos el único crossover relevante es el de hidrógeno, puesto que debido a su tamaño molecular reducido, el flujo de crossover de hidrógeno es varios órdenes de magnitud superior al de los demás gases [4]. Por ello, en general, se suele asumir que el único crossover que existe en una monocelda de combustible de tipo PEM es el crossover de hidrógeno, desde el compartimento anódico al catódico.

Finalmente, como se describió en el apartado 1.7.2.3, la membrana PEM no es conductora de electrones. Los portadores de carga en dicha membrana son los protones. Sin embargo, algunos electrones pueden atravesar la membrana, creando así una corriente de cortocircuito interna [5].

Desde un punto de vista de las pérdidas de circuito abierto, los dos últimos fenómenos (crossover de hidrógeno y cortocircuitos internos) son equivalentes: un número menor de electrones circulará por el circuito externo. En el caso de las corrientes de cortocircuito esto es evidente; mientras que en el caso de los crossovers, al difundir el hidrógeno y reaccionar directamente en el compartimento catódico, dos electrones que deberían circular por el circuito externo no lo han hecho. Estas pérdidas son despreciables a intensidades elevadas; ya que a estas intensidades, la velocidad de permeación del hidrógeno, por una parte, y de los cortocircuitos electrónicos, por otra, son varios órdenes de magnitud inferiores a la velocidad de consumo total de hidrógeno y a la corriente eléctrica generada, respectivamente [6]. Además al aumentar la corriente generada por la monocelda, la concentración de hidrógeno sobre el electrodo disminuye, por lo que la fuerza impulsora de la

difusión lo hace también, haciendo aún más despreciable el fenómeno de difusión del hidrógeno hacia el compartimento catódico. Sin embargo, en circuito abierto estas pérdidas de corriente no son nada despreciables [7].

En este capítulo, se presenta la caracterización experimental de los crossovers de hidrógeno y las corrientes de cortocircuito interno en la monocelda estudiada en esta Tesis Doctoral. Los resultados de dicha caracterización experimental se emplearon para construir un modelo de pérdidas de circuito abierto de la monocelda caracterizada.

5.2 Selección de la metodología

5.2.1 Métodos disponibles para la determinación de crossovers

El fenómeno de crossover no es más que la permeación de un gas a través de una membrana. Se han desarrollado numerosas técnicas para realizar medidas de tasas de permeación de gases a través de membranas poliméricas en diversos campos de aplicación [5]. De todas ellas, sólo se consideraron para el presente trabajo las técnicas in-situ; puesto que se quiere realizar la caracterización sobre la propia monocelda comercial, operando en condiciones similares a las condiciones de operación típicas. En bibliografía, se han empleado numerosas técnicas para determinar la tasa de crossover en pilas de combustible de tipo PEM; las más relevantes siendo: el método volumétrico, el método del tiempo de retraso, la cromatografía de gases y las técnicas electroquímicas [5].

En primer lugar, el método volumétrico consiste en aplicar una presión superior de un lado de la membrana y medir el caudal permeado al otro lado [8]. Así por ejemplo, Sakai y sus colaboradores emplearon este método para determinar el coeficiente de permeación del hidrógeno y del oxígeno a través de membranas Nafion® [9].

En segundo lugar, el método del tiempo de retraso es similar a la técnica volumétrica, con la excepción que en el método del tiempo de retraso se mide el tiempo necesario para llenar un volumen dado, situado aguas abajo de la membrana [10]; en lugar de medir el caudal que atraviesa una determinada área, como en el método volumétrico. La principal ventaja del método del tiempo de retraso es que permite obtener las dos componentes del coeficiente de permeabilidad del gas [11]: la solubilidad y el coeficiente de difusión.

En tercer lugar, el método de la cromatografía de gases consiste en medir el cambio de concentración del gas aguas abajo, al aplicar la misma presión total, pero concentraciones de gas diferentes, en cada uno de los lados de la membrana [12].

Finalmente, las técnicas electroquímicas se basan en aplicar una diferencia de potencial eléctrico entre ambos lados de la membrana: esto provoca la aparición de una corriente eléctrica debida a la oxidación de los crossovers de gas. La medida de la evolución de

esta corriente eléctrica permite estimar el coeficiente de permeabilidad de la membrana [5]: el crossover de gas se mide gracias a la determinación de la corriente límite asociada al fenómeno de transferencia de masa del gas a través de la membrana. Las principales técnicas electroquímicas empleadas para caracterizar crossovers de gases son la voltamperometría de barrido lineal y la voltamperometría cíclica [4]. La ventaja que tienen las técnicas electroquímicas respecto a las demás técnicas es que además de poder determinar el flujo de crossover de gas a través de la membrana; también permiten estimar las corrientes de cortocircuito internas, cosa que las demás técnicas no son capaces de hacer [13].

5.2.2 Selección del método

Por una parte, el uso de las diferentes técnicas para un sistema determinado da resultados muy similares [5]; por lo tanto, desde un punto de vista de la exactitud de la técnica, todas son similares. Consecuentemente, en este caso, el criterio de la exactitud de los resultados obtenidos no permite realizar la selección del método.

Por otra parte, de todas las técnicas anteriormente descritas, únicamente los métodos electroquímicos son capaces de caracterizar las corrientes de cortocircuito. Por lo tanto, las técnicas electroquímicas son capaces de caracterizar simultáneamente dos de los tres fenómenos que se engloban en las pérdidas de circuito abierto; mientras que las demás técnicas sólo caracterizan uno de ellos.

Finalmente, el fenómeno de crossover depende fuertemente de las condiciones de operación de la membrana [14], por ello para obtener resultados lo más realistas posibles es importante realizar la caracterización en condiciones similares a las condiciones del sistema en operación normal [5]. De todas las técnicas citadas en el apartado anterior, la que menos cambios requiere respecto al sistema en operación normal es la técnica electroquímica: las técnicas volumétrica y del tiempo de retraso requieren la aplicación de presiones superiores en el lado anódico (puesto que se quiere caracterizar el crossover desde el lado anódico al catódico), cuando en operación normal se suele trabajar con presiones mayores en el lado catódico; y la técnica cromatográfica requiere la instalación de un cromatógrafo en el sistema, lo que evidentemente constituye una modificación importante del sistema respecto a sus condiciones de operación normal. Por su parte, las técnicas electroquímicas no requieren ningún cambio ni en la disposición del sistema (puesto que los electrodos se conectan a los electrodos de la propia monocelda de combustible), ni en las condiciones de operación (presiones, temperaturas, etc...).

Teniendo en cuenta todos estos factores, en el presente trabajo, se seleccionaron las técnicas electroquímicas para realizar la caracterización de los crossovers, ya que no sólo permiten realizar la caracterización sin realizar cambio alguno en el sistema respecto a su operación normal (lo que se traduce en resultados más realistas); sino que además per-

miten caracterizar simultáneamente las corrientes de cortocircuito internas, otro de los fenómenos de interés.

De todas las técnicas electroquímicas disponibles para esta tarea, en este trabajo se decidió emplear la voltamperometría de barrido lineal, por tratarse de una técnica sencilla (tanto en la medida, como en el análisis de los resultados), que está ampliamente extendida en la caracterización de crossovers de gases a través de membranas [5].

5.3 Trabajo experimental

5.3.1 Montaje experimental

La figura 5.1 muestra un esquema del montaje experimental empleado en los experimentos de caracterización de crossovers y corrientes de cortocircuito. Al comparar este esquema con el de la figura 3.2, se observa que una gran diferencia de los experimentos de caracterización de crossovers y corrientes de cortocircuito, respecto a la operación normal de la pila de combustible, es que el compartimento catódico se alimenta con nitrógeno puro, en lugar de con aire. En el esquema anterior, las corrientes de hidrógeno están representadas en rojo, y las de nitrógeno en verde. El nitrógeno se alimenta desde una bala de nitrógeno ultra puro (pureza >99.995 %) de 200 bar (a plena carga), que se encuentra en un silo de gases inertes.

En este montaje experimental, las voltamperometrías de barrido lineal se realizan mediante un potenciostato. En este caso se trabajó en modo potenciostático: el instrumento es el encargado de aplicar una diferencia de potencial, y de medir la corriente generada. En este caso, se empleó un equipo comercial: el Autolab[®] 302N potenciostato/galvanostato con módulo FRA, controlado mediante un ordenador de control con el software NOVA[®]. Se trata de un equipo de 4 conexiones: electrodo de trabajo (WE), contra electrodo (CE), electrodo de referencia (RE) y electrodo sensor (S). En este caso, se trabajó con una configuración de dos electrodos, como se puede ver en la figura 5.2. Dicha figura muestra las conexiones que se deben hacer entre el potenciostato y la monocelda a caracterizar para oxidar los crossovers de hidrógeno.

Debe notarse que en el presente estudio se caracteriza una única monocelda de todo el stack comercial: la monocelda 20, por los motivos que se explicaron en el apartado 3.9.

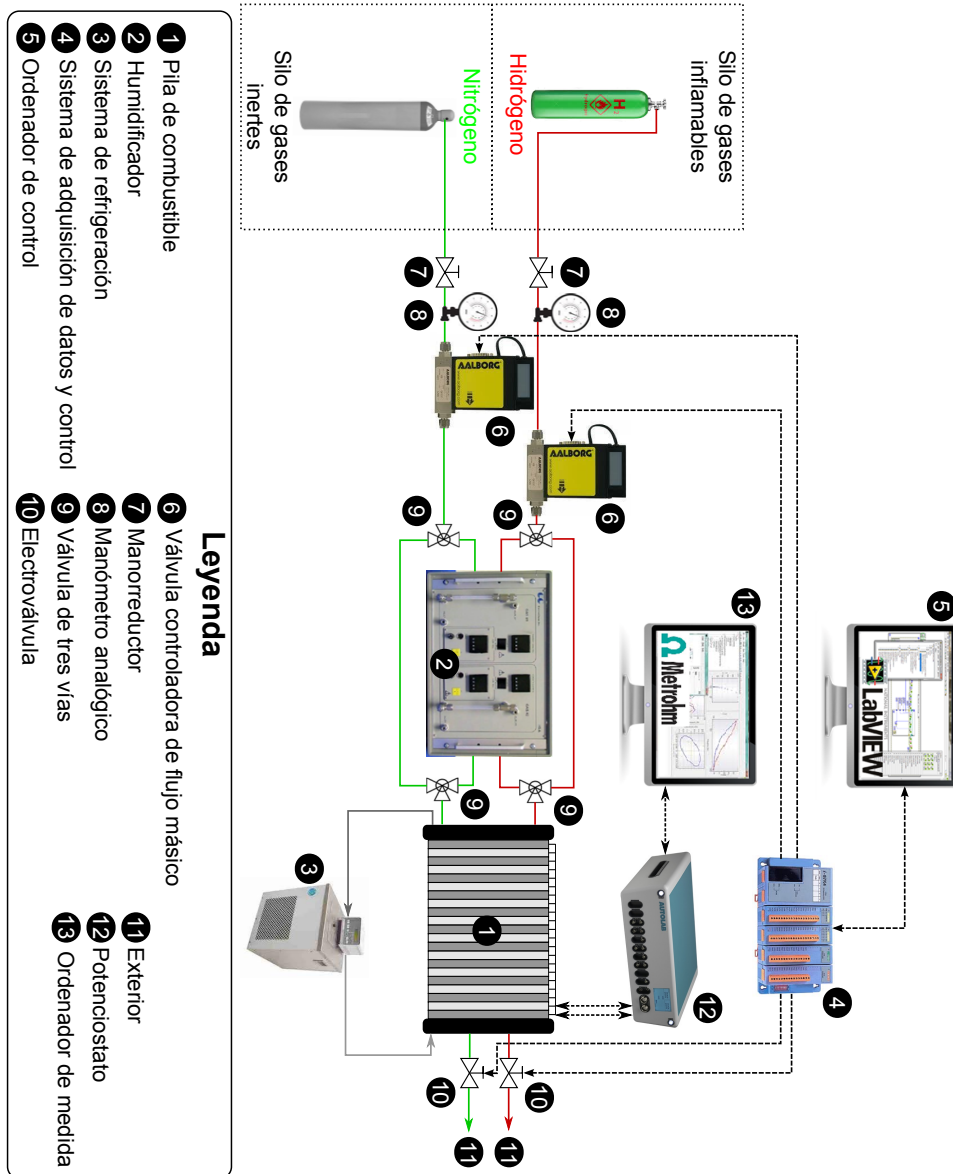


Figura 5.1: Esquema del montaje experimental de los experimentos de caracterización de cross-overs y corrientes de cortocircuito

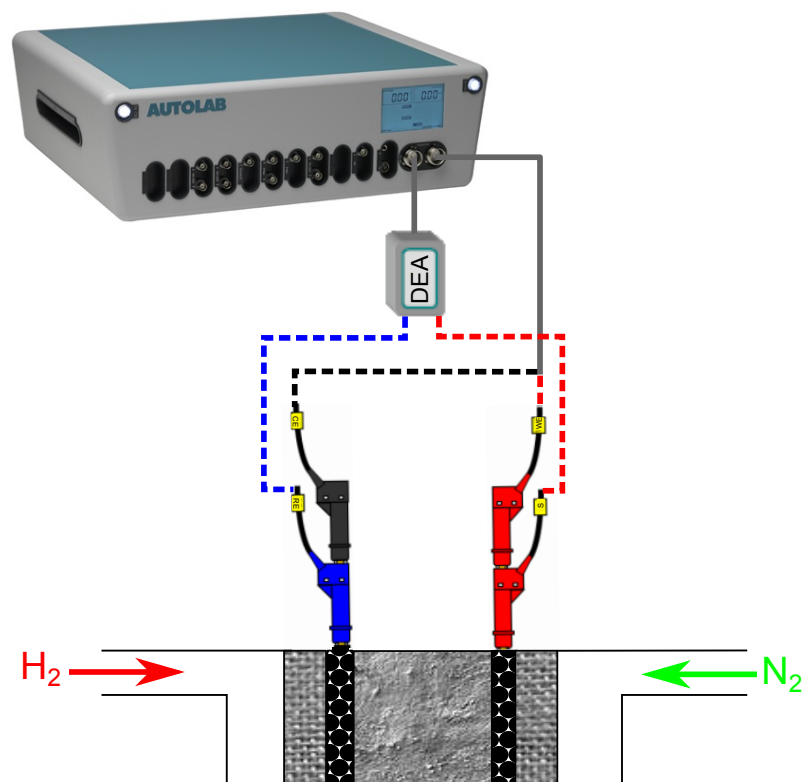


Figura 5.2: Conexiones del potenciostato

5.3.2 Procedimiento experimental

El procedimiento empleado en los experimentos de caracterización de crossovers y cortocircuitos internos es el que se describe a continuación. Inicialmente, se fijan los caudales de gases, la temperatura de operación y las temperaturas de humidificación correspondientes a las condiciones del experimento que se va a realizar. Se deja el sistema funcionando en estas condiciones durante 10 minutos para que se alcance el estado estacionario. Tras este periodo de estabilización, se inicia el barrido de potenciales aplicados: se comienza en un potencial inicial de 0.00 V, y se llega a un potencial final de 0.60 V, con un paso de 10 mV y una velocidad de barrido de $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. En experimentos previos, se determinó que esta velocidad de barrido era lo suficientemente baja para asegurar que se alcanza el estado estacionario para cada uno de los potenciales aplicados. De esta manera se obtiene la curva voltamperométrica, que corresponde con la curva de intensidad generada en función del potencial aplicado.

En algunos experimentos el potencial final de 0.60 V no es suficiente: para esos experimentos se continua el barrido por encima de 0.60 V, hasta obtener suficientes puntos. Aunque nunca se aplicará un potencial superior a 1.00 V; ya que a potenciales superiores, se comienza a oxidar el catalizador [4].

5.4 Diseño experimental

El objetivo de la caracterización experimental presentada en este capítulo es estudiar la evolución de los crossovers y las corrientes de cortocircuito internas con la intensidad de operación de la monocelda de combustible. En el capítulo 14 se estudiará el efecto de la temperatura de operación y de las humedades sobre estas pérdidas. Las presiones internas de los compartimentos de la monocelda están relacionadas con la intensidad generada por la monocelda. Por esta razón, el objetivo de este capítulo es estudiar la evolución de los crossovers y de las corrientes de cortocircuito con las presiones internas de los compartimentos de la monocelda, para unas condiciones de temperatura y humedad dadas. Por lo tanto, el diseño experimental deberá contemplar diferentes presiones internas de los compartimentos de la monocelda para unas condiciones dadas de temperatura y humedad (que serán las mismas para todos los ensayos).

En primer lugar, se deben seleccionar las condiciones de temperatura y humidificación a las que se van a realizar todos los ensayos. Para este estudio se decidió trabajar a una temperatura de operación de 50 °C, y una temperatura de humidificación igual para ambos gases, de 50 °C. Estos valores se seleccionaron por ser los valores medios de los rangos de temperaturas de operación y humidificación a los que opera la pila de combustible estudiada en esta Tesis Doctoral.

Tabla 5.1: Valor de los diferentes parámetros de operación del sistema

Variable del sistema	Valor
Presión manométrica de entrada de hidrógeno	1 bar
Presión manométrica de entrada de nitrógeno	2 bar
Caudal de hidrógeno	{2; 4; 6; 8} NL · min ⁻¹
Caudal de nitrógeno	{15; 35} NL · min ⁻¹
Temperatura de operación	50 °C
Temperatura de humidificación del hidrógeno	50 °C
Temperatura de humidificación del nitrógeno	50 °C
Grado apertura electroválvulas	100 %

En segundo lugar, cada ensayo se debe realizar a unas presiones internas diferentes, puesto que es el factor que se quiere estudiar. Sin embargo, como se explicó en el apartado 3.7, las presiones internas de los compartimentos no son variables directamente controlables mediante el sistema experimental. La presión interna de los compartimentos depende tanto de la presión de cada uno de los gases a la entrada del laboratorio, como del caudal del gas en cuestión (que marcará las pérdidas de presión entre el punto de entrada al laboratorio, de presión conocida, y el interior del compartimento). En este caso, para obtener diferentes valores de presión interna se optó por fijar la presión a la entrada del laboratorio y variar el caudal del gas correspondiente. Por lo tanto, las presiones de los gases de entrada al laboratorio se fijaron para todos los experimentos en 1 bar para el hidrógeno y en 2 bar para el nitrógeno, puesto que se trata de las presiones seleccionadas en el apartado 3.8. De esta manera, las diferentes presiones internas para cada ensayo se lograron variando el caudal de cada uno de los gases.

En este trabajo, se consideró un diseño experimental con 4 presiones diferentes del compartimento anódico (4 caudales de hidrógeno); y únicamente 2 presiones del compartimento catódico (2 caudales de nitrógeno). Los caudales de hidrógeno se seleccionaron uniformemente distribuidos sobre el rango de caudales en el que puede trabajar la válvula controladora de flujo másico de hidrógeno; mientras que los dos caudales de nitrógeno se seleccionaron en base al caudal de aire que se seleccionó en el apartado 3.8. La tabla 5.1 recoge los valores de cada uno de los parámetros experimentales de los experimentos de caracterización de crossovers y corrientes de cortocircuito.

En el capítulo 4 se elaboró un modelo empírico que relacionaba los caudales de los gases con su presión a la entrada de la pila de combustible y con su humedad. Empleando dichos modelos se determinó la presión a la entrada de cada compartimento y la humedad del gas, para cada uno de los caudales considerados en este diseño experimental. Además, la única reacción química que se da en el sistema durante la caracterización de los crossovers corresponde con la oxidación de dicho crossovers de hidrógeno, y se puede suponer

que la cantidad de gas que pasa por crossover es relativamente pequeña. Por ello se puede suponer que en los experimentos de caracterización de los crossovers, las presiones internas de cada uno de los compartimentos, P_{ano} y P_{cat} , son aproximadamente iguales a las presiones a la entrada del compartimento correspondiente, P_{ano}^0 y P_{cat}^0 . De esta manera se puede determinar la presión interna de ambos compartimentos, para los diferentes caudales considerados. Finalmente, empleando el dato de humedad del gas de entrada, se puede determinar la fracción molar de hidrógeno en la corriente de entrada. Combinando este valor, con el valor de la presión interna del ánodo, se puede calcular la presión parcial de hidrógeno en el compartimento anódico para cada uno de los caudales de hidrógeno considerados. Las tablas 5.2 y 5.3 recogen las presiones internas, y la presión parcial de hidrógeno, para cada uno de los caudales considerados.

En resumen, cada uno de los experimentos del diseño experimental corresponde a una presión interna diferente. De esta manera se podrá estudiar la evolución de los crossovers y de las corrientes de cortocircuito con la presión del compartimento anódico, la presión parcial de hidrógeno en dicho compartimento, y la presión del compartimento catódico, para unas condiciones de temperatura y humidificación fijas. Este siendo el objetivo marcado para el presente capítulo.

Tabla 5.2: Presión del compartimento anódico y presión parcial de hidrógeno para cada caudal de hidrógeno

Q_{H_2} (NL · min ⁻¹)	P_{ano} (bar)	x_{H_2}	P_{H_2} (bar)
2	1.010	0.532	0.5373
4	1.026	0.694	0.7120
6	1.042	0.773	0.8054
8	1.057	0.819	0.8657

Tabla 5.3: Presión del compartimento catódico para cada caudal de nitrógeno

Q_{N_2} (NL · min ⁻¹)	P_{cat} (bar)
15	1.120
35	1.450

5.5 Metodología

5.5.1 Fundamento de la metodología

Como se expuso en el apartado 5.2.2, en este trabajo se empleó la técnica de la voltamperometría potenciostática de barrido lineal. Esta técnica de caracterización de crossovers consiste en aplicar una diferencia de potencial entre los bornes de la celda de combustible alimentada con hidrógeno en el compartimento anódico y nitrógeno en el compartimento catódico, con la polaridad adecuada para conseguir oxidar el hidrógeno que pasa de la cámara anódica a la catódica. El compartimento catódico se alimenta con nitrógeno para asegurar que la única especie que se oxide sea el hidrógeno que cruza la membrana. Se realiza un barrido lineal creciente de potenciales, midiendo la intensidad de la corriente que se obtiene para cada potencial aplicado.

Mediante esta técnica se obtienen las curvas voltamperométricas, que corresponden con las curvas de intensidad frente a potencial aplicado. La figura 5.3 es una curva ejemplo de las curvas voltamperométricas que se obtuvieron en los experimentos de caracterización de crossovers. Se observa que a potenciales aplicados bajos, la intensidad es negativa (el sentido de la corriente va en sentido inverso al sentido de la diferencia de potencial aplicada); al aumentar la diferencia de potencial aplicada, la intensidad aumenta (se hace menos negativa), hasta llegar a anularse para un determinado voltaje aplicado. Si se sigue aumentando la diferencia de potencial por encima de este valor, la corriente se hace positiva (va en el mismo sentido que la diferencia de potencial), y aumenta con la diferencia de potencial aplicada. La forma general de la curva puede asimilarse a dos rectas de pendientes diferentes, que se intersectan en un punto de inflexión, o cambio de pendiente.

Como se vio en la figura 5.1, el sistema consiste en un potenciostato conectado a la monocelda a caracterizar. Puesto que se establece una corriente al aplicar la diferencia de potencial, y que la monocelda no es un conductor electrónico, debe producirse una reacción electroquímica para poder establecer la continuidad eléctrica del circuito. El primer paso es determinar cuáles son los procesos electroquímicos que ocurren en el interior de la monocelda durante el barrido de voltajes lineal.

Las conexiones del potenciostato (figura 5.2) son las adecuadas para que se produzca la oxidación del hidrógeno presente en el compartimento catódico (que ha cruzado desde el compartimento anódico, por crossover). Por lo tanto, en los experimentos de caracterización de crossovers, el compartimento catódico de la monocelda de combustible actúa como ánodo; mientras que el compartimento anódico actúa como cátodo. Para que pueda producirse la semireacción de oxidación del hidrógeno en el ánodo (compartimento catódico), se debe producir simultáneamente una semireacción de reducción en el cátodo (compartimento anódico). Las tres únicas especies presentes en el compartimento anódico son el hidrógeno que se alimenta a dicho compartimento; el agua en forma de humedad que lleva la corriente de hidrógeno; y los protones que se forman en el ánodo y que se

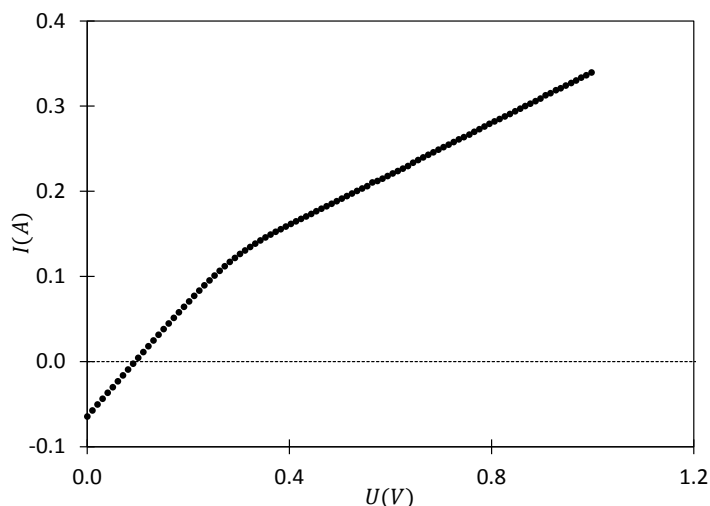


Figura 5.3: Curva tipo obtenida mediante voltamperometría lineal

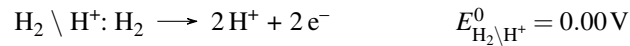
transportan a través de la membrana. Por lo tanto, una de estas tres especies (o alguna combinación de ellas) es la que se reduce. La reacción de reducción del hidrógeno tiene un potencial estándar de reducción de [15]:



Como se explicó en el apartado 5.3.2, en los ensayos de caracterización de crossovers no se alcanzan potenciales de este orden de magnitud. En consecuencia se puede asegurar con una probabilidad de error mínima, que en las condiciones de trabajo de los experimentos de caracterización de crossovers, el hidrógeno no se reduce en el cátodo. Por lo tanto, las únicas especies susceptibles de ser reducidas en el cátodo, durante estos ensayos, son el agua y los protones que se forman en el ánodo y que cruzan la membrana polimérica. Se observó que incluso sin humidificación, se establecía una corriente al cerrar el circuito. Esto indica que sí que se produce una reacción electroquímica, incluso si no hay agua en el cátodo. Se deduce que en condiciones de no humidificación, las especies que se reducen en el cátodo son los protones formados en el ánodo. Puesto que no hay razón que demuestre lo contrario, se extiende esta conclusión a cualquier nivel de humidificación: se considera pues que las especies que se reducen en el cátodo (compartimento anódico de la monocelda) son los protones, que llegan a través de la membrana y que se generan en el ánodo (compartimento catódico de la monocelda).

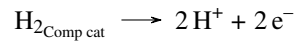
En definitiva, en el ánodo (compartimento catódico de la monocelda) se oxida el hidrógeno que ha cruzado a través de la membrana; y en el cátodo (compartimento anódico de la monocelda) se reducen los protones que son transportados por la membrana desde su

lugar de generación en el ánodo. Por lo tanto, en ambas semireacciones electroquímicas interviene el mismo par:

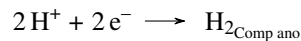


Nótese que el potencial estándar de reducción de este par redox es nulo. Esto se debe a que este es el par redox que se toma como referencia para la definición de los potenciales estándar de reducción [15].

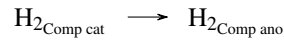
Por lo tanto, por una parte, en el ánodo (compartimento catódico de la monocelda) ocurre la siguiente semireacción de oxidación:



Por otra parte, la semireacción de reducción que ocurre en el cátodo (compartimento anódico de la monocelda) es:



Combinando ambas semireacciones se obtiene la reacción global que ocurre en la monocelda durante los ensayos de caracterización de los crossovers:



La reacción global del proceso se resume en que el hidrógeno del compartimento catódico se oxida para que se forme hidrógeno en el compartimento anódico. El hecho de que ambas semireacciones se produzcan en sitios diferentes del sistema es lo que permite que circule una corriente eléctrica por el circuito; los protones son los que aseguran la continuidad eléctrica del circuito en el interior de la monocelda. A continuación se va a estudiar el aspecto termodinámico de esta reacción electroquímica. Como se presentará en detalle en el capítulo 6, el potencial termodinámico asociado a una reacción electroquímica viene dado por:

$$E_{T,P} = E_{T_0,P_0}^0 + (T - T_0) \cdot \frac{\Delta s_{T_0,P_0}^0}{n \cdot \mathcal{F}} - \frac{\mathcal{R} \cdot T}{n \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln(Q_r) \quad (5.1)$$

Donde E_{T_0,P_0}^0 denota el potencial de celda termodinámico de la reacción en condiciones de temperatura, presión y actividades estándares; y $E_{T,P}$ denota el potencial termodinámico de la reacción a la temperatura T , la presión P , y actividades no estándares. n corresponde con el número de electrones intercambiados en la reacción (2 en este caso). \mathcal{F} es la

constante de Faraday, que se define como la carga eléctrica de un mol de electrones. T_0 denota la temperatura de referencia, 298.15 K; y $\Delta s_{T_0, P_0}^0$ denota la variación estándar de entropía asociada a la reacción global, en condiciones de temperatura, presión y actividades estándares. Finalmente, Q_r corresponde con el cociente de reacción; que en este caso viene dado por:

$$Q_r = \frac{a_{H_2\text{Comp ano}}^*}{a_{H_2\text{Comp cat}}^*} \quad (5.2)$$

a_i^* siendo la actividad efectiva del reactivo i sobre el electrodo en el que se produce la semireacción correspondiente.

Puesto que las especies que aparecen en dicho cociente de reacción son especies gaseosas, y que se trabaja en un rango de presiones y temperatura bajas, se puede asumir que las actividades de los reactivos son aproximadamente iguales a las presiones parciales efectivas de los reactivos sobre el electrodo:

$$a_{H_2\text{Comp cat}}^* \approx P_{H_2\text{Comp cat}}^* \quad (5.3)$$

$$a_{H_2\text{Comp ano}}^* \approx P_{H_2\text{Comp ano}}^* \quad (5.4)$$

Por lo que, en este caso, el cociente de reacción puede expresarse como:

$$Q_r = \frac{P_{H_2\text{Comp ano}}^*}{P_{H_2\text{Comp cat}}^*} \quad (5.5)$$

Por definición de potencial de celda estándar:

$$E_{T_0, P_0}^0 = E_{0, cat}^0 - E_{0, ano}^0 \quad (5.6)$$

Donde $E_{0, ano}^0$ y $E_{0, cat}^0$ corresponden respectivamente al potencial reversible estándar anódico y catódico. Puesto que en este caso el mismo par oxidoreductor interviene tanto en la semireacción anódica como en la semireacción catódica:

$$E_{0, cat}^0 = E_{0, ano}^0 = E_{H_2 \setminus H^+}^0 = 0.00 \text{ V}$$

Finalmente, por la definición de la variación estándar de entropía de una reacción:

$$\Delta s_{T_0, P_0}^0 = s_{H_2(g)}^0 - s_{H_2(g)}^0 = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (5.7)$$

Al introducir estas expresiones en la ecuación 5.1, se obtiene que el potencial termodinámico de celda de la reacción considerada viene dado por:

$$E_{T,P} = -\frac{\mathcal{R} \cdot T}{n \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln \left(\frac{P_{H_2\text{Comp ano}}^*}{P_{H_2\text{Comp cat}}^*} \right) \quad (5.8)$$

La relación entre el potencial de celda termodinámico y la variación de energía libre de Gibbs, para unas condiciones dadas, viene dada por la expresión:

$$\Delta G_{T,P} = -n \cdot \mathcal{F} \cdot E_{T,P} \quad (5.9)$$

Al introducir la ecuación 5.8 en esta definición, se obtiene la siguiente expresión para la variación de energía libre de Gibbs de la reacción considerada:

$$\Delta G_{T,P} = \mathcal{R} \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P_{H_2\text{Comp ano}}^*}{P_{H_2\text{Comp cat}}^*} \right) \quad (5.10)$$

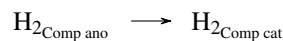
El signo de este término determina la espontaneidad de la reacción. El hidrógeno se alimenta directamente al compartimento anódico; mientras que el hidrógeno del compartimento catódico sólo proviene de los crossovers a través de la membrana. Se deduce que la presión parcial de hidrógeno en el compartimento anódico es mucho mayor que la presión parcial de hidrógeno en el compartimento catódico:

$$\frac{P_{H_2\text{Comp ano}}^*}{P_{H_2\text{Comp cat}}^*} > 1 \quad (5.11)$$

La constante de los gases ideales es una constante positiva. Además, por la tercera ley de la termodinámica, la temperatura es una magnitud positiva. Introduciendo estas condiciones en la ecuación 5.10, y sabiendo que la función logaritmo es una función estrictamente creciente en \mathbb{R}^+ , se deduce que:

$$\Delta G_{T,P} > 0 \quad (5.12)$$

Por lo tanto, la reacción considerada es no espontánea. Por lo que de no aplicar un potencial externo, la reacción espontánea que ocurre es la reacción inversa:





Tercera ley de la termodinámica

La tercera ley de la termodinámica, también conocida como el teorema de Nernst o el postulado de Nernst, fue desarrollada por el químico Walther Nernst durante los años 1906 – 1912. Esta ley establece que la entropía de un cristal perfecto a una temperatura de 0 K es exactamente igual a $0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Una versión alternativa de esta ley es que la entropía de un sistema en el cero absoluto es una constante definida. Esto se debe a que un sistema a temperatura absoluta nula se encuentra en su estado fundamental, por lo que su entropía viene determinada únicamente por la degeneración de dicho estado.

Inicialmente, la tercera ley de la termodinámica era una ley fundamental. Sin embargo, con el desarrollo de la mecánica estadística, pasó a ser una ley derivada, que provenía de leyes aún más básicas. La ley básica de la que se deriva principalmente es la definición estadístico-mecánica de la entropía. Por la teoría de Maxwell-Boltzmann, esta definición corresponde con:

$$S = k_b \cdot \ln \Omega$$

Donde k_b denota la constante de Boltzmann, igual a $(1.3806488 \pm 0.0000013) \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; y Ω representa el número de microestados posibles del sistema. En el caso de un cristal perfecto sólo existe un microestado fundamental. Por ello la entropía de un cristal perfecto en el cero absoluto es de:

$$S = k_b \cdot \ln 1 = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

En 1912, Nernst dedujo el teorema de inaccesibilidad del cero absoluto a partir de la tercera ley de la termodinámica. Según este teorema no se puede alcanzar el cero absoluto en un número finito de pasos. Un corolario de dicho teorema establece que no se pueden alcanzar temperaturas absolutas negativas.

Se tiene lo que se conoce como una pila de concentración. La corriente de electrones generada por la reacción espontánea va desde el compartimento anódico hacia el compartimento catódico. Este sentido corresponde con el sentido opuesto al del potencial aplicado por el potenciómetro conectado según las conexiones mostradas en la figura 5.2. Por el convenio de signos, esto corresponde con una corriente negativa.

Por lo tanto, cuando el potencial aplicado externamente es nulo (corte con el eje de las ordenadas en la figura 5.3) la reacción que ocurre es la reacción espontánea, que es la inversa de la reacción que se requiere para caracterizar los crossovers. Esto explica porqué a potencial aplicado nulo, la corriente medida es negativa: la reacción espontánea produce electrones en el compartimento anódico y los consume en el compartimento catódico; por lo que la corriente se establece desde el compartimento catódico hacia el compartimento anódico, lo que corresponde con el sentido negativo de corrientes.

💡 Pila de concentración

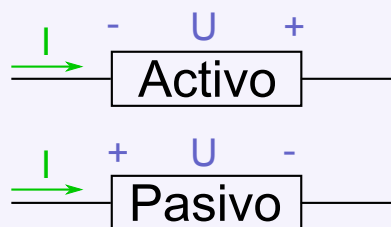
Una pila de concentración es un caso particular de pila galvánica en la que las dos semiceldas involucran al mismo par de óxido-reducción; la única diferencia entre ambas semiceldas siendo la concentración de las especies. En estas pilas se produce la misma semireacción en ambas semiceldas, pero en sentidos opuestos. Esto provoca un aumento de la concentración en la semicelda menos concentrada, y un descenso de la concentración en la semicelda más concentrada. Este tipo de pila produce un voltaje entre sus bornes a medida que intenta alcanzar el equilibrio químico, que se produce cuando las concentraciones de reactivos en las dos semiceldas se igualan.

El voltaje producido en los bornes de una pila de concentración puede determinarse mediante la ecuación de Nernst. Este tipo de pilas producen voltajes pequeños: a temperatura ambiente, una diferencia de concentraciones de un orden de magnitud produce un voltaje inferior a 60 mV. Por esta razón, las pilas de concentración no se emplean habitualmente para el almacenamiento de energía.

💡 Convención de corrientes y tensiones

Las corrientes eléctricas se representan mediante flechas; mientras que las tensiones se representan mediante un signo + y otro -. Por una parte, la convención de signos de corrientes establece que una corriente es positiva si la flecha va en el sentido de desplazamiento de las cargas positivas. Por otra parte, la convención de signos de tensiones establece que una tensión es positiva si el nodo + tiene un potencial eléctrico mayor que el borne -.

Según estas convenciones, en el caso de elementos activos la polaridad de la tensión se define de tal manera que la corriente salga del borne +; mientras que para elementos pasivos, dicha polaridad se define de tal manera que la corriente entre por el borne +:



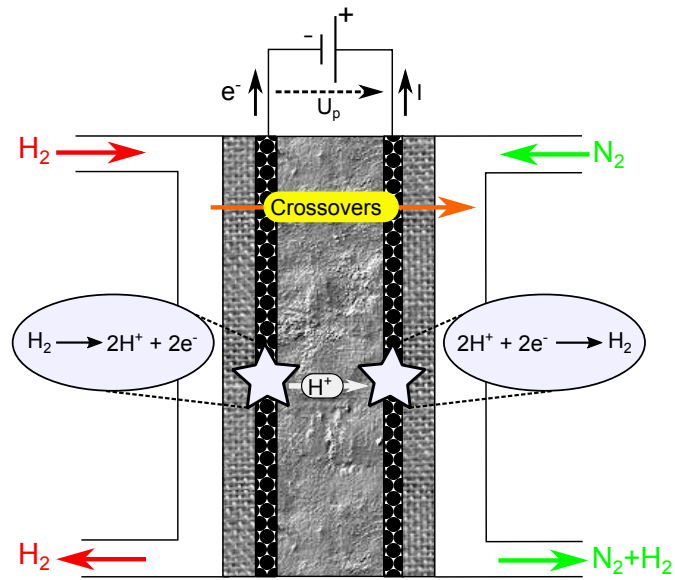
Al aplicar un potencial externo (gracias al potenciostato) se fuerza a los electrones a ir en el sentido opuesto. Para potenciales aplicados bajos, el potencial aplicado no es suficiente para revertir el sentido de la corriente, y lo único que consigue es disminuir la velocidad de la reacción espontánea: esto corresponde con una disminución en valor absoluto de la corriente (se hace menos negativa). Si se aumenta el potencial aplicado, llega un momento en que dicho potencial consigue compensar completamente la reacción espontánea: la velocidad neta de la reacción electroquímica es nula, y por lo tanto la corriente medida es nula. Este potencial corresponde con el potencial umbral, el potencial para el que se anula la corriente medida, identificado en la figura 5.3. Si se aumenta el potencial más allá del potencial umbral, éste es suficiente para forzar la reacción no espontánea, y por ello a partir del potencial umbral las corrientes obtenidas son positivas. La velocidad de la reacción no espontánea, y por lo tanto la corriente, aumentan con los aumentos del potencial aplicado a partir del potencial umbral a causa del aumento de la fuerza impulsora de la reacción no espontánea.

En definitiva, para potenciales aplicados inferiores al potencial umbral, la fuerza impulsora no es suficiente para forzar la reacción no espontánea, y por lo tanto actúa únicamente como freno de la reacción espontánea: por ello, para potenciales inferiores al umbral, las corrientes obtenidas son negativas, y un aumento del potencial aplicado se traduce en una corriente menor en valor absoluto. Para el potencial umbral, la fuerza impulsora consigue contrarrestar la fuerza electromotriz de la reacción espontánea, y por ello la corriente es nula. Finalmente, para potenciales aplicados superiores al potencial umbral, la fuerza impulsora es suficiente para forzar la reacción no espontánea: por lo que para estos potenciales aplicados, las corrientes obtenidas son positivas, y un aumento del potencial se traduce en una corriente mayor.

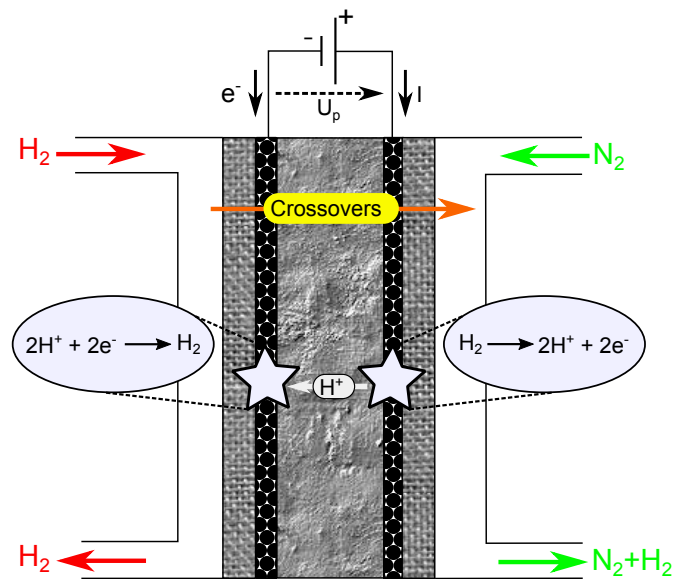
Los procesos electroquímicos que intervienen se recapitulan en la figura 5.4: la figura 5.4a muestra los procesos que se dan en el sistema para potenciales aplicados inferiores al potencial umbral (corrientes medidas negativas); y la figura 5.4b muestra los procesos que se dan en el sistema para potenciales aplicados superiores al potencial umbral (corrientes medidas positivas).

Una vez explicado el signo de las corrientes de la curva voltamperométrica, se va a tratar de explicar la forma global de dicha curva: dos tramos lineales con pendientes diferentes, separadas por un punto de inflexión.

En el sistema ocurren simultáneamente dos fenómenos al aplicar una diferencia de potencial con el potenciostato: la oxidación de los crossovers de hidrógeno y la aparición de corrientes de cortocircuito interno. Por una parte, el potenciostato se puede modelar como una fuente de tensión constante con un amperímetro en serie: la fuente de tensión es la encargada de aplicar el potencial deseado, mientras que el amperímetro mide la corriente que se establece para ese potencial aplicado. Por otro lado, los cortocircuitos internos se pueden modelar mediante una resistencia: al aplicar una diferencia de potencial entre los bornes de dicha resistencia, se establece una corriente por dicho cortocircuito interno. Finalmente, la oxidación de los crossovers de hidrógeno se puede modelar mediante un



(a) Potencial aplicado inferior al potencial umbral



(b) Potencial aplicado superior al potencial umbral

Figura 5.4: Reacciones que ocurren durante la medida de la curva voltamperométrica

electrolizador, puesto que se está forzando una reacción no espontánea. Puesto que los electrones que atraviesan el cortocircuito interno no intervienen en la reacción de oxidación de crossovers, y viceversa, se puede deducir que la resistencia de cortocircuito y el electrolizador están conectados en paralelo. La figura 5.5 muestra el circuito equivalente considerado para los ensayos de caracterización de crossovers; mientras que en la figura 5.6 se definen las magnitudes eléctricas de dicho circuito. Los sentidos de las corrientes y las polaridades de los voltajes se definieron según los criterios de signos descritos anteriormente. Un valor negativo de alguna de las magnitudes del circuito implicará que esa corriente o voltaje va en sentido opuesto al definido en la figura 5.6.

Aplicando las leyes de Kirchhoff al circuito de la figura 5.6, se obtienen las siguientes expresiones:

$$U_P = U_{CC} = U_{Cross} \quad (5.13)$$

$$I_P = I_{CC} + I_{Cross} \quad (5.14)$$

Leyes de Kirchhoff

Las leyes de Kirchhoff son dos leyes relacionadas con la corriente y el voltaje en circuitos eléctricos formados por elementos de parámetro globalizado. Se basan en los principios de conservación de carga y de energía. Fueron formuladas por Gustav Kirchhoff en 1845, y actualmente son empleadas extensamente en ingeniería eléctrica.

La primera ley de Kirchhoff, también conocida como la ley de las corrientes de Kirchhoff (KCL, por sus siglas en inglés), se basa en el principio de conservación de la carga eléctrica; y establece que la suma algebraica de las corrientes que confluyen en un nodo dado es cero. Definiendo las corrientes entrantes al nodo como positivas, y las salientes como negativas, la primera ley de Kirchhoff establece que en un nodo en el que confluyen n corrientes:

$$\sum_{k=1}^n I_k = 0$$

La segunda ley de Kirchhoff, también conocida como la ley de las tensiones de Kirchhoff (KVL, por sus siglas en inglés), se basa en el principio de conservación de la energía; y establece que la suma orientada de las tensiones en una malla determinada es cero. La segunda ley de Kirchhoff establece que en una malla con n tensiones:

$$\sum_{k=1}^n U_k = 0$$

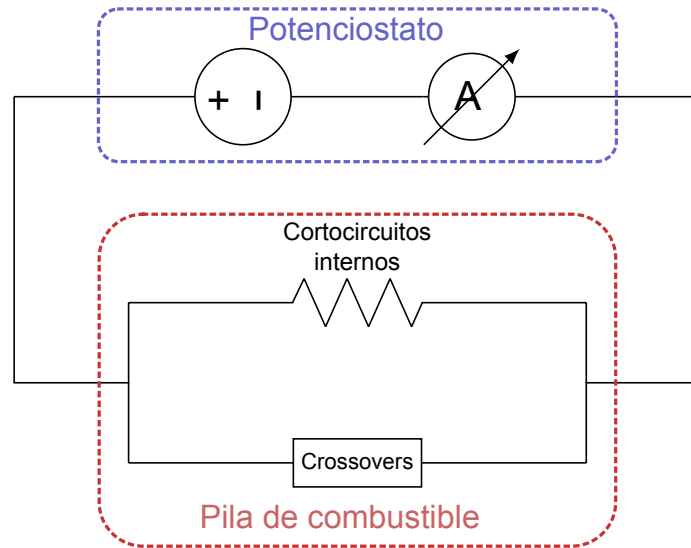


Figura 5.5: Circuito equivalente de los ensayos de caracterización de crossovers

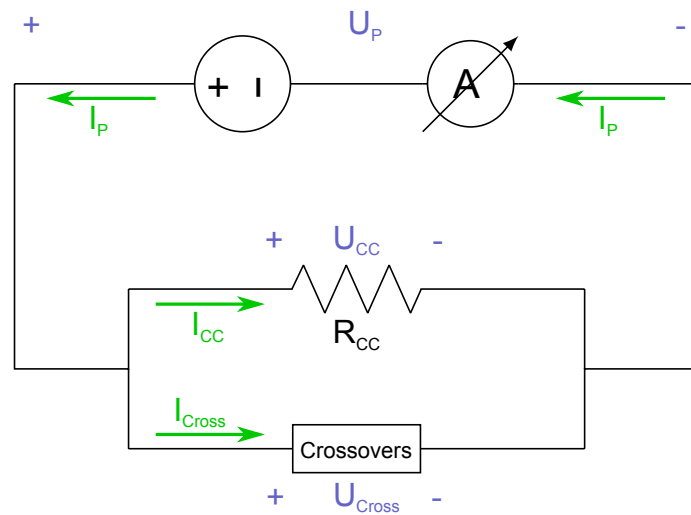


Figura 5.6: Definición de magnitudes del circuito equivalente



Gustav Kirchhoff (1824-1887)



Físico prusiano, nacido en 1824 en la ciudad prusiana de Königsberg, actualmente conocida como Kaliningrado. Hijo de Friedrich Kirchhoff, un abogado de la floreciente comunidad intelectual del Königsberg de la época. Ya durante su educación elemental, Gustav mostró grandes habilidades académicas. Gustav asistió de 1843 a 1846 a un seminario de física-matemáticas dirigido por Carl Gustav Jacob Jacobi, Franz Ernst Neumann y Friedrich Julius Richelot, en la Universidad Albertus de Königsberg. Se graduó en 1847, y se trasladó a Berlín, donde enseñó como privat-

dozent, profesor no remunerado, hasta 1850. En este año, dejó Berlín y se trasladó a Breslau, en la actual Breslavia, al ser nombrado profesor en dicha universidad. En Breslau conoció al químico Robert Bunsen, que pasó ahí un año académico (1851–1852), durante el que formaron una estrecha amistad. En 1854, Kirchhoff aceptó un puesto de profesor de física en la universidad de Heidelberg, en Alemania, alentado por Bunsen que trabajaba en ese momento en dicha universidad. En Heidelberg, Kirchhoff colaboró con el grupo del físico Hermann von Helmholtz, del que el propio Bunsen formaba parte. A finales de los años 1860, una enfermedad obligó a Kirchhoff a pasar el resto de su vida con muletas, y posteriormente, en silla de ruedas. A medida que su salud empeoraba, le resultó cada vez más difícil seguir con la experimentación; por lo que en 1875, aceptó la primera cátedra específicamente dedicada a la física teórica en Berlín, donde continuó con la enseñanza y la investigación teórica hasta su muerte en 1887.

En 1845, mientras aún era estudiante, Kirchhoff formuló sus leyes de los circuitos eléctricos, hoy omnipresentes en ingeniería eléctrica. Dicho estudio, inicialmente un simple ejercicio, se convirtió posteriormente en su tesis doctoral. En 1854, empezó a trabajar en el campo de la espectroscopia junto a Robert Bunsen. Junto a este último, inventó el espectroscopio. Posteriormente, formalizó las tres leyes que describen la composición espectral de la luz emitida por los objetos incandescentes. Si bien estas leyes de la emisión térmica también se denominan leyes de Kirchhoff, esta denominación es más común en el caso de las leyes de Kirchhoff de los circuitos eléctricos. En 1859, propuso su ley de la radiación térmica, que probó en 1861. Ese mismo año, Kirchhoff y Bunsen estudiaron el espectro del sol, identificando los elementos químicos de la atmósfera solar, y descubriendo en el transcurso de sus investigaciones dos nuevos elementos químicos, el cesio y el rubidio. En 1862, Kirchhoff propuso el nombre de radiación de cuerpo negro. Dicho trabajo fue fundamental para el desarrollo de la teoría cuántica. Finalmente, también realizó aportaciones de notable importancia en termodinámica, elasticidad y óptica.

Las magnitudes que se siguen durante los ensayos voltamperométricos, y que aparecen en las curvas voltamperométricas, son el potencial aplicado por el potencióstato, U_P ; y la intensidad que atraviesa el potencióstato, I_P .

Como se explicó anteriormente, para potenciales aplicados inferiores al potencial umbral, la intensidad total medida es negativa; lo que implica que va en sentido opuesto al representado en la figura 5.6. Por la ley de Ohm, la corriente en un componente pasivo de un circuito eléctrico siempre se establece en sentido opuesto al de la diferencia de potencial en bornes de dicho componente. Por ello, la corriente que atraviesa el cortocircuito interno siempre va en el sentido representado en la figura 5.6. Por lo tanto, para potenciales aplicados inferiores al potencial umbral, la corriente de oxidación de los crossovers es la que va en sentido negativo, forzando la corriente total a ir en sentido opuesto al representado en la figura 5.6. La discusión de porqué la corriente de oxidación de los crossovers va en sentido opuesto para potenciales aplicados bajos ya se presentó anteriormente. La figura 5.7 muestra el sentido de las corrientes para potenciales inferiores al potencial umbral.

El modelo del sistema presentado en la figura 5.5 es el que permite explicar el cambio de pendiente que se observa en las curvas experimentales. Puesto que el cortocircuito interno corresponde con una resistencia, la rama asociada a dicho cortocircuito presenta un comportamiento lineal: la corriente que atraviesa el cortocircuito crece linealmente con el potencial aplicado. Por el contrario, la rama asociada a la oxidación de los crossovers tiene un comportamiento asintótico: inicialmente al aumentar el potencial aplicado la corriente de oxidación del crossover aumenta también, puesto que una mayor fuerza impulsora (diferencia de potencial) se traduce en una mayor velocidad de reacción (y por lo tanto, en una mayor intensidad de corriente). Sin embargo, llega un potencial en el que el transporte de materia limita la velocidad de reacción: todo el hidrógeno que pasa por el crossover se oxida. Esta limitación por transporte de materia marca la intensidad máxima alcanzable: aunque se aumente más la fuerza impulsora (potencial aplicado) la intensidad no aumentará más, puesto que la limitación es por transporte de materia y no por cinética electroquímica. Por lo tanto, para potenciales aplicados bajos, un aumento de potencial se traduce en un aumento de las corrientes que atraviesan ambas ramas: tanto la del cortocircuito como la de oxidación de los crossovers. Mientras que una vez que se llega al potencial que lleva a una limitación por transferencia de materia, se alcanza la intensidad límite en la rama de la oxidación de los crossovers, y dicha corriente ya no aumenta más con aumentos posteriores del potencial aplicado. Esto corresponde con el punto de inflexión que presentan las curvas voltamperométricas experimentales. A partir de ese punto, un aumento del potencial aplicado se traduce únicamente en un aumento de la corriente de cortocircuito; la corriente de oxidación de los crossovers permaneciendo constante.

En resumen, para potenciales inferiores al potencial del punto de inflexión, un aumento de potencial provoca el aumento de las corrientes de ambas ramas; mientras que para potenciales superiores al potencial del punto de inflexión, un aumento de potencial provoca únicamente el aumento de la corriente que atraviesa el cortocircuito interno. Para estos potenciales, en la rama de la oxidación de los crossovers se ha alcanzado la intensidad límite relacionada con una limitación por transporte de materia: se está oxidando todo el

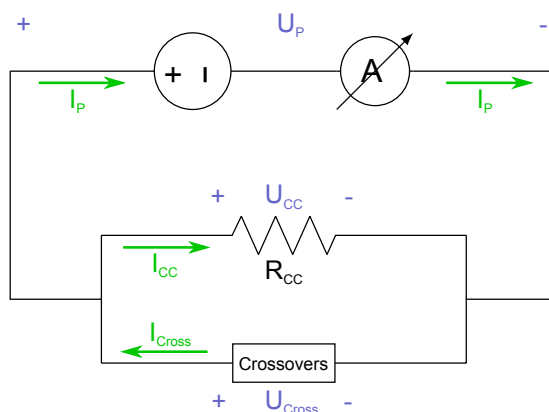


Figura 5.7: Sentido de las corrientes para potenciales aplicados inferiores al umbral

hidrógeno que cruza el crossover. Esto provoca que las curvas experimentales se compongan de dos tramos lineales con pendientes diferentes: en el primero se tiene tanto la contribución del aumento de la corriente de cortocircuitos como de la de oxidación de los crossovers; mientras que en el segundo se tiene únicamente la contribución del aumento de la corriente de cortocircuitos, puesto que la de oxidación de los crossovers no aumenta más al haberse alcanzado la limitación por transporte de materia.

5.5.2 Metodología para el análisis de resultados

Los dos parámetros que se pueden obtener de las curvas voltamperométricas, como la mostrada en la figura 5.3, son la intensidad límite asociada con la oxidación de los crossovers y la resistencia de cortocircuito interno. A continuación, se va a describir el procedimiento que se empleó para obtener cada uno de estos dos parámetros, de cada una de las curvas voltamperométricas experimentales.

Como se explicó en detalle en el apartado 5.5.1, en la zona lineal final se tiene únicamente la contribución de la corriente de cortocircuito, puesto que la de oxidación de los crossovers ha alcanzado su intensidad límite. Puesto que el cortocircuito interno se comporta como una resistencia, la ley de Ohm es aplicable a dicho cortocircuito interno. Se deduce que la pendiente del tramo lineal final corresponde directamente con la inversa de la resistencia del cortocircuito interno, R_{CC} . Por lo tanto, el primer paso del análisis de resultados es la determinación de la resistencia de cortocircuito. Para ello se empleó el método de los mínimos cuadrados para ajustar el tramo final de la curva experimental a un polinomio de primer orden:

$$I_{tf} = a_{tf} \cdot U_{tf} + b_{tf} \quad (5.15)$$

Donde el subíndice tf se refiere al tramo lineal final de la curva; y a y b son respectivamente la pendiente y la ordenada en el origen de la recta ajustada por mínimos cuadrados al tramo lineal final de la curva. Puesto que en dicho tramo final se ha alcanzado la intensidad límite de la corriente asociada con la oxidación de los crossovers, la corriente debida a dicha oxidación permanecerá constante con el potencial aplicado. En consecuencia, el término a_{tf} sólo incluye la contribución de las corrientes de cortocircuito. Puesto que dichas corrientes presentan un comportamiento óhmico, por la ley de Ohm se tiene que:

$$R_{CC} = \frac{1}{a_{tf}} \quad (5.16)$$

La figura 5.8 muestra la determinación de la resistencia de cortocircuito interno para el caso de la curva voltamperométrica ejemplo, mostrada en la figura 5.3. Los puntos experimentales marcados en gris corresponden con los puntos experimentales considerados en el ajuste lineal.

Ley de Ohm

La ley de Ohm fue postulada por Georg Simon Ohm en 1827; aunque en realidad había sido descubierta 46 años antes por el físico y químico británico Henry Cavendish, pero el carácter semiermitaño de éste había impedido su difusión. Se trata de una ley de la electricidad que establece que la corriente eléctrica entre dos puntos de un circuito eléctrico es directamente proporcional a la diferencia de potencial eléctrico entre ambos puntos. La constante de proporcionalidad siendo la inversa de la resistencia eléctrica del circuito entre ambos puntos. La fórmula general de la ley de Ohm establece que:

$$U = R \cdot I$$

Donde U denota el voltaje; I , la corriente; y R , la resistencia. Esta expresión guarda un gran parecido con otras leyes de fenómenos de transporte: como la ley de Hagen-Poiseuille en mecánica de fluidos; la ley de Fourier en transferencia de calor; o la primera ley de Fick en transferencia de materia. Esta similitud permite crear analogías entre los diferentes fenómenos de transporte.

En física, el término ley de Ohm se emplea igualmente para las diferentes generalizaciones de la ley originalmente formulada por Ohm. El ejemplo más simple es la reformulación de la ley de Ohm propuesta por Gustav Kirchhoff:

$$J = \sigma \cdot E$$

Donde J denota la densidad de corriente en un determinado punto de un material resistivo; E representa la intensidad del campo eléctrico en dicho punto; y σ corresponde con la conductividad del material.



Georg Simon Ohm (1789-1854)



Físico y matemático alemán, nacido en 1789 en una pequeña familia protestante de Erlangen, en Baviera. Hijo de Johann Wolfgang Ohm, un cerrajero que a pesar de no tener una gran educación formal, al ser un gran autodidacta, fue capaz de transmitir los conocimientos que había adquirido a sus hijos. Ya en su infancia temprana, Georg alcanzó un alto nivel de conocimientos en matemáticas, física, química y filosofía gracias a las lecciones de su padre. Con 11 años, Georg ingresó en la escuela de Erlangen. En comparación con la instrucción inspiradora que había recibido

de su padre, la formación que recibió en la escuela no le aportó casi nada, especialmente en el ámbito científico. Preocupado por este hecho, su padre lo mandó a Suiza cuando tenía 15 años. Allí tuvo que trabajar como profesor en escuelas y como tutor privado para poder subsistir.

En 1817, Ohm entró como profesor de matemáticas y física en el colegio Jesuita de Colonia. Este colegio contaba con un laboratorio de física muy bien equipado. De esta manera, Ohm pudo empezar con sus experimentos. Al ser hijo de cerrajero, tenía cierta experiencia práctica con dispositivos mecánicos; lo que le permitió crear instrumentos propios con los que realizar sus estudios sobre circuitos eléctricos. En 1825 comenzó a publicar los resultados de sus experimentos. En 1827, convencido de su descubrimiento, Ohm publicó su libro *Die Kette, Bearbeitet Mathematisch* (el circuito galvánico investigado matemáticamente), en el que presentó su teoría completa de la electricidad, en la que se incluía su famosa ley. Su trabajo fue recibido con poco entusiasmo por la comunidad científica de la época. Sintiendo despreciado, en 1828, Ohm renunció a su puesto en Colonia. A partir de ese momento, trabajó temporalmente en diferentes colegios de Berlín; y en 1833 aceptó una plaza de profesor en la escuela politécnica de Núremberg. Más allá de sus investigaciones sobre electricidad, en 1843 propuso el principio fundamental de la acústica fisiológica, conocido como ley acústica de Ohm o ley de fase acústica, que establece que un sonido musical es percibido por el oído como un conjunto de una serie de tonos armónicos puros constituyentes. Pero sus hipótesis no tenían una base matemática lo suficientemente sólida, y finalmente el físico August Seebeck desacreditó esta teoría. En 1852, logró el objetivo de toda su vida, obtuvo la cátedra de física de la universidad de Múnich. Dos años más tarde, murió en Múnich.

A pesar de que en un primer momento el trabajo de Ohm no fue bien recibido, constituyó una revolución de la teoría de los circuitos eléctricos. Por ello su trabajo fue finalmente reconocido por la Royal Society mediante la concesión de la Medalla Copley en 1841, y mediante el nombramiento como miembro extranjero en 1842. Además la unidad de la resistencia eléctrica del sistema internacional fue nombrada en su honor; al igual que un cráter en el lado oculto de la Luna.

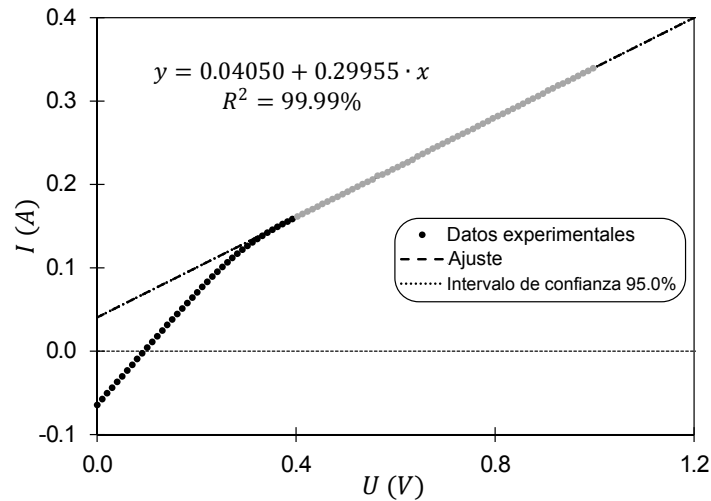


Figura 5.8: Determinación de la resistencia de cortocircuito mediante ajuste lineal del tramo lineal final

Como se puede ver en la figura 5.8, la pendiente de la recta de ajuste al tramo lineal final es:

$$a_{\text{tf}} = (0.29955 \pm 0.00026) \text{ S (95.0 \%)}$$

Aplicando la ecuación 5.16, se obtiene que la resistencia de cortocircuito interno en este caso es:

$$R_{\text{CC}} = \frac{1}{0.29955} = (3.3383 \pm 0.0029) \Omega \text{ (95.0 \%)}$$

Como se puede observar en la figura 5.8, el tramo lineal final está formado por un número bastante elevado de puntos. En principio se puede seleccionar cualquier número de ellos para realizar el ajuste lineal. Sin embargo, el número de puntos del tramo final considerados para realizar el ajuste afecta ligeramente al valor calculado de la resistencia de cortocircuito. El problema reside en que la variabilidad asociada a la selección del número de puntos considerados en el ajuste es del mismo orden de magnitud que la variabilidad debida a las propias condiciones de operación. Con el objetivo de reducir la variabilidad de los resultados debida al número de puntos empleados para el ajuste, se definió un criterio de selección del número de puntos que se empleó en el análisis de todas las curvas experimentales.

Se consideraron dos premisas para el diseño del criterio de selección del número de puntos. La primera premisa es que únicamente se deben considerar puntos del tramo final de la curva experimental. No se deben considerar en el ajuste puntos anteriores al punto de inflexión, puesto que en el primer tramo lineal, la corriente de oxidación de *crossovers* aún no ha alcanzado su intensidad límite. Y la segunda premisa es que se debe emplear el máximo número de puntos posible, para minimizar los errores experimentales.

Por lo tanto, el primer paso del criterio de selección debe ser la determinación del punto de inflexión. Este punto marca una cota superior al número de puntos considerados en el ajuste: para cumplir con la primera premisa no se podrá considerar un número mayor de puntos que el determinado por el punto de inflexión; puesto que de lo contrario, se estarían incluyendo en el ajuste puntos del primer tramo. En algunos casos, las dos pendientes son lo suficientemente diferentes para que el punto de inflexión sea distinguible gráficamente sobre la propia curva voltamperométrica, como es el caso de la curva ejemplo presentada en la figura 5.3. Sin embargo, hay otros casos en los que las pendientes son relativamente similares, y el punto de inflexión no es fácilmente distinguible gráficamente sobre la propia curva voltamperométrica. Por ello, hay que emplear un método alternativo al método gráfico para determinar con mayor precisión el punto de inflexión.

Cowan y Brown presentaron un método para determinar los puntos de inflexión relacionados con limitaciones por transferencia de materia (intensidades límite) en celdas de electrodiálisis [16]. La ventaja de este método es que permite obtener, con gran precisión, puntos de inflexión con cambios muy ligeros de pendiente, que por lo tanto, son difícilmente distinguibles en curvas $U - I$. El método de Cowan-Brown se basa en la representación de U/I en función de $1/I$. Este tipo de representación para un sistema con cambio de pendiente consiste en dos tramos lineales de pendientes de signos opuestos, como se puede observar en la figura 5.9. El método establece que el punto de inflexión corresponde con la intersección de las prolongaciones de ambos tramos lineales.

En la figura 5.9, los tramos negro y gris corresponden con los dos tramos lineales, que son los que se prolongan para obtener el punto de intersección que marca el punto de inflexión. El tramo intermedio verde es un tramo de transición entre cada uno de los tramos lineales.

Rapp y Pfromm presentaron una modificación del método de Cowan-Brown [17]. En dicho método modificado, en lugar de determinar el punto de inflexión a partir del punto de intersección de los dos tramos lineales, se determina el punto de inflexión a partir del mínimo de la curva (situado en la zona de transición entre los tramos lineales). En la figura 5.9, se puede comprobar como ambos métodos dan resultados para el punto de inflexión muy similares. Puesto que ambos métodos dan resultados similares, en este trabajo se optó por emplear el método modificado de Cowan-Brown para determinar el punto de inflexión, puesto que en la práctica es más simple obtener un punto mínimo que el punto de intersección de dos tramos lineales.

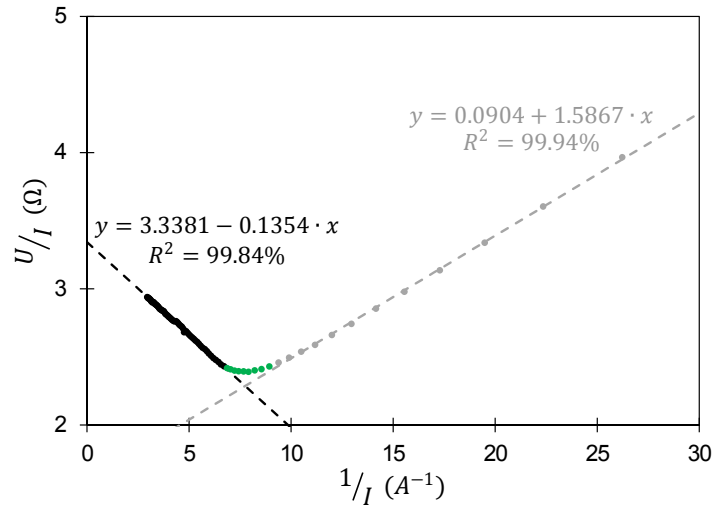


Figura 5.9: Representación de Cowan-Brown para la determinación de puntos de inflexión

Por lo tanto, el primer paso del criterio de selección, la determinación del punto de inflexión que marca el número máximo de puntos que se pueden considerar en el ajuste lineal, se realizó aplicando el método modificado de Cowan-Brown.

Una vez determinado el punto de inflexión, en un segundo paso se procede a ajustar el segundo tramo de la curva voltamperométrica empleando diferentes números de puntos de la parte final de la curva para el ajuste. Para cada uno de los ajustes obtenidos, se calcula la inversa de la pendiente; y se representa dicho valor en función del número de puntos considerados. El conjunto de puntos considerados para el ajuste siempre se empieza a construir desde el último punto experimental. Así por ejemplo, un número de puntos considerados de 4 indica que se consideran los 4 últimos puntos de la curva experimental para el ajuste lineal. La figura 5.10 muestra la gráfica obtenida al realizar este paso para el caso de la curva voltamperométrica mostrada en la figura 5.3.

La línea discontinua vertical de la figura 5.10 identifica el punto de inflexión, determinado mediante el método de Cowan-Brown modificado. En dicha figura se observan tres zonas, que han sido marcadas sobre la propia figura:

- Zona I. Zona de la curva a la derecha de la línea discontinua;
- Zona II. Zona media de la curva, a la izquierda de la línea discontinua;
- Zona III. Zona inicial de la curva.

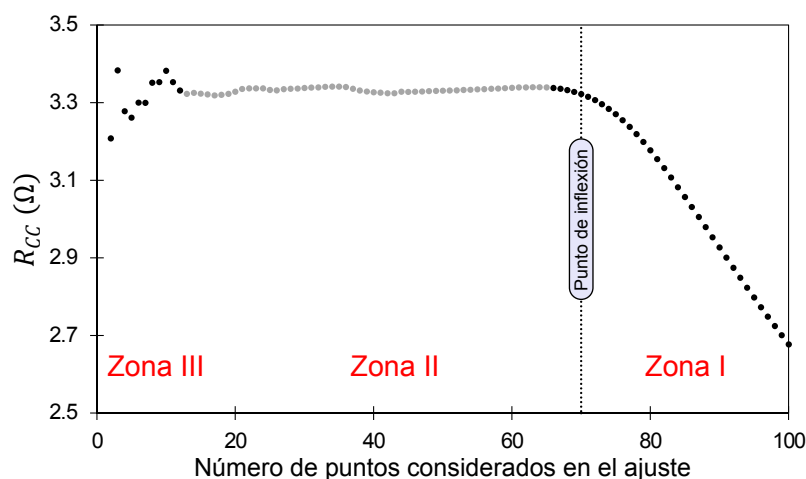


Figura 5.10: Variación de la inversa de la pendiente del ajuste lineal con el número de puntos considerados

En primer lugar, para un número elevado de puntos considerados en el ajuste (zona I), la resistencia obtenida decrece al aumentar el número de puntos considerados en el ajuste. Esto se debe a que en esa zona se están considerando puntos anteriores al punto de inflexión; por lo que considerar un punto extra provoca que se considere más parte del primer tramo lineal en el ajuste, y puesto que dicho tramo tiene una pendiente mayor, la resistencia obtenida (inversa de la pendiente) es menor. Esta zona debe evitarse, puesto que se violaría la primera premisa. En segundo lugar, para un número intermedio de puntos (zona II), la resistencia obtenida es aproximadamente constante con el número de puntos considerados para el ajuste. En esta zona se están considerando únicamente puntos del tramo lineal final (con pendiente única), y debido a que el número de puntos considerados para el ajuste en esta zona es relativamente grande, la eliminación de un punto del ajuste no provoca cambios significativos en la pendiente del ajuste (y por lo tanto en la resistencia determinada) debido al efecto tampón del número elevado de puntos considerados para el ajuste. Finalmente, para un número bajo de puntos (zona III), la resistencia obtenida varía aleatoriamente y marcadamente con el número de puntos considerados para el ajuste. Al igual que en la zona II, en esta zona se están considerando únicamente puntos del tramo final lineal de pendiente única; pero el número de puntos considerados para el ajuste es bajo, por lo que el efecto promediador debido al gran número de puntos no existe: la eliminación de un punto del ajuste provoca un cambio significativo en la pendiente determinada (y por lo tanto, en la resistencia calculada). Esto lleva a la variación aleatoria de la resistencia calculada con el número de puntos considerados, cuando dicho número es pequeño.

Es evidente que el número de puntos a considerar en el ajuste debe determinarse de tal manera de que se esté en la zona II. Esto se debe a que la zona I considera puntos ante-

riores al punto de inflexión, y por lo tanto, debe evitarse a toda costa para poder cumplir con la primera premisa; mientras que la zona III presenta una gran variabilidad de los resultados con el número de puntos considerados en el ajuste. Por ello se debe trabajar en la zona II, en la que se emplea el efecto tampón del número de puntos para obtener el valor de resistencia representativo del conjunto de puntos que constituyen el tramo lineal final de la curva voltamperométrica experimental. Sin embargo, esta zona se obtiene para un número diferente de puntos en cada curva experimental: por lo que no se puede generalizar un criterio de selección del número de puntos a considerar en el ajuste. Por ello, para poder asegurar que se selecciona un número de puntos en la zona II, hay que realizar el estudio de sensibilidad anterior para cada curva experimental. Por lo que para cada una de las curvas experimentales obtenidas, se construyó la curva de resistencia calculada en función del número de puntos considerados en el ajuste. De esa manera se pudo identificar la zona II para cada una de las curvas voltamperométricas experimentales. En la figura 5.10 los puntos que forman la zona II, para esa curva experimental, se muestran de color gris.

Una vez identificada la zona II, con el fin de cumplir la segunda premisa, la resistencia R_{CC} se calcula como la media aritmética de la totalidad de los puntos de la zona II. De esta manera se obtuvo la resistencia de cortocircuito interno, R_{CC} , para cada una de las curvas voltamperométricas experimentales. Una vez conocida R_{CC} se puede desglosar la corriente total en sus dos contribuciones: la corriente que atraviesa el cortocircuito interno y la corriente de oxidación de los crossovers.

Por una parte, puesto que el cortocircuito interno se comporta como una resistencia, al aplicar la ley de Ohm se tiene:

$$I_{CC} = \frac{U_{CC}}{R_{CC}} \quad (5.17)$$

Al introducir la expresión 5.13 en la ecuación anterior, se obtiene la siguiente expresión para la corriente que atraviesa el cortocircuito interno:

$$I_{CC} = \frac{U_P}{R_{CC}} \quad (5.18)$$

De esta manera, gracias a la ecuación 5.18, y empleando el valor de R_{CC} calculado y los valores conocidos de U_P , se calculó la corriente I_{CC} en cada uno de los puntos de las curvas voltamperométricas experimentales.

Por otro lado, al despejar la corriente de oxidación de los crossovers de la ecuación 5.14 se obtiene:

$$I_{Cross} = I_P - I_{CC} \quad (5.19)$$

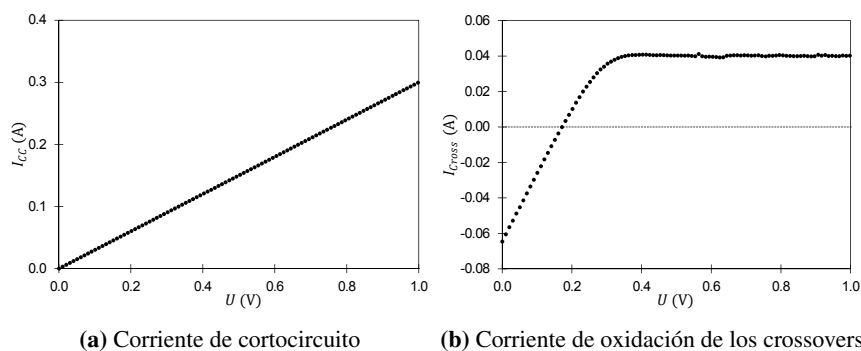


Figura 5.11: Desglose de la corriente total en sus dos contribuciones

Empleando la ecuación 5.19, y empleando los valores de I_{CC} calculados mediante la ecuación 5.18 y los valores conocidos de I_P , se calculó la corriente I_{Cross} en cada uno de los puntos experimentales de las curvas voltamperométricas experimentales.

Por lo tanto, para cada punto de la curva voltamperométrica experimental, $(U_P; I_P)$, se calculó la corriente de cortocircuito empleando la expresión 5.18, y se dedujo la corriente debida a la oxidación de los crossovers usando la ecuación 5.19. Aplicando este procedimiento a la curva voltamperométrica ejemplo mostrada en la figura 5.3, se obtienen las curvas de contribuciones mostradas en la figura 5.11: la figura 5.11a muestra la corriente que atraviesa el cortocircuito interno para cada potencial aplicado; mientras que la figura 5.11b muestra la corriente de oxidación de los crossovers para cada potencial aplicado.

Por una parte, en la figura 5.11a, se observa como la corriente que atraviesa el cortocircuito interno aumenta linealmente con el potencial aplicado. Esto es lógico puesto que se ha considerado la hipótesis del comportamiento óhmico del cortocircuito interno. Por otra parte, en la figura 5.11b, se observa como la corriente de oxidación de los crossovers sigue la evolución con el potencial aplicado pronosticada en el apartado 5.5.1. Inicialmente, para potenciales aplicados bajos, es negativa debido a que la reacción ocurre en el sentido inverso. Se llega a un potencial umbral en el que el potencial aplicado por el potenciostato consigue contrarrestar la fuerza electromotriz generada por la pila de concentración espontánea. La corriente de oxidación de los crossovers es nula para ese potencial aplicado. A potenciales aplicados mayores al potencial umbral, la corriente de oxidación aumenta con el potencial aplicado; hasta que se alcanza un valor de corriente límite, que corresponde con el momento en que se está oxidando todo el hidrógeno que cruza desde el ánodo hasta el cátodo. El valor de dicha corriente límite se puede obtener directamente de la gráfica de corriente de oxidación en función del potencial aplicado.

En este trabajo se decidió determinar la intensidad límite, $I_{Cross_{lim}}$, como la media aritmética de los puntos de la zona del plateau de intensidad de la gráfica de corriente de

oxidación en función del potencial aplicado. Así por ejemplo, la intensidad límite asociada a la oxidación de los crossovers, en el ejemplo de la figura 5.11b es de:

$$I_{Cross_{lim}} = (40.202 \pm 0.092) \text{ mA (95.0 \%)}$$

El parámetro de interés para caracterizar los crossovers de hidrógeno es el flux de crossover. Dicho parámetro se puede determinar a partir de la intensidad límite. La ley de Faraday de la electrolisis establece que la cantidad de hidrógeno oxidada en un punto de operación del sistema trabajando a intensidad límite viene dada por:

$$n_{H_2}^{oxi} = \frac{I_{Cross_{lim}} \cdot t}{n \cdot \mathcal{F}} \quad (5.20)$$

Donde $n_{H_2}^{oxi}$ denota la cantidad de materia (en moles) de hidrógeno oxidada. Dividiendo por el tiempo y el área efectiva, A , ambos miembros de la expresión anterior se obtiene:

$$\frac{n_{H_2}^{oxi}}{t \cdot A} = \frac{I_{Cross_{lim}}}{A \cdot n \cdot \mathcal{F}} \quad (5.21)$$

La definición de flux establece que el flux de crossover de hidrógeno desde el ánodo hasta el cátodo, $J_{H_2}^{Cross}$, se define como:

$$J_{H_2}^{Cross} = \frac{n_{H_2}^{Cross}}{A \cdot t} \quad (5.22)$$

Donde $n_{H_2}^{Cross}$ denota la cantidad de hidrógeno (en moles) que difunde desde el compartimento anódico hasta el compartimento catódico en un tiempo t , a través del área efectiva A . Nótese que a pesar de que el flux es una cantidad vectorial, puesto que se considera que los crossovers son un fenómeno difusivo 1D, en este trabajo se trabaja únicamente con su módulo. La dirección siendo del compartimento anódico hacia el compartimento catódico.

Suponiendo que una vez alcanzada la intensidad límite se oxida absolutamente todo el hidrógeno que cruza por el crossover desde el compartimento anódico hasta el compartimento catódico:

$$n_{H_2}^{oxi} = n_{H_2}^{Cross} \quad (5.23)$$

Al introducir la expresión 5.23 en la ecuación 5.22; y la expresión resultante en la expresión 5.21 se obtiene la ecuación:

$$J_{H_2}^{Cross} = \frac{I_{CrossLim}}{A \cdot n \cdot \mathcal{F}} \quad (5.24)$$

Esta expresión permite calcular el flux de crossover de hidrógeno a partir de la intensidad límite.

Flujo y flux

En los fenómenos de transporte (transferencia de calor, transferencia de masa y dinámica de fluidos), el flujo es una cantidad vectorial que describe la magnitud y dirección del flujo de una sustancia o propiedad. Para la magnitud física q , el módulo del flujo se define por:

$$\dot{q} = \frac{dq}{dt}$$

Por otra parte, el flux de esa magnitud física se define como el flujo por unidad de área. Al igual que el flujo, el flux se trata también de una magnitud vectorial cuyo módulo viene dado por:

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dq}{dt}$$

Los fluxes más comunes en la literatura sobre fenómenos de transporte son:

- Flux difusivo. Flujo difusivo de moléculas a través de un área determinada. Se expresa en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; y aparece en la ley de difusión de Fick.
- Flux de calor. Flujo de calor a través de un área determinada. Se expresa en $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; y aparece en la ley de conducción de Fourier.
- Flux volumétrico. Flujo de volumen de fluido (caudal volumétrico) a través de un área determinada. Se expresa en $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; y aparece en la ley de Darcy.
- Flux másico. Flujo de masa (caudal másico) a través de un área determinada. Se expresa en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; y aparece en la ley de difusión de Fick en forma másica y en la ley de Darcy en forma másica.
- Flux de momento. Flujo de cantidad de movimiento a través de un área determinada. Se expresa en $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; y aparece en la ley de la viscosidad de Newton.
- Flux de partículas. Flujo de partículas a través de un área determinada. Se expresa en $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.
- Flux radiativo. Flujo de energía transferida en forma de fotones a través de un área determinada. Se expresa en $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.
- Flux de energía. Flujo de energía transferida a través de un área determinada. Se expresa en $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. El flux de calor y el flux radiativo son dos casos particulares de flux de energía.

Leyes de Faraday de la electrólisis

Las leyes de Faraday de la electrólisis son relaciones cuantitativas entre la masa depositada de producto, o consumida de reactivo, durante una electrólisis y la carga eléctrica que ha circulado por el circuito. Estas leyes fueron publicadas por Michael Faraday en 1834, a partir de sus estudios sobre la electrólisis. En estos mismos años, el físico italiano Carlo Matteucci descubrió las mismas leyes de forma independiente. Por ello, las leyes de la electrólisis también son conocidas como leyes de Faraday-Matteucci.

Existen varias versiones de estas leyes, aunque la más común es la siguiente. Por una parte, la primera ley de Faraday de la electrólisis establece que la masa depositada sobre un electrodo durante la electrólisis es directamente proporcional a la carga eléctrica transferida a dicho electrodo. Por otra parte, la segunda ley de Faraday de la electrólisis establece que para una determinada carga eléctrica, la masa depositada sobre un electrodo es directamente proporcional a la masa atómica del elemento depositado.

La formulación moderna de la ley de Faraday de la electrólisis establece que para una semireacción en la que se intercambian n electrones se tiene:

$$m = \frac{I \cdot t}{\mathcal{F}} \cdot \frac{M}{n}$$

Donde m denota la masa de sustancia producida (o consumida) en el electrodo; I corresponde con la intensidad de la corriente que atraviesa el electrodo; t es el tiempo transcurrido desde el inicio de la electrólisis; y M denota la masa molar de la sustancia. \mathcal{F} es la constante de Faraday, que corresponde con la carga eléctrica de un mol de electrones:

$$\mathcal{F} = \mathcal{N}_A \cdot e$$

Donde e denota la carga elemental y \mathcal{N}_A corresponde con el número de Avogadro:

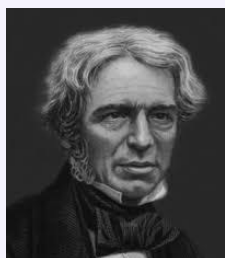
$$e = (1.602\,176\,565 \pm 0.000\,000\,035) \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\mathcal{N}_A = (6.022\,140\,857 \pm 0.000\,000\,074) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

En consecuencia, el valor de la constante de Faraday es $(96485.33289 \pm 0.00059) \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Michael Faraday (1791-1867)



Físico y químico británico, nacido en 1791, en Newington, actualmente un municipio de Londres; en el seno de una familia humilde. Su padre James Faraday, miembro de una secta cristiana, trabajaba como aprendiz del herrero del pueblo. Al ser el tercero de cuatro hermanos, sólo tuvo una educación muy básica; y entró a los 14 años como aprendiz de George Riebau, un encuadernador y vendedor de libros. Tuvo que autoformarse; para ello leyó un gran número de libros durante los 7 años que duró su aprendizaje. Durante esta época también desarrolló su interés por la ciencia, especialmente por el fenómeno eléctrico. En 1812, con 20 años, Faraday empezó a asistir a las conferencias del destacado químico inglés Humphry Davy; al que le mandó un libro con las notas que el propio Faraday había tomado durante las conferencias. Davy que se había dañado gravemente la vista durante un experimento, decidió contratar a Faraday como asistente. En 1813, John Payne, uno de los asistentes de química de la Royal Institution, fue despedido. Davy designó a Faraday para el puesto. En la sociedad clasista de la Inglaterra de la época, Faraday no era considerado un caballero; y por ello era tratado en muchas ocasiones como un mero sirviente más.

En 1832, la Universidad de Oxford concedió a Faraday el título honorario de Doctor of Civil Law; y la corona le ofreció el título de caballero, en reconocimiento a sus servicios a la Ciencia. Faraday, un cristiano devoto que creía que acumular riquezas y recompensas mundanas atentaba contra la palabra sagrada de la Biblia, rechazó el título de caballero; y en dos ocasiones rechazó convertirse en presidente de la Royal Society. En 1858, se retiró a vivir a su propiedad de Hampton Court, donde murió en 1867.

A pesar de la escasa educación formal que recibió, Faraday es considerado como uno de los científicos más influyentes de la historia; y como un excelente experimentador que consiguió transmitir sus ideas en un lenguaje claro y simple. Sus principales descubrimientos incluyen los principios de la inducción electromagnética, el diamagnetismo y la electrólisis. Muchos lo consideran, junto a John Daniell, como uno de los fundadores de la electroquímica actual. Inventó lo que denominó dispositivos de rotación electromagnética, precursores de los motores eléctricos actuales. En el campo de la química, descubrió el benceno, inventó un precursor del mechero de Bunsen, el sistema de números de oxidación e introdujo términos como ánodo, cátodo, electrodo e ion. La unidad del sistema internacional de la capacidad eléctrica, el Faradio, fue nombrada en su honor; al igual que un cráter del sur de la Luna.

En la figura 5.12 se muestra un esquema de la metodología empleada para el análisis de los experimentos de caracterización de crossovers y cortocircuitos internos. Dicha metodología parte de la curva voltamperométrica experimental, y permite obtener los dos parámetros de interés: la resistencia del cortocircuito interno, R_{CC} ; y el flux de crossover de hidrógeno, $J_{H_2}^{Cross}$. Todo este procedimiento se automatizó mediante un programa informático implementado en Labview®.

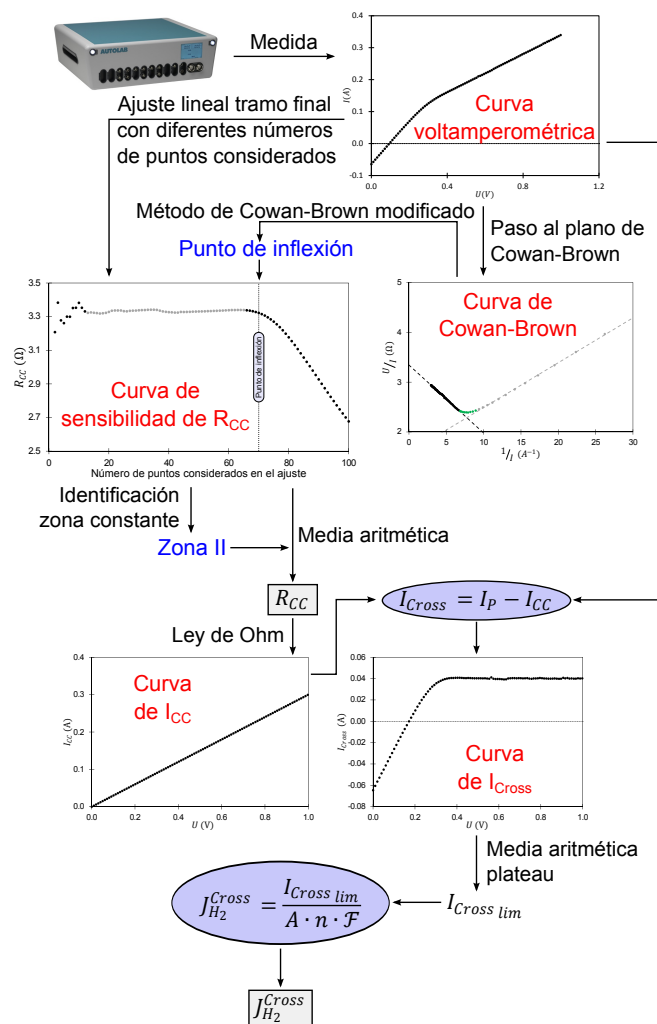


Figura 5.12: Metodología de análisis de los experimentos de crossovers

5.6 Resultados experimentales

5.6.1 Curvas de voltamperometría de barrido lineal

En primer lugar, la figura 5.13 muestra las curvas voltamperométricas experimentales obtenidas para diferentes caudales de hidrógeno (presiones del compartimento anódico), para un caudal de nitrógeno de $15 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ (figura 5.13a) y un caudal de $35 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ (figura 5.13b). Como se describió en el apartado 5.4, estos caudales de nitrógeno corresponden con unas presiones del compartimento catódico de 1.120 bar y 1.450 bar respectivamente. Por una parte, se observa que para ambas presiones del compartimento catódico, la presión del compartimento anódico no tiene un efecto significativo sobre la curva voltamperométrica en la zona de potenciales aplicados inferiores al punto de inflexión. Por lo tanto, tanto la corriente a potencial aplicado nulo, como el potencial umbral, son aproximadamente constantes con la presión del compartimento anódico, para una presión del compartimento catódico dada. Por otro lado, se observa que tanto el punto de inflexión, como la pendiente del tramo final, sí varían significativamente con la presión del compartimento anódico.

Como se explicó detalladamente en el apartado 5.5, la pendiente del tramo lineal final está relacionada con la resistencia de cortocircuito, y el punto de inflexión con el flux de crossover de hidrógeno. Por un lado, en la figura 5.13 se observa que para una presión del compartimento catódico dada, la pendiente del tramo lineal final aumenta con la presión del compartimento anódico. Esto indica que la resistencia del cortocircuito interno disminuye al aumentar la presión del compartimento anódico. Por otro lado, se observa que el punto de inflexión se da a intensidades mayores al aumentar la presión del compartimento anódico, para una presión del compartimento catódico dada. Se deduce que un aumento de la presión del compartimento anódico lleva a una intensidad límite total mayor. Esta intensidad límite total incluye el término de intensidad límite asociada a la oxidación de los crossovers y el término de intensidad que circula por el cortocircuito para ese potencial aplicado. Puesto que la resistencia de cortocircuito también depende de la presión del compartimento anódico, no se pueden extraer conclusiones sobre la intensidad límite de la oxidación de los crossovers directamente a partir de la tendencia de la intensidad límite total.

En segundo lugar, la figura 5.14 muestra las curvas voltamperométricas experimentales obtenidas para diferentes caudales de nitrógeno (presiones del compartimento catódico), para los 4 caudales de hidrógeno considerados en este estudio. Cada uno de estos caudales corresponde a una presión del compartimento anódico, como se recoge en la tabla 5.2. Por una parte, se observa que para las 4 presiones del compartimento anódico, la presión del compartimento catódico no tiene un efecto significativo sobre la curva voltamperométrica en la zona de potenciales aplicados inferiores al punto de inflexión. Por lo tanto, tanto la corriente a potencial aplicado nulo, como el potencial umbral, son aproximadamente constantes con la presión del compartimento catódico, para una presión del

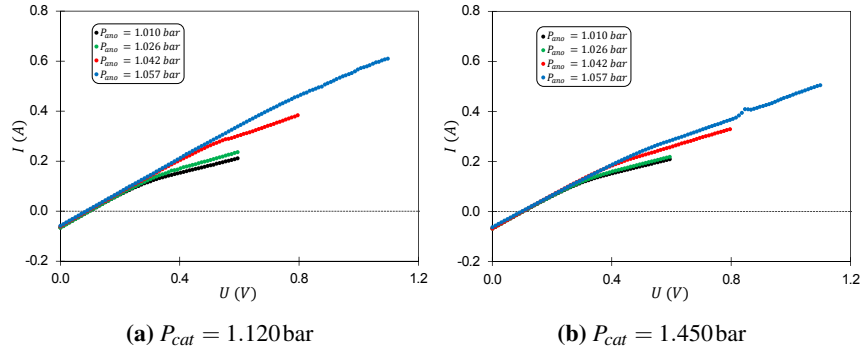


Figura 5.13: Curvas voltamperométricas experimentales para diferentes presiones anódicas

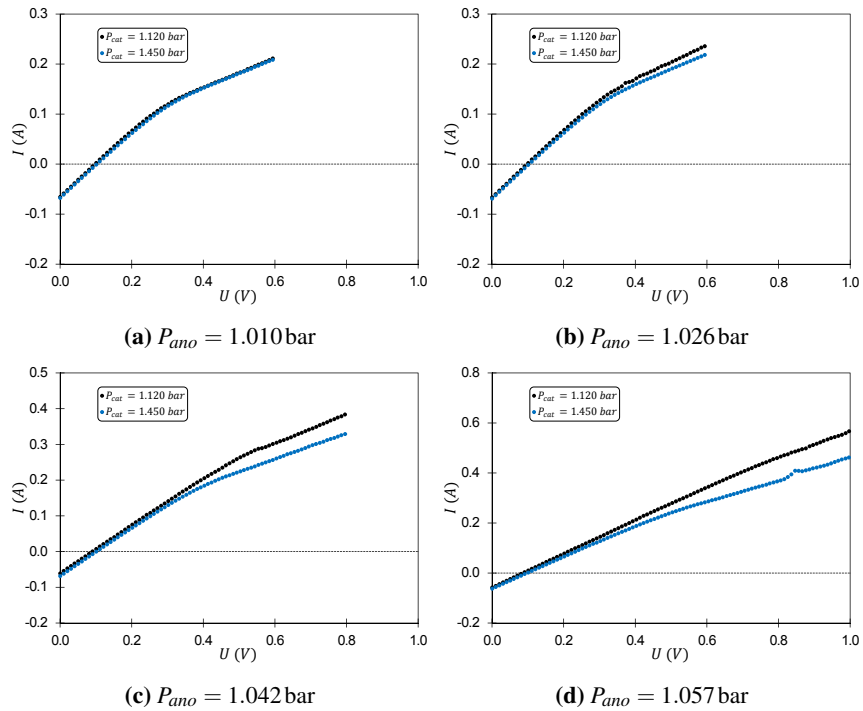


Figura 5.14: Curvas voltamperométricas experimentales para diferentes presiones catódicas

compartimento anódica dada. Por otro lado, sí que se observa un efecto de la presión del compartimento catódico sobre el punto de inflexión, y sobre la zona de la curva correspondiente a potenciales mayores al potencial del punto de inflexión. Para las 4 presiones del compartimento anódico consideradas, la curva voltamperométrica obtenida para la presión del compartimento catódico mayor se sitúa por debajo de la curva obtenida para la presión del compartimento catódico inferior. Además, la distancia entre ambas curvas aumenta al aumentar la presión del compartimento anódico: para la presión del compartimento anódico más baja, las curvas voltamperométricas obtenidas para ambas presiones del compartimento catódico se encuentran prácticamente superpuestas; mientras que para la presión del compartimento anódico más elevada, la curva obtenida para la presión del compartimento catódico más grande se encuentra claramente por debajo de la obtenida para la presión del compartimento catódico más baja.

Por un lado, en la figura 5.14, se observa como la pendiente del tramo lineal final disminuye al aumentar la presión del compartimento catódico, para una presión del compartimento anódico dada. Se puede deducir que la resistencia del cortocircuito interno aumenta al aumentar la presión del compartimento catódico. La disminución de la pendiente es más acentuada cuanto mayor es la presión del compartimento anódico: para la presión del compartimento anódico más baja, la pendiente del tramo final es aproximadamente igual para ambas presiones del compartimento catódico; mientras que para la presión del compartimento anódico más alta, la diferencia de las pendientes finales de ambas curvas es más marcada. Sin embargo, incluso para la presión del compartimento anódico más alta, el efecto de la presión del compartimento catódico sobre la pendiente del tramo lineal final no es demasiado grande. Esto indica que el efecto de la presión del compartimento catódico sobre la resistencia de cortocircuito es menor que el efecto de la presión del compartimento anódico. Por otro lado, se observa como el punto de inflexión se da a intensidades menores al aumentar la presión del compartimento catódico, para una presión del compartimento anódica dada. Se deduce que para una presión del compartimento anódico dada, un aumento de la presión del compartimento catódico se traduce en un descenso de la intensidad límite total. Por los motivos explicados anteriormente, no se puede deducir nada sobre la intensidad límite de la oxidación de los crossovers a partir de esta tendencia.

5.6.2 Curvas de $I_{C_{cross}}$

En primer lugar, la figura 5.15 muestra las curvas de $I_{C_{cross}}$ obtenidas para diferentes presiones del compartimento anódico, para cada una de las dos presiones del compartimento catódico consideradas en este trabajo. Estas curvas muestran la evolución de la corriente de oxidación de los crossovers con el potencial aplicado, para cada una de las presiones consideradas. Como se explicó en el apartado 5.5.2, en estas curvas se puede determinar la corriente límite asociada a la oxidación de los crossovers, que está relacionada con el flux de hidrógeno. En la figura 5.15 se puede observar como para una presión del compartimento catódico dada, un aumento de la presión del compartimento anódico lleva a

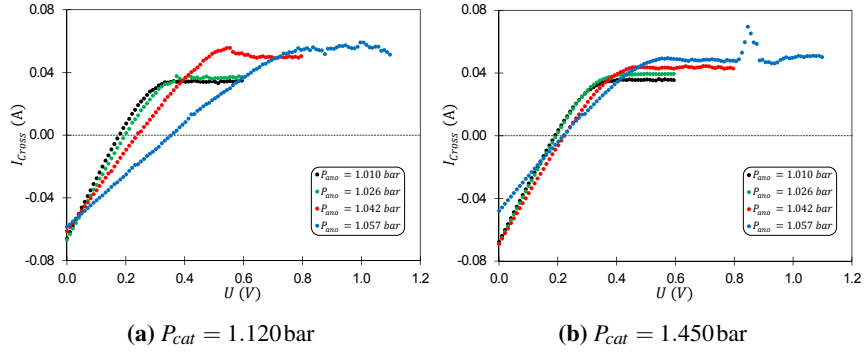


Figura 5.15: Curvas de I_{Cross} para diferentes presiones anódicas

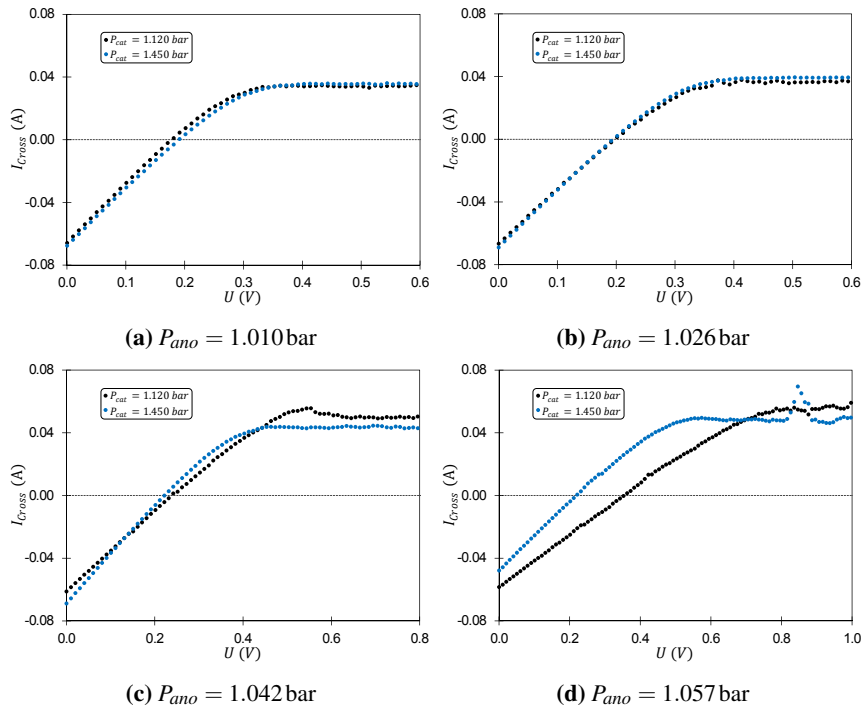


Figura 5.16: Curvas de I_{Cross} para diferentes presiones catódicas

un aumento de la corriente límite asociada a la oxidación de los crossovers. El flux de crossover de hidrógeno es directamente proporcional a esta corriente límite, como se desprende de la ecuación 5.24. Se deduce que para una presión del compartimento catódico dada, un aumento de la presión del compartimento anódico provoca un aumento del flux de crossover de hidrógeno.

En segundo lugar, la figura 5.16 muestra las curvas de I_{Cross} obtenidas para diferentes presiones del compartimento catódico, para cada una de las 4 presiones del compartimento anódico consideradas en este trabajo. En esta figura, no se observa un efecto claro de la presión del compartimento catódico sobre la intensidad límite del plateau. Se deduce que la presión del compartimento catódico no tiene un efecto significativo sobre el flux de crossover de hidrógeno.

5.7 Crossovers de hidrógeno

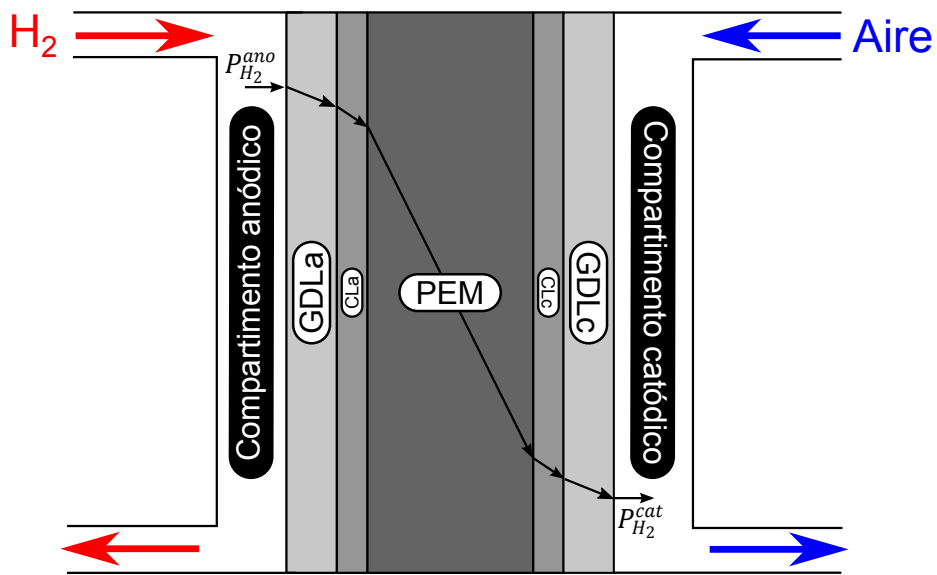
5.7.1 Elaboración de un modelo teórico

En operación normal, en una pila de combustible se alimenta hidrógeno humidificado al compartimento anódico y aire humidificado al compartimento catódico. Esto genera un gradiente de concentración de hidrógeno entre ambos compartimentos; que a su vez se traduce en el establecimiento de un flux difusivo de hidrógeno desde el compartimento anódico hacia el catódico. La figura 5.17a muestra el perfil de concentraciones de hidrógeno, responsable del establecimiento del flux de crossovers, en condiciones estacionarias durante la operación normal de la pila de combustible. Este fenómeno de transporte de materia se puede modelar mediante una analogía eléctrica: la figura 5.17b representa el circuito eléctrico análogo al fenómeno de crossover de hidrógeno.

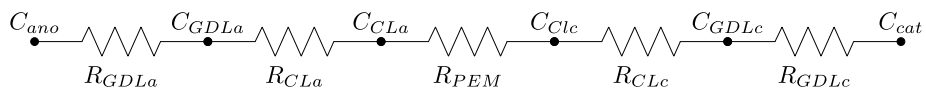
Al aplicar la analogía eléctrica de la ley de Ohm, se obtiene la siguiente expresión para el flux molar de hidrógeno de crossover:

$$J_{H_2}^{Cross} = \frac{C_i - C_j}{R_{i-j}} \quad (5.25)$$

Donde C_k denota la concentración de hidrógeno en el punto k ; y R_{i-j} representa la resistencia al flujo de materia entre los puntos i y j . Esta expresión equivale a decir que el flux difusivo (análogo de la corriente eléctrica) viene dada por la división de la fuerza impulsora, la diferencia de concentraciones (análogo de la tensión eléctrica), entre la resistencia a la transferencia de materia (análogo a la resistencia eléctrica).



(a) Perfil de concentraciones



(b) Analogía eléctrica

Figura 5.17: Modelo teórico de crossovers

Particularizando la ecuación 5.25 a la región entre la superficie externa de la capa de difusión anódica y la superficie externa de la capa de difusión catódica, se obtiene:

$$J_{H_2}^{Cross} = \frac{C_{ano} - C_{cat}}{R_{ano-cat}} \quad (5.26)$$

Como se puede ver en la figura 5.17b, la resistencia al flujo de materia entre el compartimento anódico y el catódico corresponde con la combinación en serie de las resistencias al flujo de materia debidas a las capas porosas, a las capas de catalizador y a la propia membrana polimérica. La resistencia equivalente a una asociación en serie de resistencias viene dada por la suma de las resistencias individuales que componen dicha asociación, por lo que:

$$R_{ano-cat} = R_{GDLa} + R_{CLa} + R_{PEM} + R_{CLc} + R_{GDLc} \quad (5.27)$$

Como se describió en el apartado 3.2, la MEA5 empleada en la monocelda del stack comercial es simétrica respecto a la membrana: por una parte, las capas de difusión porosas anódica y catódica, y las capas de catalizador anódica y catódica por otra, son muy similares. Por lo tanto:

$$R_{GDLa} = R_{GDLc} = R_{GDL} \quad (5.28)$$

$$R_{CLa} = R_{CLc} = R_{CL} \quad (5.29)$$

Por lo tanto, la resistencia a la transferencia de materia entre la superficie externa de la capa de difusión anódica y la superficie externa de la capa catódica corresponde con:

$$R_{ano-cat} = 2R_{GDL} + 2R_{CL} + R_{PEM} \quad (5.30)$$

Se considera que la difusión se produce fundamentalmente en la dirección perpendicular a la membrana, por lo que se puede suponer una difusión unidimensional. Además se supone que el coeficiente de difusión del hidrógeno es constante en el seno de cada una de las diferentes capas del sistema. Finalmente, por la geometría del sistema, se pueden considerar las diferentes capas como paredes planas en serie a efectos de la transferencia de materia. Con estas hipótesis, la resistencia de transferencia de materia a través de la capa i , R_i , viene dada por la siguiente expresión [18]:

$$R_i = \frac{\delta_i}{D_i} \quad (5.31)$$

Donde δ_i denota el espesor de la capa i ; y D_i , el coeficiente de difusión del hidrógeno en dicha capa.

A continuación se va a evaluar el orden de magnitud de cada una de las resistencias de transferencia de materia que aparecen en la expresión de la resistencia global.

Por una parte, como se describió en el apartado 1.7.2, tanto la capa de difusión, como la capa de catalizador, son capas porosas. Por lo tanto, la difusión del hidrógeno por estas capas consiste en la difusión de un gas a través de una capa porosa. Y el coeficiente de difusión de un gas a través de una capa porosa se puede determinar a partir del coeficiente de difusión de dicho gas en fase gas, y de las propiedades de la estructura porosa del sólido (porosidad y tortuosidad):

$$D_{GDL} = \frac{D_{H_2}^g \cdot \varepsilon_{GDL}}{\tau_{GDL}} \quad (5.32)$$

$$D_{CL} = \frac{D_{H_2}^g \cdot \varepsilon_{CL}}{\tau_{CL}} \quad (5.33)$$

Donde $D_{H_2}^g$ denota el coeficiente de difusión del hidrógeno en fase gas; ε_i representa la porosidad de la capa i ; y τ_i es la tortuosidad de dicha capa.

Introduciendo las expresiones anteriores en la ecuación 5.31 se obtiene:

$$R_{GDL} = \frac{\delta_{GDL}}{D_{GDL}} = \frac{\delta_{GDL} \cdot \tau_{GDL}}{D_{H_2}^g \cdot \varepsilon_{GDL}} \quad (5.34)$$

$$R_{CL} = \frac{\delta_{CL}}{D_{CL}} = \frac{\delta_{CL} \cdot \tau_{CL}}{D_{H_2}^g \cdot \varepsilon_{CL}} \quad (5.35)$$

Por otra parte, como se describió en el apartado 1.7.2, la membrana PEM no es una membrana porosa, por lo que el mecanismo de transporte del hidrógeno a través de dicha membrana no es un mecanismo de transporte de un gas a través de una membrana porosa. Por lo tanto, en el caso de la membrana PEM, el coeficiente de difusión del hidrógeno a través de la membrana no puede expresarse en base al coeficiente de difusión en fase gas, y a la porosidad y la tortuosidad. Particularizando la ecuación 5.31 a la membrana polimérica, se obtiene que la resistencia a la transferencia de materia de la membrana PEM viene dada por:

$$R_{PEM} = \frac{\delta_{PEM}}{D_{PEM}} \quad (5.36)$$

Los coeficientes de difusión dependen fuertemente de la temperatura [19]; pero puesto que en este momento solamente se quiere realizar una estimación del orden de magnitud de las diferentes resistencias de transferencia de materia del sistema, se realizarán los cálculos considerando la temperatura a la que se realizaron los ensayos de caracterización

de crossovers; que como se recoge en la tabla 5.1, es de 50 °C. El coeficiente de difusión del hidrógeno en fase gas a esa temperatura es de [20]:

$$D_{H_2}^g = 2.63 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Según los datos suministrados por el proveedor de la pila de combustible comercial, las características de las diferentes capas son:

$$\delta_{GDL} = 500 \mu\text{m}$$

$$\varepsilon_{GDL} = 0.40$$

$$\tau_{GDL} = 1.50$$

$$\delta_{CL} = 7 \mu\text{m}$$

$$\varepsilon_{CL} = 0.25$$

$$\tau_{CL} = 1.00$$

El coeficiente de difusión del hidrógeno en una membrana PEM depende tanto de la temperatura como de las condiciones de hidratación de la membrana [21]. Puesto que sólo se están realizando cálculos previos, sólo se necesita conocer el rango en el que se mueve dicho coeficiente. El valor de referencia para el coeficiente de difusión del hidrógeno en membranas Nafion® es [4]:

$$D_{PEM} = 1.00 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Como se describió en el apartado 3.2, la membrana empleada en el stack comercial es una membrana de Nafion® 117; cuyo espesor, recogido en la tabla 3.1, es de:

$$\delta_{PEM} = 183 \mu\text{m}$$

Introduciendo los valores numéricos correspondientes en las expresiones de cada una de las resistencias de transporte de materia, se obtiene:

$$R_{GDL} = \frac{0.05 \cdot 1.50}{2.63 \times 10^{-2} \cdot 0.40} \approx 7.13 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$R_{CL} = \frac{0.0007 \cdot 1.00}{2.63 \times 10^{-2} \cdot 0.25} \approx 0.11 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$R_{PEM} = \frac{0.0183}{1.00 \times 10^{-6}} \approx 1.83 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Se puede observar como la resistencia de transporte de materia de la membrana polimérica es varios órdenes de magnitud superior a las resistencias de transferencia de materia en las capas de difusión y de catalizador:

$$R_{PEM} \gg R_{GDL} > R_{CL} \quad (5.37)$$

Se deduce que la resistencia a la transferencia de materia del sistema se debe fundamentalmente a la membrana polimérica; las resistencias de las otras cuatro capas siendo despreciables frente a la de la membrana PEM. Esto es lógico, puesto que tanto la capa de difusión, como la capa de catalizador son capas porosas, que presentarán menor resistencia a la transferencia de materia que una capa densa no porosa, como lo es la membrana PEM. Por lo tanto, la resistencia global a la transferencia de materia viene dada por la expresión siguiente:

$$R_{ano-cat} = 2R_{GDL} + 2R_{CL} + R_{PEM} \approx R_{PEM} \quad (5.38)$$

Esta expresión es consistente con los resultados obtenidos por Cheng y sus colaboradores [4]. Puesto que la resistencia que controla realmente el flux de hidrógeno es la resistencia de la membrana polimérica, se tiene:

$$J_{H_2}^{Cross} = \frac{C_{CLa} - C_{CLc}}{R_{PEM}} \quad (5.39)$$

Como se definió en la figura 5.17b, C_{CLa} denota la concentración de hidrógeno en la superficie de la membrana PEM en contacto con la capa de catalizador anódica; y C_{CLc} , la concentración de hidrógeno en la superficie de la membrana PEM en contacto con la capa de catalizador catódica.

En condiciones de operación normal, el compartimento catódico se alimenta con aire humidificado, que puede considerarse como totalmente libre de hidrógeno. Se supone que todo el hidrógeno que cruza a través del crossover reacciona inmediatamente al llegar al compartimento catódico, por lo que se puede suponer que la concentración de hidrógeno en la superficie externa de la membrana en contacto con la capa de catalizador del compartimento catódico es prácticamente nula:

$$C_{CLc} \approx 0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Al introducir esta aproximación en la ecuación 5.39, y reemplazar la resistencia a la transferencia de materia a través de la membrana PEM por la expresión 5.36, se obtiene:

$$J_{H_2}^{Cross} = \frac{D_{PEM}}{\delta_{PEM}} \cdot C_{CLa} \quad (5.40)$$

Puesto que la membrana PEM es una membrana densa, no porosa, el mecanismo de transporte del hidrógeno a través de ella no es el mismo mecanismo que el que interviene en el transporte de un gas a través de un sólido poroso. El transporte de hidrógeno en la membrana polimérica se realiza mediante un proceso de absorción-difusión-desabsorción típico de los fenómenos de transporte de las especies de bajo peso molecular a través de polímeros [22]: estas especies de bajo peso molecular son más o menos solubles en el polímero, y por lo tanto, son absorbidas por éste al entrar en contacto con él. En el seno del polímero, la especie es capaz de difundir hacia sitios del polímero en el que su concentración es menor, y posteriormente desabsorberse. De esta manera, los polímeros son permeables a las especies de bajo peso molecular, en mayor o menor medida.

La constante de solubilidad de un gas en un polímero se define como el ratio entre la concentración de gas en el seno del polímero y la presión parcial de dicho gas sobre la superficie del polímero. Por lo tanto, la concentración de hidrógeno en la superficie de la membrana PEM en contacto con la capa de catalizador anódica, C_{CLa} , puede expresarse en función de la constante de solubilidad del hidrógeno en el polímero de intercambio protónico, $K_{H_2}^{PEM}$:

$$C_{CLa} = K_{H_2}^{PEM} \cdot P_{CLa} \quad (5.41)$$

Donde P_{CLa} representa la presión parcial de hidrógeno sobre la superficie de la membrana en contacto con la capa de catalizador de la parte anódica.

En los cálculos previos, se vio que la resistencia al transporte de materia en la capa de catalizador es extremadamente pequeña. Esto es consistente con el perfil de concentraciones de hidrógeno mostrado en la figura 5.17a. En dicho perfil de concentraciones se puede observar como la caída de concentración a través de las capas de catalizador es muy pequeña. Por esta razón, se puede considerar que la presión efectiva de hidrógeno sobre los sitios activos del catalizador, $P_{H_2}^*$, es aproximadamente igual a la presión de hidrógeno sobre la cara externa de la membrana en contacto con la capa de catalizador anódica:

$$P_{CLa} \approx P_{H_2}^* \quad (5.42)$$

Al introducir esta aproximación en la ecuación 5.41, e introduciendo la expresión resultante en la ecuación 5.40, se obtiene:

$$J_{H_2}^{Cross} = \frac{D_{PEM} \cdot K_{H_2}^{PEM}}{\delta_{PEM}} \cdot P_{H_2}^* \quad (5.43)$$

Para caracterizar el transporte de sustancias de bajo peso molecular a través de polímeros se suele emplear el coeficiente de permeabilidad, que se define como el producto del coeficiente de difusión y el coeficiente de solubilidad [22]. Puesto que el hidrógeno co-

responde con una sustancia de bajo peso molecular, y la membrana PEM es un polímero, tiene sentido considerar el coeficiente de permeabilidad de la membrana PEM al hidrógeno, $\psi_{H_2}^{PEM}$. Dicho coeficiente viene definido por la expresión siguiente:

$$\psi_{H_2}^{PEM} = D_{PEM} \cdot K_{H_2}^{PEM} \quad (5.44)$$

Al introducir la expresión anterior en la ecuación 5.43 se obtiene la siguiente expresión para el flux de crossover de hidrógeno:

$$J_{H_2}^{Cross} = \frac{\psi_{H_2}^{PEM}}{\delta_{PEM}} \cdot P_{H_2}^* \quad (5.45)$$

5.7.2 Resultados experimentales de flux de crossovers

Empleando la metodología de análisis de resultados descrita en el apartado 5.5.2, y resumida en la figura 5.12, se determinó el flux de crossover de hidrógeno en cada uno de los experimentos realizados, a partir de cada una de las curvas voltamperométricas presentadas en el apartado 5.6. Como se desprende del modelo teórico desarrollado en el apartado 5.7.1, la fuerza impulsora de los crossovers es la presión parcial de hidrógeno en el compartimento anódico. En consecuencia, la variable de operación relevante del punto de vista de los crossovers de hidrógeno, en unas condiciones de temperatura y humidificación dadas, es la presión parcial de hidrógeno en el compartimento anódico. Por esta razón, en este apartado en lugar de trabajar con la presión del compartimento anódico, como se hizo en el apartado 5.6, se trabajará con la presión parcial de hidrógeno en el compartimento anódico. Los valores de dicha presión para cada uno de los ensayos realizados vienen recogidos en la tabla 5.2.

La figura 5.18 muestra el flux de crossover de hidrógeno en función de la presión parcial de hidrógeno en el compartimento anódico. Por un lado se observa que, para una presión del compartimento catódico dada, un aumento de la presión parcial de hidrógeno en el compartimento anódico se traduce en un aumento del flux de crossover. Este resultado es consistente con las observaciones extraídas de las curvas de I_{Cross} , presentadas en el apartado 5.6.2. Además, esta observación también es consistente con el modelo teórico presentado en el apartado 5.7.1: un aumento de la presión parcial de hidrógeno en el compartimento anódico corresponde con un aumento de la fuerza impulsora, que se traduce por un aumento del flux difusivo.

En el modelo teórico desarrollado se ha considerado que los crossovers de hidrógeno son un fenómeno puramente difusivo. Esto implica, como se puede deducir de la ecuación 5.45, que el flux de crossover crece linealmente con la presión parcial de hidrógeno en el compartimento anódico. En la figura 5.18 se puede comprobar como efectivamente la relación entre ambas magnitudes es aproximadamente lineal.

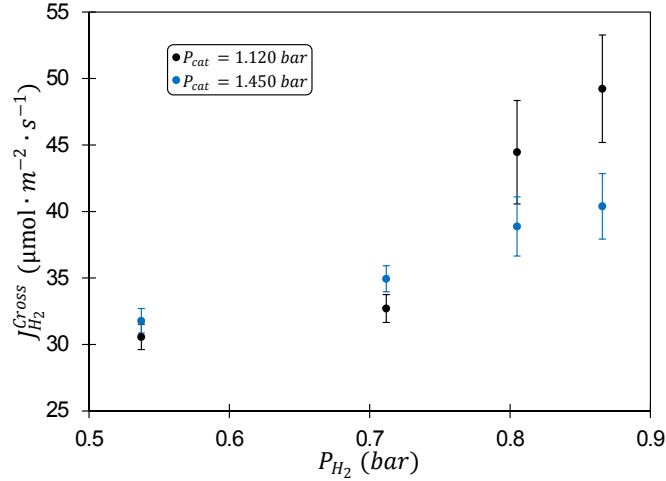


Figura 5.18: Flux de crossover de hidrógeno en función de la presión parcial de hidrógeno en el compartimento anódico

Por otro lado, no se observa un efecto significativo de la presión en el compartimento catódico sobre el flux de crossover. Esto es consistente con el modelo teórico desarrollado: al considerar un transporte puramente difusivo, la fuerza impulsora es la diferencia de presiones parciales de hidrógeno. En consecuencia, según el modelo teórico, la presión del compartimento catódico no tiene efecto alguno sobre el flux de crossovers. Y esto es justo lo que se observa experimentalmente.

En resumen, los resultados experimentales de flux de crossovers son totalmente consistentes tanto con las observaciones extraídas de las curvas I_{Cross} , como con el modelo teórico presentado en el apartado 5.7.1.

5.7.3 Resultados experimentales para el coeficiente de permeabilidad

Como se introdujo en el apartado 5.7.1, el parámetro clave en la caracterización de los crossovers de hidrógeno es el coeficiente de permeabilidad de la membrana al hidrógeno. Al despejar dicho parámetro de la ecuación 5.45, se obtiene:

$$\psi_{H_2}^{PEM} = \frac{J_{H_2}^{Cross} \cdot \delta_{PEM}}{P_{H_2}^*} \quad (5.46)$$

Nótese que en la expresión anterior aparece el término $P_{H_2}^*$, que corresponde con la presión de hidrógeno en la superficie de la membrana en contacto con la capa de catalizador

anódica. Al contrario que en operación normal, durante los ensayos de caracterización de crossovers no se produce ninguna reacción química que consuma hidrógeno en el electrodo del compartimento anódico. Por lo que el único flux de hidrógeno que existe en el compartimento anódico es el flux de crossover. Como se desarrolló en el apartado 5.7.1, en estas condiciones, las resistencias a la transferencia de materia de la capa de difusión y de la capa de catalizador son despreciables frente a la resistencia a la transferencia de materia de la membrana PEM. Por ello, se puede considerar que en los ensayos de caracterización de crossovers, la presión en la superficie de la membrana en contacto con la capa de catalizador anódica es muy similar a la presión parcial de hidrógeno en el compartimento anódico:

$$P_{H_2}^* \approx P_{H_2} \quad (5.47)$$

Al introducir la aproximación anterior en la ecuación 5.46 se obtiene:

$$\psi_{H_2}^{PEM} = \frac{J_{H_2}^{Cross} \cdot \delta_{PEM}}{P_{H_2}} \quad (5.48)$$

Empleando esta expresión con los datos de flux de crossover de la figura 5.18 y las presiones parciales de hidrógeno en el compartimento anódico recogidas en la tabla 5.2, se calculó el valor de $\psi_{H_2}^{PEM}$ asociado a cada uno de los experimentos. La figura 5.19 representa el coeficiente de permeabilidad de la membrana al hidrógeno en función de la presión parcial de hidrógeno en el compartimento anódico.

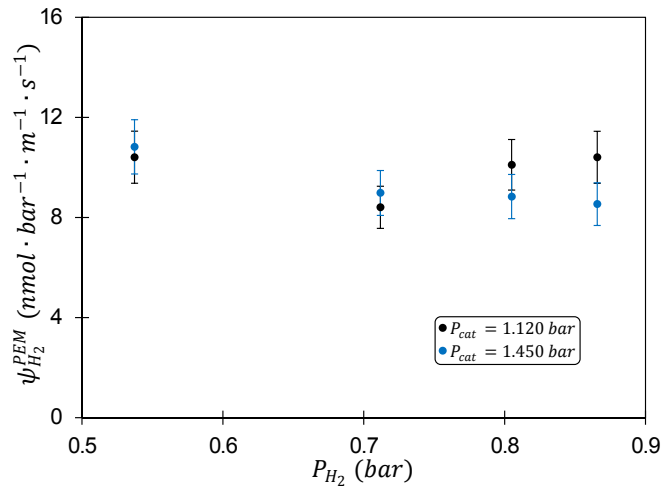


Figura 5.19: Coeficiente de permeabilidad de la membrana al hidrógeno en función de la presión parcial de hidrógeno en el compartimento anódico

En la figura 5.19 no se observa ninguna tendencia claramente identificable en la nube de puntos. Esto apunta hacia la hipótesis según la cual ni la presión parcial de hidrógeno en el compartimento anódico ni la presión del compartimento catódico tendrían un efecto significativo sobre el coeficiente de permeabilidad.

5.7.4 Análisis estadístico del efecto de las presiones sobre el coeficiente de permeabilidad

Para comprobar la hipótesis extraída de la figura 5.19, se realizó el estudio ANOVA del efecto de los dos parámetros, presión parcial de hidrógeno y presión catódica, sobre el coeficiente de permeabilidad de la membrana PEM al hidrógeno. Por motivos de claridad y síntesis, en el presente apartado se presentan únicamente las conclusiones principales de dicho estudio estadístico. El estudio estadístico completo, junto con las validaciones pertinentes, se puede consultar en los apéndices de esta Tesis, disponibles en la versión electrónica de este documento.

El análisis ANOVA demostró que ninguno de los dos parámetros independientes tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el parámetro dependiente, con un nivel de confianza del 95.0 %. El análisis estadístico confirma la hipótesis enunciada en el apartado 5.7.3: ni la presión parcial de hidrógeno, ni la presión del compartimento catódico, tienen un efecto significativo sobre el coeficiente de permeabilidad de la membrana al hidrógeno.

Como se presentó en el apartado 5.7.1, el coeficiente de permeabilidad corresponde con el producto del coeficiente de difusión y el coeficiente de solubilidad [22]. Por una parte, el coeficiente de difusión del hidrógeno en membranas Nafion[®] 117 es prácticamente constante con la presión [11]. Por otra parte, el coeficiente de solubilidad del hidrógeno en membranas Nafion[®] tiene un comportamiento muy similar al del coeficiente de solubilidad del hidrógeno en agua [14]. Y el coeficiente de solubilidad del hidrógeno en agua permanece constante con la presión, para presiones inferiores a 100 atm [23]. Se puede deducir que el coeficiente de solubilidad del hidrógeno en Nafion[®] 117 es prácticamente constante con la presión en el rango de presiones en el que trabaja el sistema estudiado, netamente inferior a 100 atm. Si tanto el coeficiente de difusión como el coeficiente de solubilidad son prácticamente constantes con la presión, su producto lo será también: por lo que el coeficiente de permeabilidad es también constante con la presión en el rango de presiones de trabajo del sistema estudiado [24]. Esto es consistente con los resultados del análisis estadístico: ni la presión parcial de hidrógeno del compartimento anódico ni la del compartimento catódico influyen significativamente sobre el coeficiente de permeabilidad. Y por lo tanto, la variabilidad en la nube de puntos se debe únicamente a la variabilidad inherente a la experimentación. El valor calculado en este estudio del coeficiente de permeabilidad de la membrana al hidrógeno es:

$$\psi_{H_2}^{PEM} = (9.56 \pm 0.81) \text{ nmol} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (95.0 \%)}$$

Este valor es del mismo orden de magnitud que los valores del coeficiente de permeabilidad al hidrógeno de membranas Nafion[®] 117 humidificadas presentes en bibliografía [5].

En definitiva, los datos experimentales obtenidos para el coeficiente de permeabilidad son consistentes con el modelo teórico de crossovers, presentado en el apartado 5.7.1: el coeficiente de permeabilidad es constante con la presión para unas condiciones dadas de temperatura y humidificación, y por lo tanto, el flux de hidrógeno que cruza desde el compartimento anódico hasta el catódico crece linealmente al crecer la fuerza impulsora, que en este caso, corresponde con la presión parcial de hidrógeno en el compartimento anódico.



Análisis de la varianza

En estadística, el análisis de la varianza, también conocido como ANOVA por sus siglas en inglés (ANalysis Of VAriance), corresponde con un conjunto de modelos estadísticos y procedimientos que permiten separar la varianza en diferentes componentes, cada una asociada a una variable explicativa diferente. Este tipo de método fue introducido por el estadístico y genetista Ronald Aylmer Fisher entre los años 1920 y 1930. Puesto que estos métodos se basan en el uso de la distribución F de Fisher, muchas veces se denominan ANOVA de Fisher.

El análisis de la varianza consiste en un contraste de hipótesis. La hipótesis nula siendo que las medias de N poblaciones ($N > 2$) son iguales; frente a la hipótesis alternativa de que al menos una de las poblaciones difiere de las demás en cuanto a su media.

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_N = \mu$$

$$H_1 : \exists j \in \{1, 2, \dots, N\} \mid \mu_j \neq \mu$$

Este contraste es de gran utilidad en el análisis de resultados experimentales, en los que interesa comparar el efecto de N tratamientos o factores, con respecto a una variable dependiente de interés. Así por ejemplo, permite determinar qué factores tienen un efecto estadísticamente significativo (con un nivel de confianza dado) sobre una variable dependiente.

Las hipótesis que han de cumplirse para poder aplicar un análisis ANOVA son:

- Independencia de las observaciones.
- Conjunto de datos estadísticamente significativo.
- La distribución de los residuos debe ser una distribución normal de media 0.
- Homocedasticidad: Todas las poblaciones deben tener la misma varianza.



Ronald Aylmer Fisher (1890-1962)



Biólogo y estadístico británico, nacido en 1890 en Londres. En 1909 Fisher ingresó en la Universidad de Cambridge para estudiar matemáticas; graduándose en astronomía en 1912. Su interés por la aplicación de la teoría de errores en Astronomía le llevó a investigar problemas estadísticos. En ese periodo empezó a interesarse por la genética, la teoría de la evolución y la selección natural de Darwin. En 1913, Fisher aceptó un trabajo como estadístico en una compañía mercantil y de inversiones Londinense. De 1915 a 1919 trabajó como profesor de matemáticas y física en varias escuelas públicas. Durante estos años, se forjó una gran rivalidad entre Fisher y Karl Pearson, el creador del test del Chi Cuadrado. Ambos estaban interesados en la bioestadística. En 1919, le ofrecieron un puesto en el Laboratorio Galton en el University College de Londres, a las órdenes de Pearson. A causa de la rivalidad entre estos dos, Fisher rechazó el puesto, y aceptó un puesto en la estación experimental agrícola de Rothamsted en Herfortshire.

En Rothamsted, Fisher combinó los estudios genéticos con los estadísticos, desarrollando un diseño de experimentos innovador que permitía obtener más información con menos esfuerzo y en menor tiempo, estudiando simultáneamente varios factores en lugar de uno solo como era costumbre. De esta manera estableció las bases teóricas de la estadística matemática, y fundó una nueva disciplina, el diseño y análisis de experimentos. De sus investigaciones surgieron los principios de aleatorización, replicación, confusión, cuadrados latinos, y diseños factoriales, entre otros. Además desarrolló el análisis de la varianza (ANOVA) para analizar la inmensa cantidad de datos obtenidos en Rothamsted desde la década de 1840. Por otra parte, de 1922 a 1925, Fisher desarrolló los fundamentos de la teoría de estimación. Fue uno de los primeros en distinguir entre los estadísticos muestrales y los valores poblacionales. En estos estudios, derivó las distribuciones muestrales de otros estadísticos, entre ellas la distribución F, bautizada en su honor. Por estos trabajos, muchos lo consideran como el padre de la inferencia estadística moderna. En 1925 publicó su libro “Statistical methods for research workers”, uno de los libros más influyentes del siglo XX sobre métodos estadísticos. En este libro Fisher describe el análisis de la varianza y el método de máxima verosimilitud. Además, es en este libro en el que introdujo el concepto de p-valor, y propuso el nivel de 0.05 (una probabilidad de 1 entre 20) como límite de significación estadística.

Empleó las matemáticas para combinar la genética mendeliana y la selección natural, creando de esta manera una nueva teoría de la evolución Darwinista. Gracias a la repercusión de estos estudios, en 1943, Fisher volvió a la universidad de Cambridge como profesor de genética. En 1952 fue nombrado Sir; y 7 años después se retiró a Australia donde pasó, ya prácticamente ciego, sus últimos años.

5.8 Corrientes de cortocircuito interno

5.8.1 Resultados experimentales de R_{CC}

Empleando la metodología de análisis de resultados descrita en el apartado 5.5.2, y resumida en la figura 5.12, se obtuvo la resistencia de cortocircuito a partir de cada una de las curvas voltamperométricas presentadas en el apartado 5.6. Los parámetros susceptibles de afectar a la resistencia de cortocircuito en unas condiciones de temperatura y humidificación dadas son la presión total anódica y la presión total catódica. Por ello, las variables de operación relevantes para caracterizar las corrientes de cortocircuito en unas condiciones de temperatura y humidificación dadas son la presión del compartimento anódico y la del compartimento catódico. La figura 5.20 muestra la resistencia de cortocircuito en función de la presión total del compartimento anódico para cada una de las dos presiones del compartimento catódico.

En la figura 5.20 se observan tendencias bastante claras de la resistencia de cortocircuito con la presión del compartimento anódico y la del compartimento catódico. Por una parte, para ambas presiones catódicas, un aumento de la presión anódica se traduce por un descenso de la resistencia del cortocircuito. Y por otra parte, para todas las presiones anódicas, un aumento de la presión catódica se traduce en un aumento de la resistencia de cortocircuito. Estas observaciones son consistentes con las conclusiones extraídas de la pendiente de las curvas voltamperométricas en el apartado 5.6.1.

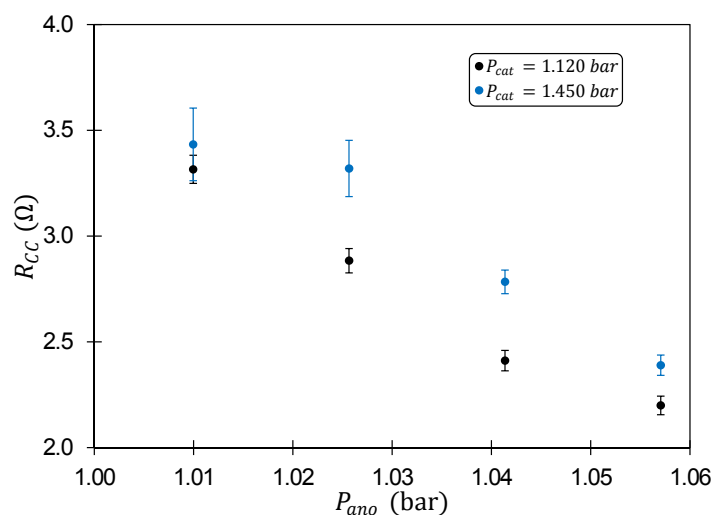


Figura 5.20: Resistencia de cortocircuito en función de la presión del compartimento anódico

5.8.2 Análisis estadístico del efecto de las presiones sobre R_{CC}

Para comprobar que las tendencias observadas en la figura 5.20 son estadísticamente significativas, se realizó el estudio ANOVA del efecto de los dos parámetros, presión del compartimento anódico y presión del compartimento catódico, sobre la resistencia de cortocircuito. Al igual que en el apartado 5.7.4, en este apartado también se presentan únicamente las conclusiones principales del estudio estadístico, por motivos de claridad y síntesis. El estudio estadístico completo, junto con las validaciones pertinentes, se puede consultar en los apéndices de esta Tesis, disponibles en la versión electrónica de este documento.

El análisis ANOVA demostró que ambos parámetros independientes tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el parámetro dependiente con un nivel de confianza del 95.0 %. De esta manera, el análisis estadístico muestra que tanto la presión total del compartimento anódico, como la presión total del compartimento catódico tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la resistencia de cortocircuito; confirmando así que las tendencias observadas en el apartado 5.8.1 son significativas.

5.8.3 Modelo empírico de R_{CC}

Como se comprobó en el apartado anterior, tanto la presión del compartimento anódico, como la presión del compartimento catódico, tienen un efecto significativo sobre la resistencia de contacto. Por lo tanto, R_{CC} puede expresarse como:

$$R_{CC} = f(P_{ano}, P_{cat}) \quad (5.49)$$

Donde f es una función desconocida. En este apartado se quiere determinar una posible expresión de dicha función. En bibliografía no hay estudios sobre el efecto de la presión sobre la resistencia de cortocircuito. Sin embargo, sí que existen bastantes estudios sobre el efecto de la presión de sujeción sobre la resistencia de contacto entre las placas bipolares y las capas de difusión gaseosa [25]. Según estos estudios, un aumento de la presión de sujeción tiene dos efectos sobre la resistencia de contacto: por un lado, un aumento de la presión de sujeción provoca una disminución de dicha resistencia debido al aumento del área de contacto efectiva interfacial entre las superficies en contacto [26]; y por otro lado, un aumento de la presión de sujeción provoca cambios en la porosidad y morfología de las capas de catalizador y de difusión [27], lo que puede traducirse tanto en un aumento de la resistencia de contacto como en un descenso de dicha resistencia, en función de las características constructivas particulares de la celda PEM [28]. Se puede suponer que la presión del gas actúa sobre la resistencia de cortocircuito de forma análoga a como la presión de sujeción actúa sobre la resistencia de contacto global, puesto que se trata de una presión que actúa sobre el conjunto membrana/capas de difusión/capas de catalizador. Evidentemente, la presión del gas actúa únicamente sobre las partes del conjunto expues-

tas al gas, que corresponden con los canales de distribución de gas. Pero seguramente los cambios en la presión del gas en los compartimentos anódico y catódico tengan el mismo efecto (pero a menor escala, puesto que el rango de variación de la presión del gas es menor al rango de variación de la presión de sujeción) que los cambios en la presión de sujeción, que se han expuesto anteriormente.

En resumen, se considera que las variaciones de la resistencia de cortocircuito debidas a las variaciones de presión en ambos compartimentos se deben a cambios de la resistencia de contacto entre las diferentes capas. Y dicha resistencia de contacto varía con la presión de gas en ambos compartimentos, por los mismos fenómenos que varía con la presión de sujeción, pero en un rango más pequeño. Por un lado, el aumento de la presión del gas provoca un aumento del área de contacto efectiva interfacial entre las capas, lo que se traduce en una disminución de la resistencia de cortocircuito. Por otro lado, el aumento de la presión del gas provoca un cambio en la porosidad y configuración de las capas de difusión y las de catalizador; dicho cambio puede traducirse tanto en un aumento como en un descenso de la resistencia del cortocircuito, en función de las características particulares de la celda. Dependiendo del sentido del cambio en la resistencia debido al segundo fenómeno, y de la importancia relativa de ambos fenómenos, un aumento de la presión del gas puede suponer tanto un aumento como una disminución de la resistencia de cortocircuito. Esto es consistente con los resultados experimentales presentados en el apartado 5.8.1: para el rango de presiones estudiado, un aumento de la presión anódica provoca una disminución de la resistencia de cortocircuito; mientras que un aumento de la presión catódica provoca un aumento de la resistencia de cortocircuito. Seguramente estas conclusiones cambien en otros rangos de presiones, y para otras celdas, de características constructivas diferentes. Pero para el rango de presiones considerado y la celda comercial estudiada: en el compartimento anódico prevalece el primer fenómeno (aumento del área efectiva de contacto) o el segundo fenómeno tiene efecto negativo por las características constructivas particulares de las capas de difusión y de catalizador anódicas de la celda comercial estudiada; mientras que en el compartimento catódico prevalece el segundo fenómeno, que tiene efecto positivo por las características constructivas particulares de las capas de difusión y de catalizador catódicas de la celda comercial estudiada.

Zhou y sus colaboradores propusieron el siguiente modelo semi-empírico para la variación de la resistencia de contacto con la presión de sujeción [29]:

$$R_{cont} = A \cdot \left(\frac{B}{P_{suj}} \right)^C = (A \cdot B^C) \cdot P_{suj}^{-C} \quad (5.50)$$

Donde R_{cont} denota la resistencia de contacto; P_{suj} representa la presión de sujeción; y los parámetros A , B y C son parámetros empíricos, que están relacionados con los dos fenómenos descritos anteriormente.

Siguiendo con la analogía del efecto de la presión del gas sobre la resistencia de cortocircuito con el efecto de la presión de sujeción sobre la resistencia de contacto, descrito anteriormente, se propone el siguiente modelo para la resistencia de cortocircuito:

$$R_{CC} = \alpha \cdot P_{ano}^{-\theta_{ano}} \cdot P_{cat}^{-\theta_{cat}} \quad (5.51)$$

Donde R_{CC} denota la resistencia de cortocircuito; P_{ano} y P_{cat} representan la presión del compartimento anódico y la del compartimento catódico, respectivamente; α , θ_{ano} y θ_{cat} son los parámetros del modelo, equivalentes a los parámetros A , B y C del modelo de Mishra para la resistencia de contacto [30].

Mediante un ajuste por mínimos cuadrados se obtienen los valores de los parámetros del modelo que mejor se ajustan a la nube de puntos experimental representada en la figura 5.20:

$$\begin{aligned} \alpha &= (3.483 \pm 0.052) \Omega \cdot \text{bar}^{\theta_{ano} + \theta_{cat}} \quad (95.0 \%) \\ \theta_{ano} &= 9.630 \pm 0.025 \quad (95.0 \%) \\ \theta_{cat} &= -0.384 \pm 0.011 \quad (95.0 \%) \end{aligned}$$

Por lo tanto, el modelo ajustado corresponde con la expresión:

$$R_{CC} = 3.483 \cdot P_{ano}^{-9.630} \cdot P_{cat}^{0.384} \quad (5.52)$$

Dimensionalmente en la expresión anterior, R_{CC} viene dada en Ω ; y las presiones en bar.

La figura 5.21 muestra los valores predichos por el modelo ajustado, y los datos experimentales obtenidos para R_{CC} . Se puede observar como el modelo consigue reproducir correctamente la tendencia de la nube de puntos experimentales; y ajusta convenientemente dichos puntos experimentales, como lo demuestra el valor del coeficiente de determinación del modelo de 94.95 %. Por lo tanto, se puede considerar que el modelo propuesto es válido para modelar el comportamiento experimental de la monocelda comercial estudiada, en el rango de presiones considerado en este estudio. Obsérvese como a pesar de tratarse de un modelo potencial, en el rango de presiones considerado, se asemeja mucho a un modelo lineal. Esto se debe a que el rango de las variaciones de presión de los gases es significativamente inferior al rango de las variaciones de la presión de sujeción, para las que el modelo fue originalmente enunciado: es como si las variaciones de la presión de los gases fueran pequeñas variaciones de la presión de sujeción, y por lo tanto, se ha obtenido un tramo pequeño de la curva potencial completa, que puede aproximarse relativamente bien por un modelo lineal.

La figura 5.22 corresponde con el gráfico de contorno del modelo ajustado. Se puede observar como un aumento de la presión anódica se traduce en una disminución de la

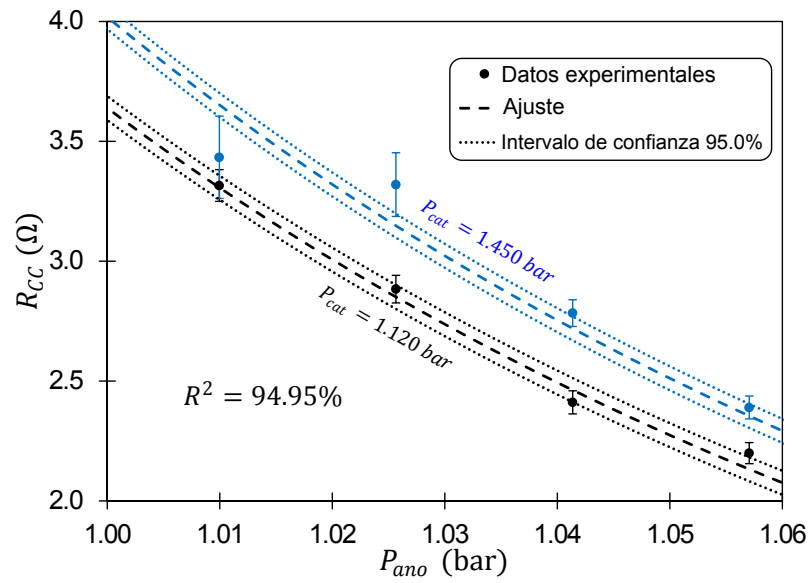


Figura 5.21: Modelo ajustado de la resistencia de cortocircuito

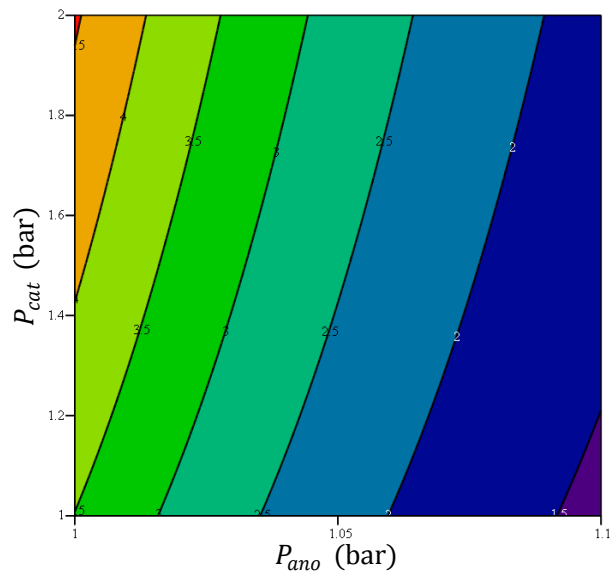


Figura 5.22: Gráfico de contorno de la resistencia de cortocircuito, expresada en Ω

resistencia de cortocircuito; mientras que un aumento de la presión catódica se traduce en un aumento de la resistencia de cortocircuito. Esto es consistente con el signo de los exponentes del modelo asociados a cada una de las presiones. Además, se observa que la resistencia de cortocircuito es más sensible a las variaciones en la presión anódica que a las variaciones en la presión catódica. Esto se debe a que el valor absoluto del exponente asociado a la presión anódica es un orden de magnitud superior al asociado a la presión catódica. Todo esto es consecuente con el comportamiento experimentalmente observado en el rango de presiones estudiado en este trabajo, descrito en el apartado 5.8.1.

5.9 Modelo de pérdidas de circuito abierto

Como se presentó en el apartado 5.1, los tres fenómenos que se engloban en las pérdidas de circuito abierto, se pueden clasificar en dos tipos en función de la naturaleza de sus efectos. Por un lado, el potencial mixto se traduce en una pérdida de potencial eléctrico: el potencial de celda es menor al potencial de celda en ausencia de potencial mixto. En consecuencia, dicho fenómeno se puede modelar como una pérdida de potencial, η_{mixed} . Por otro lado, tanto los crossovers de hidrógeno como los cortocircuitos internos, causan que un número menor de electrones circulen por el circuito externo. En el caso de las corrientes de cortocircuito interno, los electrones atraviesan el cortocircuito en lugar de circular por el circuito externo. Mientras que en el caso de los crossovers de hidrógeno, al difundir una molécula de hidrógeno y reaccionar directamente en el compartimento catódico, dos electrones que deberían haber circulado por el circuito externo no lo han hecho. En consecuencia, ambos fenómenos se pueden modelar mediante una corriente de pérdidas, I_{loss} . Dicha corriente de pérdidas corresponde con una corriente eléctrica ficticia formada por los electrones que deberían atravesar el circuito eléctrico externo, pero que no lo hacen a causa de uno de estos dos fenómenos de pérdidas de circuito abierto. La corriente de pérdidas se puede desglosar en dos contribuciones, una asociada a cada uno de los fenómenos:

$$I_{loss} = I_{Cross} + I_{CC} \quad (5.53)$$

Por una parte, aplicando la ley de Ohm al cortocircuito interno se obtiene que la corriente que lo atraviesa viene dada por:

$$I_{CC} = \frac{U_{CC}}{R_{CC}} \quad (5.54)$$

Considerando que el cortocircuito interno conecta directamente el electrodo anódico con el catódico, la diferencia de voltaje a la que está sometido, U_{CC} , es igual a la diferencia de potencial entre ambos electrodos. Por definición esta diferencia de potencial corresponde

con el potencial de celda. En consecuencia, en operación normal se puede considerar que el cortocircuito está sometido a una diferencia de potencial igual al potencial de celda al que opera la monocelda en ese instante:

$$U_{CC} = U_{cell} \quad (5.55)$$

Al introducir la aproximación anterior en la ecuación 5.54, e introduciendo el modelo empírico de R_{CC} construido en el apartado 5.8.3 y dado por la ecuación 5.51, se obtiene la siguiente expresión para la corriente que atraviesa el cortocircuito interno:

$$I_{CC} = \frac{U_{cell}}{\alpha} \cdot P_{ano}^{\theta_{ano}} \cdot P_{cat}^{\theta_{cat}} \quad (5.56)$$

Los valores de los diferentes parámetros de la expresión anterior fueron presentados en el apartado 5.8.3.

Por otra parte, aplicando la ley de Faraday de la electrólisis a los crossovers de hidrógeno, se obtiene la siguiente expresión para la corriente asociada a los crossovers:

$$I_{Cross} = J_{H_2}^{Cross} \cdot A \cdot n \cdot \mathcal{F} \quad (5.57)$$

Introduciendo la expresión 5.45 del modelo teórico de crossovers, desarrollado en el apartado 5.7.1, en la ecuación 5.57 se obtiene:

$$I_{Cross} = \frac{\psi_{H_2}^{PEM}}{\delta_{PEM}} \cdot P_{H_2}^* \cdot A \cdot n \cdot \mathcal{F} \quad (5.58)$$

En el estudio de caracterización, presentado en el apartado 5.7, se ha considerado que el coeficiente de permeabilidad de la membrana PEM al hidrógeno era una constante. Sin embargo, dicho coeficiente depende apreciablemente de la temperatura [5, 31]. Como se explicó en el apartado 5.7.1, el proceso de permeación del hidrógeno a través de la membrana PEM se desglosa en tres subprocesos: un primer proceso de absorción del hidrógeno en la membrana; un segundo proceso de difusión del hidrógeno absorbido; y un proceso final de desabsorción del hidrógeno. Estos tres procesos, el primero en especial, se caracterizan por requerir una energía umbral mínima de la molécula de hidrógeno para poder darse. Así por ejemplo, sólo las moléculas con una energía superior a la energía umbral de absorción son absorbidas por la membrana. La dependencia con la temperatura de los parámetros relacionados con fenómenos de este tipo pueden modelarse mediante la ecuación de Arrhenius.

Por el motivo descrito anteriormente, en este trabajo se consideró un comportamiento de Arrhenius para el coeficiente de permeación:

$$\psi_{H_2}^{PEM}(T_1) = \psi_{H_2}^{PEM}(T_2) \cdot e^{-\frac{E_a^{Cross}}{\mathcal{R}} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (5.59)$$

Donde E_a^{Cross} denota la energía de activación de la permeación del hidrógeno a través de la membrana PEM. Dicho parámetro corresponde con la energía mínima necesaria para que una molécula de hidrógeno pueda permear de un lado al otro de la membrana polimérica.

Como se explicó en el apartado 5.4, y se recoge en la tabla 5.1, la caracterización experimental presentada en este trabajo se realizó a una temperatura de operación de 50 °C (323.15 K). Por lo tanto, el valor del coeficiente de permeabilidad determinado en el apartado 5.7.4 corresponde con el valor del coeficiente de permeabilidad a 323.15 K, $\psi_{H_2}^{PEM}(323.15 \text{ K})$. Particularizando la ecuación 5.59, a la situación en la que $T_1 = T$ y $T_2 = 323.15 \text{ K}$, se obtiene:

$$\psi_{H_2}^{PEM}(T) = \psi_{H_2}^{PEM}(323.15 \text{ K}) \cdot e^{-\frac{E_a^{Cross}}{\mathcal{R}} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{323.15}\right)} \quad (5.60)$$

Donde $\psi_{H_2}^{PEM}(323.15 \text{ K})$ corresponde con el valor del coeficiente de permeabilidad presentado en el apartado 5.7.4. En bibliografía se pueden encontrar valores de la energía de activación de la permeación de hidrógeno a través de membranas de Nafion® 117. Así por ejemplo, Kocha y sus colaboradores obtuvieron un valor de $21.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [5]; mientras que el equipo de Cheng obtuvo un valor de $24.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [4]. Se puede observar que ambos valores son muy similares. En este trabajo se consideró un valor de E_a^{Cross} igual a la media de los valores obtenidos por el equipo de Kocha y el de Cheng:

$$E_a^{Cross} = 22.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Empleando la ecuación 5.60 se puede determinar el valor del coeficiente de permeabilidad para una temperatura dada. La figura 5.23 muestra la evolución predicha por el modelo del coeficiente de permeabilidad con la temperatura. Se puede observar como un aumento de la temperatura se traduce en un aumento del coeficiente de permeabilidad. Esto se debe a que a una temperatura mayor hay una mayor fracción de moléculas de hidrógeno con una energía superior a la energía de activación de permeación a través de la membrana; capaces por lo tanto de permear a través de dicha membrana. Esto se traduce en un coeficiente de permeabilidad mayor.

 **Ecuación de Arrhenius**

La ecuación de Arrhenius es una fórmula matemática que se emplea para modelar el efecto de la temperatura sobre la constante cinética de una reacción química. Fue propuesta originalmente por el químico holandés Jacobus Henricus Van't Hoff en 1884; y 5 años después, el químico sueco Svante August Arrhenius dio una interpretación física de la ecuación. La ecuación de Arrhenius en términos molares establece que:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{\mathcal{R} \cdot T}}$$

Donde $k(T)$ denota la constante cinética a la temperatura absoluta T ; A corresponde con el factor de frecuencia; y E_a es la energía de activación molar. Existe una versión alternativa de esta ecuación, la versión en términos moleculares:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{k_b \cdot T}}$$

En esta versión de la ecuación de Arrhenius la energía que aparece es la energía de activación por molécula (en lugar de por mol); y la constante de los gases ideales se reemplaza por la constante de Boltzmann. La relación entre estas dos constantes siendo:

$$\mathcal{R} = k_b \cdot \mathcal{N}_A$$

Según la interpretación de Arrhenius para que se dé una reacción química, primero los reactivos deben adquirir una cantidad de energía mínima, denominada energía de activación. La fracción de moléculas que tienen una energía cinética mayor a E_a a una temperatura absoluta T puede calcularse empleando la distribución de Boltzmann. Al integrar la función de densidad de dicha distribución se obtiene que la fracción de moléculas que tienen una energía cinética mayor a E_a a una

temperatura absoluta T viene dada por $e^{-\frac{E_a}{k_b \cdot T}}$.

Además del efecto de la temperatura sobre la constante cinética, esta ecuación puede emplearse para modelar el efecto de la temperatura sobre cualquier parámetro relacionado con un fenómeno que sólo se dé a partir de una energía umbral. Algunos ejemplos de este tipo de parámetros son los coeficientes de difusión, la población de vacantes cristalinas y la velocidad de fluencia.

 **Distribución de Boltzmann**

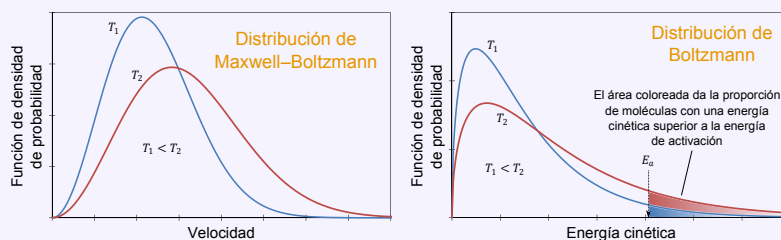
En mecánica estadística, se denomina distribución de Boltzmann a la distribución de probabilidad de la energía cinética de las partículas. Esta distribución recibe su nombre en honor a Ludwig Eduard Boltzmann, que fue el primero en formularla en 1868, durante sus estudios sobre la mecánica estadística de gases en equilibrio térmico. No debe confundirse con la distribución de Maxwell-Boltzmann que corresponde con la distribución de probabilidad de la velocidad de las partículas. Evidentemente, existe una relación matemática entre ambas. La función de densidad de probabilidad de la distribución de Boltzmann, $f_E(E)$, viene dada por la expresión:

$$f_E(E) = 2 \cdot \sqrt{\frac{E}{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{k_b \cdot T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E}{k_b \cdot T}}$$

La distribución se define mediante un único parámetro: la constante $k_b \cdot T$. Por la definición del módulo:

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

Se deduce que matemáticamente la distribución de Maxwell-Boltzmann corresponde con la distribución de una variable aleatoria escalar, combinación de otras tres variables aleatorias, v_i , cada una distribuida normalmente con media 0 y desviación típica $a = \sqrt{\frac{k_b \cdot T}{m}}$. Donde m denota la masa de la partícula. En teoría de probabilidad, la distribución de Maxwell-Boltzmann corresponde con una distribución χ^2 con tres grados de libertad, y parámetro de escala a . Puesto que la energía cinética es proporcional al cuadrado de v , la distribución de Boltzmann es una distribución gamma.





Svante August Arrhenius (1859-1927)



Científico sueco, originalmente físico, aunque a menudo se le hace referencia como químico. Se le considera uno de los fundadores de la química física. Nacido en 1859 en Vik, cerca de Uppsala (Suecia). Hijo de Svante Gustav Arrhenius, un agrimensor de la Universidad de Uppsala que ascendió a un puesto de supervisión. En 1876, con 17 años, Svante August Arrhenius fue aceptado en la Universidad de Uppsala para cursar estudios de matemáticas, química y física. Insatisfecho con el nivel de la universidad, en 1881 se trasladó al Instituto de Física de la Academia Sueca de

Ciencias en Estocolmo. En 1884, presentó su tesis doctoral en la Universidad de Uppsala. Esta tesis estudiaba la conducción eléctrica de las disoluciones electrolíticas. En ella Arrhenius exponía el germen de su teoría iónica, según la cual las moléculas de los electrolitos se disocian en dos o más iones. Esta teoría establecía la existencia del ion, que ya había sido predicha por Michael Faraday en 1830 gracias a sus estudios sobre la electrólisis. La tesis fue criticada duramente por el tribunal, quienes le concedieron la mínima calificación posible. Sin embargo, los grandes popes de la química de la época, como Wilhelm Ostwald, Ludwig Eduard Boltzmann y Jacobus Henricus Van't Hoff, apreciaron su teoría y le ofrecieron su apoyo. Desde 1884, Arrhenius ejerció como profesor de física en la Universidad de Uppsala y, a partir de 1891, en el Real Instituto de Tecnología de Estocolmo. En estos años, Arrhenius acabó de elaborar la teoría de la disociación electrolítica, que gradualmente fue aceptada por la comunidad científica de la época. En 1903 se le otorgó el premio Nobel de Química por esta teoría.

Gran hombre de Ciencia, sus trabajos abarcaron un gran abanico de campos. En una extensión de su teoría iónica, Arrhenius propuso definiciones de ácidos y bases. En 1889, sus investigaciones sobre la influencia de la temperatura sobre la velocidad de las reacciones químicas, le llevaron a establecer la ecuación que hoy lleva su nombre. En 1896, proclamó que los combustibles fósiles podrían dar lugar o acelerar el calentamiento de la tierra, en lo que se considera como la primera constatación del efecto invernadero. También se interesó por la cosmogonía, a la que aportó una teoría sobre la formación de los cometas basada en la presión de la radiación, y una teoría cosmogónica que explicaba la evolución de los astros. Finalmente, se interesó por el problema del origen de la vida, que consideraba una característica universal y no sólo propia de la Tierra. En este sentido, formuló la hipótesis de la panspermia según la cual los gérmenes de la vida están extendidos por todo el universo, pero sólo se desarrollan cuando encuentran las condiciones adecuadas. La ecuación de Arrhenius, la definición de Arrhenius de ácidos y bases, el cráter lunar de Arrhenius, la montaña de Arrheniusfjellet y los laboratorios de Arrhenius de la Universidad de Estocolmo llevan ese nombre en su honor.



Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906)



Físico austriaco, conocido por ser el pionero de la mecánica estadística. Nacido en 1844 en Viena, la capital del Imperio Austrohúngaro, en el seno de una familia acomodada. Hijo de Ludwig Georg Boltzmann, un alto funcionario; y nieto de un relojero de éxito. Recibió su educación primaria de un tutor privado en la casa de sus padres. A pesar de perder a su padre a los 15 años, pudo continuar con sus estudios gracias a la pequeña fortuna que había heredado de su abuelo. Cursó la enseñanza media en Linz; y en 1863 ingresó en la Universidad de Viena para cursar estudios de física. Obtuvo el título de Doctor en 1866 bajo la tutela de Josef Stefan. Su tesis versaba sobre la teoría cinética de los gases. A partir de ese momento ejerció como profesor en diferentes universidades, como por ejemplo en la Universidad de Graz, donde tuvo como estudiantes a Svante August Arrhenius y Walther Hermann Nernst. Asimismo enseñó en la Universidad de Berlín, donde coincidió con Robert Wilhelm Bunsen, Gustav Robert Kirchhoff y Hermann Ludwig Ferdinand Von Helmholtz.

Sus contribuciones científicas más relevantes fueron en el campo de la teoría cinética. Entre ellas se encuentran la distribución de Maxwell-Boltzmann de velocidades moleculares en un gas, la distribución de Boltzmann de energías, y la estadística de Maxwell-Boltzmann. Éstas siguen siendo las bases de la mecánica estadística clásica, aplicable a un gran número de fenómenos que no requieren la estadística cuántica. Estos trabajos proporcionaron una visión profunda sobre el significado físico de la temperatura. Además propuso el principio fundamental de la mecánica estadística: los fenómenos macroscópicos se pueden explicar examinando estadísticamente las propiedades microscópicas de un sistema. Así por ejemplo, demostró que la segunda ley de la termodinámica se podía explicar analizando estadísticamente el movimiento de los átomos. Fue el primero en proponer la famosa definición probabilista de la entropía; fórmula que aparece en su lápida. La constante que aparece en dicha fórmula recibe el nombre de constante de Boltzmann en su honor. Formuló junto a Josef Stefan la ley de Stefan-Boltzmann según la que la radiación total de un cuerpo negro es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta de dicho cuerpo negro. Era un ferviente atomista, y junto a James Clerk Maxwell y Josiah Willard Gibbs, defendió la existencia de átomos y moléculas frente a la corriente científica contraria de la época. La poca aceptación de sus ideas atomistas le empujaron al suicidio en 1906. Sólo un par de años después de su muerte, en 1909, los estudios sobre suspensiones coloidales de Jean Baptiste Perrin, basados en los estudios teóricos de Albert Einstein de 1905, confirmaron los valores del número de Avogadro y de la constante de Boltzmann, acabando así con el debate sobre la existencia de los átomos.

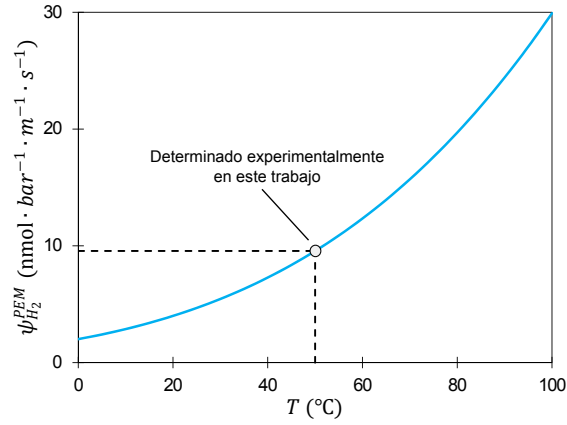


Figura 5.23: Efecto de la temperatura sobre el coeficiente de permeabilidad

5.10 Conclusiones

En conclusión, en este capítulo se ha conseguido elaborar un modelo de pérdidas de circuito abierto. Por una parte, dicho modelo considera las pérdidas por potencial mixto como una pérdida de voltaje, η_{mixed} . Por otra parte, el modelo considera las pérdidas por crossovers y por cortocircuitos internos como una pérdida de corriente:

$$I_{loss} = I_{Cross} + I_{CC} \quad (5.61)$$

Por un lado, la corriente que atraviesa el cortocircuito interno viene dada por:

$$I_{CC} = \frac{U_{cell}}{3.483} \cdot P_{ano}^{9.630} \cdot P_{cat}^{-0.384} \quad (5.62)$$

Donde U_{cell} está expresado en V y las presiones en bar. Al aumentar la intensidad de operación a la que opera la monocelda, tanto el potencial de celda como las presiones de los dos compartimentos disminuyen; lo que se traduce en una disminución de la corriente que atraviesa el cortocircuito interno, puesto que el efecto de la disminución de la presión anódica prevalece sobre el efecto de la disminución de la presión catódica.

Por otro lado, las pérdidas de corriente asociadas a los crossovers de hidrógeno vienen dadas por la expresión:

$$I_{Cross} = 5.85 \times 10^{-7} \cdot P_{H_2}^* \cdot e^{-2750 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{323.15} \right)} \quad (5.63)$$

En la ecuación anterior, $P_{H_2}^*$ está expresada en Pa y T en K. Al aumentar la intensidad de operación a la que opera la monocelda, la presión parcial de hidrógeno sobre el electrodo disminuye; lo que se traduce en un descenso de las pérdidas de corriente asociadas a los crossovers de hidrógeno.

Las dos contribuciones de la corriente de pérdidas disminuyen al aumentar la intensidad de operación. En consecuencia, la corriente de pérdidas disminuye al aumentar la intensidad de operación a la que opera la monocelda. Esto es consistente con la evolución teórica de las pérdidas de circuito abierto con la intensidad de operación [6].

El modelo de pérdidas de circuito abierto desarrollado en este capítulo se empleará en el capítulo 6 para incorporar el efecto de las pérdidas de circuito abierto al modelo estacionario de la monocelda estudiada.

Referencias

- [1] J. Larminie, A. Dicks y M. S. McDonald. *Fuel cell systems explained*. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.
- [2] X. Z. R. Yuan y col. *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*. London: Springer Science & Business Media, 2009.
- [3] J. Zhang y col. "PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C". *Journal of Power Sources* 163.1 (2006), págs. 532-537.
- [4] X. Cheng y col. "Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells". *Journal of Power Sources* 167.1 (2007), págs. 25-31.
- [5] S. S. Kocha, J. Deliang Yang y J. S. Yi. "Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells". *AIChE Journal* 52.5 (2006), págs. 1916-1925.
- [6] F. Barbir. *PEM fuel cells: theory and practice*. London: Academic Press, 2013.
- [7] C. Spiegel. *PEM fuel cell modeling and simulation using MATLAB*. San Diego: Academic Press, 2011.
- [8] A. LaConti, A. Fragala y J. Boyack. "Solid polymer electrolyte electrochemical cells: Electrode and other materials considerations". *Symposium on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*. 1977, págs. 354-374.
- [9] T. Sakai y col. "Gas permeation properties of solid polymer electrolyte (SPE) membranes". *Journal of the Electrochemical Society* 132.6 (1985), págs. 1328-1332.
- [10] T. Sakai, H. Takenaka y E. Torikai. "Gas diffusion in the dried and hydrated Nafions". *Journal of the Electrochemical Society* 133.1 (1986), págs. 88-92.
- [11] J. S. Chiou y D. R. Paul. "Gas permeation in a dry Nafion membrane". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27.11 (1988), págs. 2161-2164.

- [12] K. Broka y P. Ekdunge. "Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell". *Journal of Applied Electrochemistry* 27.2 (1997), págs. 117-123.
- [13] H. Wang, X. Z. Yuan y H. Li. "PEM fuel cell diagnostic tools". Vol. 2. London: CRC Press, 2011. Cap. Linear sweep voltammetry, págs. 87-100.
- [14] R. F. Mann y col. "Henry's Law and the solubilities of reactant gases in the modeling of PEM fuel cells". *Journal of Power Sources* 161.2 (2006), págs. 768-774.
- [15] R. H. G. Perry, D. W. Maloney y O. James. *Manual del ingeniero químico*. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [16] D. A. Cowan y J. H. Brown. "Effect of turbulence on limiting current in electro-dialysis cells". *Industrial & Engineering Chemistry* 51.12 (1959), págs. 1445-1448.
- [17] H. J. Rapp y P. H. Pfromm. "Electrodialysis for chloride removal from the chemical recovery cycle of a Kraft pulp mill". *Journal of Membrane Science* 146.2 (1998), págs. 249-261.
- [18] Y. A. Cengel. *Heat and Mass Transfer*. New York: McGraw-Hill, 2007.
- [19] R. A. Pasternak, M. V. Christensen y J. Heller. "Diffusion and permeation of oxygen, nitrogen, carbon dioxide, and nitrogen dioxide through polytetrafluoroethylene". *Macromolecules* 3.3 (1970), págs. 366-371.
- [20] A. C. West y T. F. Fuller. "Influence of rib spacing in proton-exchange membrane electrode assemblies". *Journal of Applied Electrochemistry* 26.6 (1996), págs. 557-565.
- [21] H. F. M. Mohamed y col. "Free volume and permeabilities of O₂ and H₂ in Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells". *Polymer* 49.13 (2008), págs. 3091-3097.
- [22] A. K. Van der Vegt. *From polymers to plastics*. Delft: VSSD, 2006.
- [23] R. Wiebe, V. L. Gaddy y C. Heinss. "Solubility of hydrogen in water at 25 °C from 25 to 1000 atmospheres". *Industrial & Engineering Chemistry* 24.7 (1932), págs. 823-25.
- [24] H. Ito y col. "Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions". *International Journal of Hydrogen Energy* 36.17 (2011), págs. 10527-10540.
- [25] X. Lai, L. Peng, J. Ni y col. "A mechanical-electrical finite element method model for predicting contact resistance between bipolar plate and gas diffusion layer in PEM fuel cells". *Journal of Power Sources* 182.1 (2008), págs. 153-159.
- [26] L. Zhang y col. "Estimation of contact resistance in proton exchange membrane fuel cells". *Journal of Power Sources* 162.2 (2006), págs. 1165-1171.
- [27] Y. Zhou y col. "Assembly pressure and membrane swelling in PEM fuel cells". *Journal of Power Sources* 192.2 (2009), págs. 544-551.
- [28] Z. Wu y col. "An improved model for predicting electrical contact resistance between bipolar plate and gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells". *Journal of Power Sources* 182.1 (2008), págs. 265-269.

- [29] P. Zhou, C. W. Wu y G. J. Ma. “Contact resistance prediction and structure optimization of bipolar plates”. *Journal of Power Sources* 159.2 (2006), págs. 1115-1122.
- [30] V. Mishra, F. Yang y R. Pitchumani. “Measurement and prediction of electrical contact resistance between gas diffusion layers and bipolar plate for applications to PEM fuel cells”. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage* 1.1 (2004), págs. 2-9.
- [31] V. A. Sethuraman y col. “Measuring oxygen, carbon monoxide and hydrogen sulfide diffusion coefficient and solubility in Nafion membranes”. *Electrochimica Acta* 54.27 (2009), págs. 6850-6860.

“The purpose of models is not to fit the data but to sharpen the questions.”

Samuel Karlin

Capítulo 6

Modelo estacionario

6.1 Introducción

Las principales variables eléctricas de interés en una monocelda de combustible son la intensidad de corriente que suministra, I ; y la diferencia de potencial (o voltaje) entre sus electrodos, U_{cell} [1]. El principal problema de trabajar con datos de intensidad es que no permiten la comparación de resultados de pilas de combustible de tamaños diferentes. Por esta razón es una práctica común normalizar respecto al área efectiva de la monocelda [2]. En estos casos, se trabaja con la densidad de corriente, i ; que se define como:

$$i = \frac{I}{A} \quad (6.1)$$

La característica principal de una pila de combustible es su curva de polarización [3]. Dicha curva representa el voltaje de la pila de combustible en función de la intensidad (o de la densidad de corriente) suministrada por la pila en condiciones estacionarias [4]. La figura 6.1, adaptada del trabajo de Spiegel [5], muestra un ejemplo de curva de polarización de una pila de combustible.

El potencial de Nernst, o potencial termodinámico, corresponde con el voltaje de celda que se tendría si el sistema estuviera en equilibrio (intensidad suministrada nula) y no

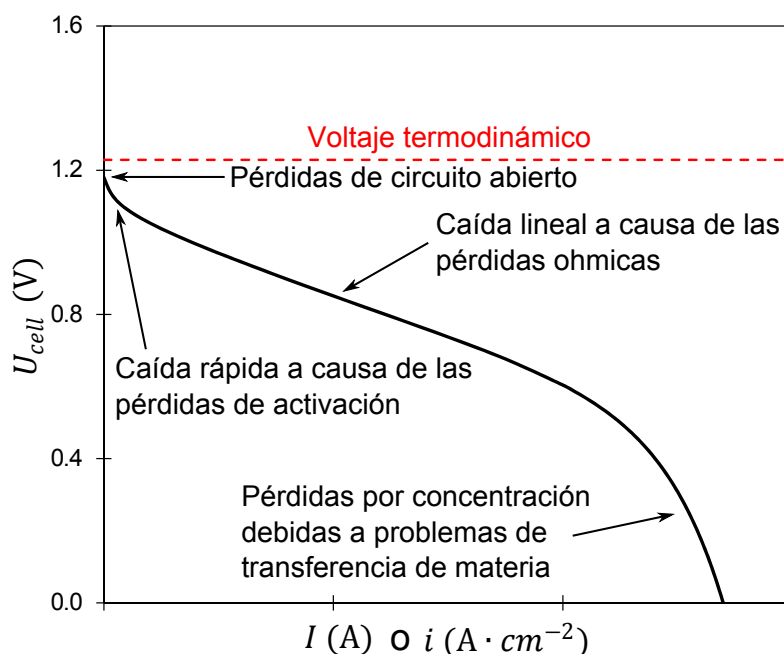


Figura 6.1: Ejemplo de curva de polarización

hubieran pérdidas en el sistema. Por lo tanto, corresponde con el voltaje máximo que se puede obtener en unas condiciones de operación dadas. Sin embargo, este potencial ideal no se alcanza nunca a causa de la presencia de irreversibilidades en el sistema [6]. Incluso a circuito abierto se producen pérdidas irreversibles, conocidas como pérdidas de circuito abierto. A causa de este tipo de pérdidas, el potencial de circuito abierto es inferior al potencial de Nernst [7]. Cuando la pila de combustible genera trabajo eléctrico, su potencial disminuye aún más a causa de pérdidas irreversibles que aparecen en el momento que la pila de combustible empieza a suministrar corriente [8].

En electroquímica, el término sobretensión (o sobrepotencial), η , se refiere a la diferencia para una semireacción determinada entre su potencial termodinámico y el potencial real del electrodo asociado a dicha semireacción [9]. Matemáticamente la sobretensión de un determinado electrodo se define como:

$$\eta = U_{elec} - E_{elec} \quad (6.2)$$

Donde U_{elec} denota el potencial real del electrodo, y E_{elec} representa el potencial termodinámico de dicho electrodo.

Una monocelda de combustible es una celda galvánica. En consecuencia, por una parte, el potencial del ánodo será mayor que su correspondiente potencial termodinámico; por lo que las sobretensiones anódicas serán positivas. Por otra parte, el potencial del cátodo será menor que su correspondiente potencial termodinámico; por lo que las sobretensiones catódicas serán negativas. Por tratarse de una celda galvánica, las sobretensiones se traducen en pérdidas de potencial: el potencial de celda será menor que el potencial de Nernst. Matemáticamente se tiene que el potencial de celda viene dado por la expresión:

$$U_{cell} = E - \sum \eta \quad (6.3)$$

Las diferentes sobretensiones aumentan con la densidad de corriente [10]. Por la ecuación 6.3 se deduce que al aumentar la densidad de corriente disminuye el potencial de celda, puesto que aumentan las sobretensiones. Esto coincide con la tendencia observada en la figura 6.1. Una reacción electroquímica es una combinación de varias etapas elementales. Cada una de estas etapas electroquímicas produce una sobretensión. La sobretensión total corresponde con la suma de todas las sobretensiones que se producen en cada una de las dos semiceldas. En general, en una pila de combustible se consideran tres tipos de sobretensiones:

- La sobretensión de activación, η_{act} ;
- La sobretensión óhmica, η_{ohm} ;
- La sobretensión de concentración, η_{con} .



Celda galvánica

Una celda galvánica, denominada así en honor a Luigi Galvani, corresponde con una celda electroquímica en la que se produce una reacción redox espontánea. Este tipo de celdas también son conocidas como celdas voltaicas, en honor a Alessandro Giuseppe Volta. Están formadas por dos semiceldas. En general, cada una de estas semiceldas contiene un metal en dos estados de oxidación diferentes. Espontáneamente, en una de las semiceldas, una de las especies se reduce (semicelda catódica); mientras que en la otra semicelda, una de las especies se oxida (semicelda anódica). Ambas semiceldas deben estar físicamente separadas; pero al mismo tiempo se requiere que haya continuidad eléctrica entre ellas. Para ello se suele emplear un puente salino o una placa porosa. La función principal de estos dispositivos es mantener la neutralidad de carga de cada una de las semiceldas, con mezcla mínima de las soluciones contenidas en cada una de las semiceldas.

La aplicación principal de este tipo de celdas es la producción de energía eléctrica. Las pilas, las baterías y las pilas de combustible son algunos ejemplos de celda galvánica.



Luigi Galvani (1737-1798)



Médico, fisiólogo y físico italiano. Nacido en Bolonia en 1737, en el seno de una familia de clase media. A pesar de no ser una familia aristocrática, podían permitirse enviar al menos uno de sus hijos a estudiar a la universidad. En 1755, Galvani ingresó en la Universidad de Bolonia para estudiar medicina y cirugía. En 1759 se graduó en medicina y filosofía; y en 1761 obtuvo el título de doctor. Un año más tarde, ingresó en la universidad como anatomista, y profesor honorario de cirugía. Dedicó los primeros años de su carrera profesional a la práctica médica y quirúrgica,

la investigación anatómica, y la docencia. Después de pasar varios años como profesor honorario, en 1768, lo contrataron como profesor titular; y en 1775, tras la muerte de Domenico Gusmano Galeazzi, ocupó su posición como catedrático de anatomía de la Universidad de Bolonia.

La mayor parte de sus contribuciones científicas tempranas fueron en temas anatómicos importantes, pero más bien sencillos. Así por ejemplo, su primera publicación, en 1762, trataba sobre la estructura, función y patología de los huesos. Galvani comenzó a interesarse por el campo de la “electricidad médica”, que había surgido en el siglo XVIII con el descubrimiento de los efectos de la electricidad sobre el cuerpo humano. Según la leyenda, el interés de Galvani por la bioelectricidad nació por una casualidad: Galvani estaba despellejando lentamente una rana en una mesa donde había estado llevando a cabo experimentos con electricidad estática. Uno de sus asistentes tocó un nervio ciático expuesto de la rana con un bisturí de metal que se había cargado eléctricamente. En ese momento la pata de la rana se movió; en lo que constituye la primera observación de la relación entre la electricidad y la animación. El primer anuncio de sus resultados fue en el artículo “On the Effect of Electricity on Muscular Motion”, publicado en 1791. Galvani acuñó el término de electricidad animal para denominar a este fenómeno, que consideraba inherente al tejido animal. Galvani pensó que había obtenido la confirmación experimental de una teoría que había aparecido durante el siglo XVIII, según la que los animales poseerían en sus nervios y músculos un fluido similar al que se consideraba que formaba la electricidad ordinaria. Galvani defendió esta teoría hasta su muerte en 1798. Este descubrimiento condujo a la invención de la pila voltaica, y al nacimiento de una nueva disciplina científica: la neurofisiología, que corresponde con el estudio del funcionamiento del sistema nervioso.

Los términos galvanizar, celda galvánica, potencial de Galvani, corrosión galvánica, galvanómetro, galvanización, y respuesta galvánica de la piel fueron todos acuñados en su honor. Además el cráter lunar Galvani, situado en el extremo noroeste, lleva su nombre.



Alessandro Giuseppe Volta (1745-1827)



Físico y químico italiano. Nacido en Como, una ciudad del norte de la Italia actual; en el seno de una familia de nobles. Desde una edad muy temprana mostró un gran interés por el estudio de los fenómenos naturales. Recibió su educación primaria en un colegio de jesuitas de su localidad natal. Decidió abandonar los estudios regulares y estudiar física por su cuenta; en oposición a sus padres, que querían que se convirtiera en abogado, y a sus profesores, que querían que siguiera un camino religioso. A los dieciocho años ya mantenía correspondencia con los principales científicos europeos de la época. En 1774 fue nombrado profesor de física de la Escuela Real de Como; y en 1779, fue nombrado catedrático de física experimental en la Universidad de Pavía.

En 1775, mejoró y popularizó el electróforo, un dispositivo que produce electricidad estática. Muchas veces se le atribuye la invención de este dispositivo, aunque en realidad fue inventado en 1762 por el investigador sueco Johan Wilcke. Entre 1776 y 1778, Volta estudió la química de los gases. Después de leer el artículo de Benjamin Franklin sobre el “aire inflamable”, decidió investigar la naturaleza de dicho gas; descubriendo de esta manera el metano, que consiguió aislar en 1778. También estudió lo que hoy en día se conoce como capacidad eléctrica; y desarrolló métodos para estudiar independientemente el potencial eléctrico y la carga eléctrica. Observando que para un objeto dado, ambas magnitudes son proporcionales. Actualmente esta relación se conoce como la ley de capacitancia de Volta. Fue el primero en replicar el experimento de la rana de Luigi Galvani; aunque no tardó en discrepar con su teoría de la electricidad animal. Volta se dió cuenta que la pata de la rana actuaba tanto de electrolito como de detector de la electricidad. Para demostrar esto, repitió el experimento reemplazando la pata de la rana por un papel empapado en salmuera, y detectando el flujo eléctrico mediante métodos alternativos que había desarrollado en estudios previos. De esta manera descubrió la serie electroquímica; y la ley de la fuerza electromotriz de una célula galvánica, también conocida como la ley de Volta de la serie electroquímica. Para confirmar su teoría y rebatir la teoría de la electricidad animal inventó la pila voltaica, que se considera como una de las primeras celdas electroquímicas artificiales. Los electrodos de la pila estaban constituidos por zinc y cobre, con un electrolito de ácido sulfúrico o de salmuera.

En su honor, la unidad de medida del Sistema Internacional para el potencial eléctrico, la fuerza electromotriz y la tensión eléctrica se denominó voltio. Además el potencial eléctrico se suele denominar popularmente como voltaje. Su imagen apareció en un billete de lira italiana entre los años 1990 y 1997; y el astroblema lunar Volta recibió ese nombre en su honor.

Por una parte, la sobretensión de activación está asociada con la cinética de la reacción electroquímica: para conseguir una determinada velocidad de reacción (i.e. intensidad) se tiene una cierta pérdida de potencial (i.e. sobretensión). Por otra parte, la sobretensión óhmica está asociada a las pérdidas resistivas. En el caso de una pila de combustible, la sobretensión óhmica se debe a la resistencia al paso de los protones en la membrana (i.e. resistencia iónica), y la resistencia al paso de los electrones a través de los elementos conductores de la monocelda (i.e. resistencia electrónica). Finalmente, la sobretensión de concentración se debe a la transferencia de materia de los reactivos desde el bulk hasta el electrodo, dónde ocurre realmente la reacción electroquímica.

Como se puede ver en la figura 6.1, cada uno de los tres tipos de sobretensiones es predominante en una región de la curva de polarización. Para densidades de corriente bajas, la sobretensión de activación es la sobretensión predominante. En esta zona de la curva de polarización, la cinética de la reacción es la etapa limitante. Para densidades de corriente moderadas, la sobretensión óhmica predomina sobre las demás sobretensiones. Finalmente, para densidades de corriente altas, la sobretensión de polarización por concentración es la predominante. En esta zona de la curva de polarización, la velocidad de reacción es tan alta que la etapa limitante corresponde con el transporte de materia hasta el electrodo. A pesar de que las tres sobretensiones existen en todo el rango de densidades de corriente, se distinguen tres regiones diferenciadas en la curva de polarización, en las que una de las sobretensiones predomina sobre las otras dos. Matemáticamente:

$$U_{cell} = E - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{con} \quad (6.4)$$

Donde:

$$\eta_{act} = \eta_{act}^{ano} + |\eta_{act}^{cat}| \quad (6.5)$$

$$\eta_{con} = \eta_{con}^{ano} + |\eta_{con}^{cat}| \quad (6.6)$$

Obsérvese que la sobretensión óhmica no se desglosa en una componente anódica y otra catódica; sino que se considera como una sobretensión única.

6.2 Definiciones previas

6.2.1 Nomenclatura

El sistema estudiado en esta Tesis corresponde con una monocelda individual de una pila de combustible de tipo PEM. La figura 6.2 define las variables del sistema. Por un lado, F_i denota el flujo molar de la especie i ; T_j representa la temperatura de la corriente j ; y H_j ,

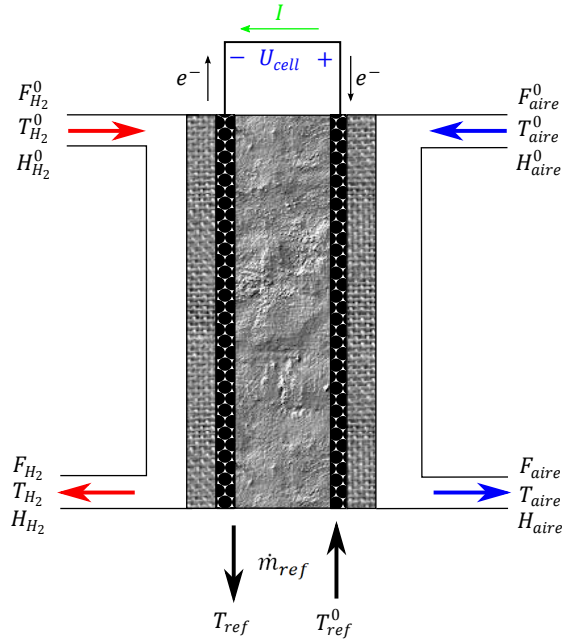


Figura 6.2: Definición de las variables del sistema

la razón de humedad de la corriente j . Las variables con el superíndice 0 corresponden a las corrientes de entrada al sistema; mientras que las variables sin dicho superíndice corresponden a las corrientes de salida del sistema. \dot{m}_{ref} denota el caudal másico de refrigerante que atraviesa el sistema. Finalmente, las variables eléctricas I y U_{cell} denotan respectivamente la intensidad suministrada por la monocelda, y el voltaje de celda de dicha monocelda.

En el sistema hay 5 especies: el oxígeno, el hidrógeno, el nitrógeno, el vapor de agua y el agua líquida. Por cuestiones de presentación, todas las variables que dependan de la especie considerada (v.g. flujo molar y fracción molar) se tratarán como un vector de cinco elementos con el siguiente formato:

$$\vec{\varphi} = \begin{pmatrix} \varphi_{O_2} \\ \varphi_{H_2} \\ \varphi_{N_2} \\ \varphi_{H_2O(v)} \\ \varphi_{H_2O(l)} \end{pmatrix}_{5 \times 1} \quad (6.7)$$

Donde φ es una propiedad cualquiera que depende del componente considerado, y las componentes φ_i corresponden con los valores de dicha propiedad para las diferentes es-

pecies. Así por ejemplo, la masa molecular, propiedad que depende de la especie considerada, tendrá asociado un vector:

$$\vec{M} = \begin{pmatrix} M_{O_2} \\ M_{H_2} \\ M_{N_2} \\ M_{H_2O(v)} \\ M_{H_2O(l)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 32 \\ 2 \\ 28 \\ 18 \\ 18 \end{pmatrix} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6.2.2 Tipo de modelo

Para cumplir con los objetivos presentados en el apartado 2.1, se decidió considerar un modelo de parámetro globalizado en este trabajo. De esta manera, en el modelo elaborado en este capítulo, todas las propiedades (v.g. temperatura, presión y composiciones) se consideran constantes en el seno de cada uno de los dos compartimentos, e iguales al valor de la propiedad correspondiente en la corriente de salida de dicho compartimento.

6.3 Balance de materia

Como primer paso para la elaboración del modelo estacionario del sistema, se procedió a realizar los balances de materia de cada una de las especies del sistema. Por la expresión general del balance de materia se tiene:

$$Ac + Sa = En + Ge \quad (6.8)$$

Donde Ac corresponde con el término de acumulación; Ge con el de generación; Sa con el de salida; y En con el de entrada. Puesto que se está considerando el sistema en estado estacionario, el término de acumulación es nulo en este caso. En consecuencia, la ecuación general para el balance de materia estacionario queda de la siguiente manera:

$$Sa = En + Ge \quad (6.9)$$

Esta ecuación se va a aplicar a dos volúmenes de control diferentes:

- El compartimento anódico de la monocelda,
- El compartimento catódico de la monocelda.

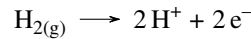
6.3.1 Compartimento anódico

Por un lado, el gas de entrada al compartimento anódico es hidrógeno humidificado. En consecuencia, suponiendo que no hay condensación de agua desde la salida del humidificador hasta la entrada de la celda de combustible, dicha corriente sólo contendrá hidrógeno y vapor de agua. Por lo que, el término de entrada del balance de materia en términos molares del compartimento anódico viene dado por la expresión:

$$\vec{En}_{ano} = \begin{pmatrix} 0 \\ F_{H_2}^0 \\ 0 \\ F_{H_2O(v)}^0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.10)$$

Donde $F_{H_2}^0$ y $F_{H_2O(v)}^0$ se pueden determinar a partir del caudal de hidrógeno seco y la humedad del hidrógeno húmedo; ambas siendo variables conocidas para unas condiciones experimentales dadas.

Por otro lado, como se describió en el apartado 1.6, la única reacción que ocurre en el compartimento anódico es la semireacción de oxidación del hidrógeno:



Al aplicar la ley de la electrólisis de Faraday a dicha reacción se obtiene que el término de generación de hidrógeno del balance de materia en términos molares del compartimento anódico corresponde con:

$$Ge_{ano_{H_2}} = -\frac{I}{2 \cdot \mathcal{F}} \quad (6.11)$$

Al estar el sistema en estado estacionario, la humedad del gas está en equilibrio con la humedad de la membrana PEM, por lo que no hay absorción o desorción de humedad en la membrana. Suponiendo que el vapor de agua no condensa en el interior de la pila, el término de generación de vapor de agua del balance de materia en términos molares del compartimento anódico es nulo. Además suponiendo que los crossovers de oxígeno y nitrógeno del compartimento catódico hacia el compartimento anódico son despreciables, los términos de generación de oxígeno y nitrógeno del balance de materia en términos molares del compartimento anódico también son nulos. Por lo tanto, el término de generación del balance de materia en términos molares del compartimento anódico corresponde con:

$$\vec{G}e_{ano} = \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{I}{2 \cdot \mathcal{F}} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.12)$$

Finalmente, como se describió en el apartado 3.8, la pila de combustible se opera en modo ánodo abierto. Por lo tanto, el término de salida del balance de materia en términos molares del compartimento anódico viene dado por:

$$\vec{S}a_{ano} = \vec{F}_{ano} \quad (6.13)$$

Al introducir los términos anteriores en la ecuación general del balance de materia estacionario, dada por la expresión 6.9, y particularizada para el balance de materia en términos molares del compartimento anódico, se obtiene:

$$\vec{F}_{ano} = \begin{pmatrix} 0 \\ F_{H_2}^0 \\ 0 \\ F_{H_2O(v)}^0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{I}{2 \cdot \mathcal{F}} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.14)$$

Se deduce que los flujos molares de salida del compartimento anódico son:

$$\vec{F}_{ano} = \begin{pmatrix} 0 \\ F_{H_2}^0 - \frac{I}{2 \cdot \mathcal{F}} \\ 0 \\ F_{H_2O(v)}^0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.15)$$

Nótese que el flujo molar de hidrógeno (la única especie que reacciona en el compartimento anódico) depende de la intensidad suministrada por la monocelda de combustible: a mayor intensidad, más hidrógeno reacciona, y por lo tanto el flujo molar de salida de hidrógeno es menor.

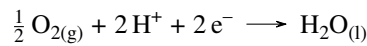
6.3.2 Compartimento catódico

Por un lado, el gas de entrada al compartimento catódico es aire humidificado. En consecuencia, suponiendo que no hay condensación de agua desde la salida del humidificador hasta la entrada de la celda de combustible, dicha corriente contendrá oxígeno, nitrógeno y vapor de agua. Por lo que, suponiendo aire de composición estándar, el término de entrada del balance de materia en términos molares del compartimento catódico viene dado por la expresión:

$$\vec{En}_{cat} = \begin{pmatrix} 0.21 \cdot F_{aire}^0 \\ 0 \\ 0.79 \cdot F_{aire}^0 \\ F_{H_2O(v)}^0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.16)$$

Donde F_{aire}^0 y $F_{H_2O(v)}^0$ se pueden determinar a partir del caudal de aire seco y la humedad del aire húmedo; ambas siendo variables conocidas para unas condiciones experimentales dadas.

Por otro lado, como se describió en el apartado 1.6, la única reacción que ocurre en el compartimento catódico es la semireacción de reducción del oxígeno:



Al aplicar la ley de la electrólisis de Faraday a dicha reacción se obtiene que los términos de generación de oxígeno y agua líquida del balance de materia en términos molares del compartimento catódico corresponden con:

$$Ge_{catO_2} = -\frac{I}{4 \cdot \mathcal{F}} \quad (6.17)$$

$$Ge_{catH_2O(l)} = \frac{I}{2 \cdot \mathcal{F}} \quad (6.18)$$

El nitrógeno es un inerte de la reacción, por lo que su término de generación es nulo. Además, en el capítulo 5 se comprobó experimentalmente que los crossovers de hidrógeno desde el compartimento anódico hacia el compartimento catódico son despreciables frente a los caudales de gases reactantes. Por este motivo, se consideró que el término de generación del hidrógeno también es nulo. Al estar el sistema en estado estacionario, la humedad del gas está en equilibrio con la humedad de la membrana PEM, por lo que no hay absorción o desorción de humedad en la membrana. Suponiendo que el vapor de agua no condensa en el interior de la pila, y que el agua líquida no se evapora en el interior de

la pila, los términos de generación asociados al vapor de agua y al agua líquida del balance de materia en términos molares del compartimento catódico son nulos. Por lo tanto, el término de generación del balance de materia en términos molares del compartimento catódico corresponde con:

$$\vec{G}_{e_{cat}} = \begin{pmatrix} -\frac{I}{4 \cdot \mathcal{F}} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \frac{I}{2 \cdot \mathcal{F}} \end{pmatrix} \quad (6.19)$$

Finalmente, el término de salida del balance de materia en términos molares del compartimento catódico viene dado por:

$$\vec{S}a_{cat} = \vec{F}_{cat} \quad (6.20)$$

Al introducir los términos anteriores en la ecuación general del balance de materia estacionario, dada por la expresión 6.9, y particularizada para el balance de materia en términos molares del compartimento catódico, se obtiene:

$$\vec{F}_{cat} = \begin{pmatrix} 0.21 \cdot F_{aire}^0 \\ 0 \\ 0.79 \cdot F_{aire}^0 \\ F_{H_2O(v)}^0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\frac{I}{4 \cdot \mathcal{F}} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \frac{I}{2 \cdot \mathcal{F}} \end{pmatrix} \quad (6.21)$$

Se deduce que los flujos molares de salida del compartimento catódico son:

$$\vec{F}_{cat} = \begin{pmatrix} 0.21 \cdot F_{aire}^0 - \frac{I}{4 \cdot \mathcal{F}} \\ 0 \\ 0.79 \cdot F_{aire}^0 \\ F_{H_2O(v)}^0 \\ \frac{I}{2 \cdot \mathcal{F}} \end{pmatrix} \quad (6.22)$$

Nótese que los flujos molares de salida de oxígeno y agua líquida, que son las únicas especies que reaccionan en el compartimento catódico, dependen de la intensidad suministrada por la monocelda de combustible: un aumento de la intensidad suministrada, se

traduce en un aumento de la cantidad de oxígeno que reacciona y de agua líquida que se produce; y por lo tanto, en un menor flujo molar de salida de oxígeno y un mayor flujo molar de salida de agua líquida.

6.3.3 Presiones en los compartimentos

Como se describió en el capítulo 4, las presiones a la entrada de cada uno de los compartimentos, P_{ano}^0 y P_{cat}^0 , son constantes para unas condiciones de operación dadas. Dichas presiones pueden determinarse mediante los modelos empíricos presentados en el apartado 4.4, en los que intervienen el caudal de gas seco y la temperatura de humidificación, pero no la corriente suministrada por la monocelda. Por el contrario, las presiones en el interior de cada uno de los compartimentos sí que varían con la intensidad de operación de la monocelda. Al variar la intensidad, varía el caudal molar total de salida de ambos compartimentos, y por lo tanto, la presión a la salida de los compartimentos; que al considerarse un modelo de parámetro globalizado, es igual a la presión en el interior de los compartimentos.

Al dividir ambos miembros de la ley de los gases perfectos por el tiempo, e introducir las definiciones de caudal volumétrico y caudal molar, se obtiene la expresión:

$$P \cdot Q = F \cdot \mathcal{R} \cdot T \quad (6.23)$$

Considerando que tanto T como Q son constantes, se llega a la expresión:

$$\frac{P}{F} = \frac{\mathcal{R} \cdot T}{Q} = \text{cte} \quad (6.24)$$

Al considerar que el sistema opera en estado estacionario, se puede suponer que la temperatura de operación de la monocelda es aproximadamente constante. Además se puede suponer que las variaciones del caudal molar, debidas a las reacciones que ocurren en la monocelda, se traducen en cambios de presión; mientras que el caudal volumétrico permanece constante. Bajo estas suposiciones, la ecuación 6.24 es aplicable al sistema considerado. Al aplicar esta ecuación entre la entrada y la salida del compartimento $j \in \{ano; cat\}$, se obtiene:

$$\frac{P_j^{sal}}{F_j} = \frac{P_j^0}{F_j^0} \quad (6.25)$$

Donde P_j^{sal} denota la presión a la salida del compartimento j . Puesto que se ha considerado un modelo de parámetro globalizado, las presiones a la salida de cada uno de los compartimentos son iguales a las presiones internas del compartimento correspondiente:

$$\frac{P_j}{F_j} = \frac{P_j^0}{F_j^0} \quad (6.26)$$

Los caudales molares que aparecen en la expresión anterior corresponden con caudales molares totales de gas, que son iguales a la suma de los caudales molares de las especies en fase gas de la corriente correspondiente. Introduciendo esta definición en la expresión 6.26, y particularizarizándola para cada uno de los dos compartimentos, se obtiene:

$$P_{ano} = P_{ano}^0 \cdot \frac{\sum_{i=1}^4 F_{ano_i}}{\sum_{i=1}^4 F_{ano_i}^0} \quad (6.27)$$

$$P_{cat} = P_{cat}^0 \cdot \frac{\sum_{i=1}^4 F_{cat_i}}{\sum_{i=1}^4 F_{cat_i}^0} \quad (6.28)$$

Nótese que los sumatorios no incluyen el elemento 5. Esto se debe a que dicho elemento es el agua líquida, y por lo tanto, no debe incluirse en el caudal molar total de gas.

Como se ha visto en los apartados 6.3.1 y 6.3.2, el flujo molar de salida de los reactivos (hidrógeno y oxígeno) disminuye al aumentar la intensidad suministrada por la monocelda. En consecuencia, el flujo molar total gaseoso de salida de cada uno de los dos compartimentos disminuye al aumentar la intensidad de operación, puesto que el aumento del flujo molar de agua líquida (producto de la reacción) no afecta al caudal molar total de gas. Al disminuir el flujo molar total de gas, también disminuye la presión en el interior de cada uno de los compartimentos. Por lo tanto, la presión interna de cada uno de los compartimentos disminuye al aumentar la intensidad de operación; sin llegar a anularse por la presencia de inertes (i.e. nitrógeno y vapor de agua), que aportan presión aún cuando todo el reactivo de dicho compartimento se agote por trabajar a corrientes muy elevadas.

6.4 Balance de energía

Tras realizar los balances de materia para determinar los flujos molares de salida y las presiones en el interior de cada uno de los compartimentos, el siguiente paso fue realizar el balance de energía. La ecuación general del balance de energía en estado estacionario es análoga a la ecuación general del balance de materia en estado estacionario, dada por la ecuación 6.9. En este trabajo, se aplicó dicha ecuación a un único volumen de control: la totalidad de la monocelda de combustible.

Por una parte, existen 3 corrientes de entrada al volumen de control considerado:

- Corriente 1: la corriente de entrada de hidrógeno húmedo,
- Corriente 2: la corriente de entrada de aire húmedo,
- Corriente 3: la corriente de entrada de refrigerante.

Por otra parte, existen 3 corrientes de salida de dicho volumen de control:

- Corriente 4: la corriente de salida de hidrógeno,
- Corriente 5: la corriente de salida de aire,
- Corriente 6: la corriente de salida de refrigerante.

Cada una de estas corrientes lleva asociado un término convectivo de energía, que depende de la temperatura de la corriente. El término convectivo asociado a la especie i de la corriente j viene dado por la expresión siguiente:

$$\text{Término convectivo}_{i,j}(T_j) = F_{i,j} \cdot h_i(T_j) \quad (6.29)$$

Donde $h_i(T_j)$ denota la entalpía específica molar del componente i a la temperatura de la corriente j . Los estados de referencia seleccionados en este trabajo para el cálculo de las entalpías específicas de los componentes de las diferentes corrientes son:

- Componentes gaseosos: se considera como estado de referencia el gas en condiciones normales de presión y temperatura;
- Agua: se considera como estado de referencia el agua en estado líquido en condiciones normales de presión y temperatura.

En consecuencia, la entalpía específica molar de la especie i a la temperatura T_j viene dada por:

- Componentes gaseosos:

$$h_i(T_j) = \int_{T_0}^{T_j} C_{p_i}(T) dT \quad (6.30)$$

- Agua líquida:

$$h_{\text{H}_2\text{O}(l)}(T_j) = \int_{T_0}^{T_j} C_{p_{\text{H}_2\text{O}(l)}}(T) dT \quad (6.31)$$

- Vapor de agua:

$$h_{\text{H}_2\text{O}(v)}(T_j) = \lambda_{\text{H}_2\text{O}} + \int_{T_0}^{T_j} C_{p_{\text{H}_2\text{O}(v)}}(T) dT \quad (6.32)$$

Donde λ_i denota el calor latente molar de la especie i ; C_{p_i} representa el calor específico molar a presión constante de la especie i ; y T_0 es la temperatura de referencia. En este trabajo se seleccionó una temperatura de 25 °C como temperatura de referencia para todas las especies:

$$T_0 = 298.15 \text{ K}$$

Obsérvese que en las expresiones anteriores los calores específicos se han considerado únicamente como función de la temperatura. Esto se debe a que para presiones bajas, como las del sistema estudiado, las variaciones de C_p con la presión son despreciables; pudiendo considerarse el calor específico como dependiente exclusivamente de la temperatura [11]. La tabla 6.1 recoge las expresiones de los calores específicos molares de las diferentes especies con la temperatura. Dichas expresiones se extrajeron del Manual del Ingeniero Químico [12]. Al introducir estas expresiones en las ecuaciones 6.30, 6.31 y 6.32, se obtuvieron las expresiones de las entalpías específicas molares de los diferentes compuestos en las diferentes corrientes.

El término de energía convectivo asociado a la corriente j corresponde con la suma de los términos de energía convectiva de cada uno de los componentes de dicha corriente:

$$\text{Término convectivo}_j(T_j) = \sum_{i=1}^5 \text{Término convectivo}_{i,j}(T_j) \quad (6.33)$$

Como se puede ver en la ecuación 6.29, para poder determinar los términos convectivos necesarios para calcular los flujos convectivos de entrada y salida de energía, se requieren los flujos molares de las diferentes especies en cada una de las corrientes. Por los balances de materia, presentados en el apartado 6.3, se conocen todos los flujos molares del sistema,

Tabla 6.1: Dependencia de los calores específicos con la temperatura

Especie	$C_{p_i}(T)$	Unidades
Oxígeno	$8.27 + 0.000258 \cdot T - \frac{187700}{T^2}$	$\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Hidrógeno	$6.62 + 0.00081 \cdot T$	$\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Nitrógeno	$6.50 + 0.0010 \cdot T$	$\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Vapor de agua	$8.22 + 0.00015 \cdot T + 0.00000134 \cdot T^2$	$\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Agua líquida	$919.78 - 10.177 \cdot T + 0.04598 \cdot T^2 - 9.2366 \times 10^{-5} \cdot T^3 + 6.9657 \times 10^{-8} \cdot T^4$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

excepto los de refrigerante. En consecuencia, para tener totalmente definidos los flujos convectivos de energía se debe determinar el flujo molar de refrigerante que entra (y sale) del sistema, F_{ref} .

Como se describió en el apartado 3.5, la bomba del sistema de refrigeración es una bomba volumétrica simplex; por lo que, el caudal volumétrico de refrigerante es constante. Dicho caudal se determinó en un experimento previo:

$$Q_{ref} = (0.582 \pm 0.025) \text{l} \cdot \text{min}^{-1} (95.0 \%)$$

A presiones bajas y moderadas, la variación de la densidad del agua con la presión es despreciable [11]. Puesto que el sistema opera con presiones de refrigerante bajas, se puede deducir que la densidad del refrigerante en el sistema estudiado es función únicamente de la temperatura. Puesto que el caudal volumétrico de refrigerante se midió a la entrada de la pila de combustible, el caudal molar de refrigerante se puede calcular mediante la expresión:

$$F_{ref} = \frac{Q_{ref} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}(T_{ref}^0)}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6.34)$$

En este caso, se empleó la correlación de Tanaka para determinar la densidad del agua a la temperatura de entrada de refrigerante, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(T_{ref}^0)$. Dicha correlación establece que [13]:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}}(T) = a_5 \cdot \left(1 - \frac{(T + a_1)^2 \cdot (T + a_2)}{a_3 \cdot (T + a_4)} \right) \quad (6.35)$$

Tabla 6.2: Coeficientes del modelo de Tanaka

Coeficiente	Valor
a_1	-3.983 035
a_2	301.797
a_3	522 528.9
a_4	69.348 81
a_5	999.974 950

En la correlación anterior, T viene expresada en $^{\circ}\text{C}$; y la densidad en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. El valor de los coeficientes del modelo, a_i , vienen recogidos en la tabla 6.2, extraída del trabajo original del equipo de Tanaka [13].

Introduciendo la expresión 6.35 en la ecuación 6.34, y empleando los valores de los coeficientes recogidos en la tabla 6.2, se obtiene una expresión con la que se puede determinar el caudal molar de refrigerante para una determinada temperatura de entrada del refrigerante. Con dicho caudal molar de refrigerante, se puede determinar el término convectivo de energía asociado a las corrientes de entrada y salida de refrigerante.

Por un lado, la entrada de energía al sistema corresponde exclusivamente con la entrada convectiva de energía a través de las tres corrientes de entrada al sistema:

$$E_n = \sum_{j=1}^3 \text{Término convectivo}_j(T_j) \quad (6.36)$$

Por otro lado, la salida de energía del sistema incluye la salida convectiva de energía a través de las tres corrientes de salida del sistema; y otras dos salidas de energía: la energía eléctrica suministrada por la monocelda al circuito exterior, y las pérdidas de calor de la monocelda al exterior. En primer lugar, la energía eléctrica suministrada por la monocelda de combustible al circuito externo viene dada por la siguiente expresión:

$$p_{ele} = U_{cell} \cdot I \quad (6.37)$$

Donde p_{ele} denota la potencia eléctrica suministrada por la monocelda de combustible al circuito externo. En segundo lugar, como se describió en el apartado 3.2, la pila de combustible está recubierta por un aislante térmico. En consecuencia, se puede suponer que la monocelda de combustible está perfectamente aislada del exterior; por lo que se puede considerar el proceso como totalmente adiabático:

$$\text{pérdidas}_{ext} \approx 0\text{W} \quad (6.38)$$

Por lo tanto, el término de salida de energía del sistema corresponde con:

$$S_a = U_{cell} \cdot I + \sum_{j=4}^6 \text{Término convectivo}_j(T_j) \quad (6.39)$$

Finalmente, en el volumen de control considerado hay dos términos de generación de energía: el calor de reacción de la oxidación del hidrógeno, y el efecto Joule.

En primer lugar, a causa de la reacción química que ocurre en el interior de la monocelda de combustible, la energía química almacenada en los enlaces de los reactivos, se convierte en energía eléctrica y térmica. El término de generación de energía por reacción química, Ge_{rea} , viene definido por:

$$Ge_{rea} = \Delta h_{T,P} \cdot F_{H_2}^{rea} \quad (6.40)$$

Donde $\Delta h_{T,P}$ denota el calor de reacción de oxidación del hidrógeno (o entalpía de reacción) a una temperatura T y una presión P , referido a un mol de hidrógeno; mientras que $F_{H_2}^{rea}$ es el flujo molar de hidrógeno que reacciona en el sistema. Dicho término es igual al término de generación del balance de materia de hidrógeno, que se presentó en el apartado 6.3.1, y viene dado por la ecuación 6.11. La entalpía de reacción no depende prácticamente de la presión de trabajo, pero es sensible a las variaciones de temperatura [11]. La entalpía de reacción a una determinada temperatura se puede obtener mediante la expresión siguiente:

Efecto Joule

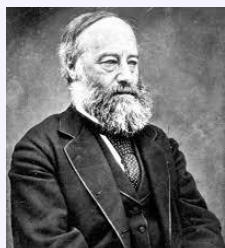
El efecto Joule, también conocido como primera ley de Joule o calentamiento de Joule, consiste en la generación de calor por el paso de una corriente eléctrica a través de un conductor metálico. Recibe su nombre en honor a James Prescott Joule, quien descubrió este fenómeno en 1841, al hacer pasar una corriente eléctrica a través de un cable de alambre sumergido en agua y observar el calentamiento del agua. Se trata de un fenómeno irreversible causado por el choque de los electrones que forman la corriente eléctrica con los átomos del material conductor. En estos choques, parte de la energía cinética de los electrones se transforma en calor; lo que se traduce en un aumento de temperatura del material conductor.

En el caso de un conductor electrónico de resistencia R , sometido a un voltaje U y recorrido por una corriente I , la potencia generada por efecto Joule viene dada por:

$$p_{Joule} = U \cdot I = R \cdot I^2 = \frac{U^2}{R}$$



James Prescott Joule (1818-1889)



Físico inglés nacido en 1818 en Salford, cerca de Manchester, en el seno de una familia dedicada a la fabricación de cerveza. Fue educado en su casa por el químico británico John Dalton. A los 15 años empezó a trabajar en la cervecería familiar. A pesar de que Dalton le alentó a dedicarse a la investigación científica, a causa de la enfermedad de su padre, Joule tuvo que hacerse cargo de la cervecería. A partir de ese momento la Ciencia se convirtió en un hobby para él que comenzó a realizar sus primeros experimentos en un laboratorio que él mismo instaló en su casa.

Al principio se dedicó a estudiar diversos aspectos del magnetismo, en particular la magnetización del hierro por la acción de corrientes eléctricas. Estos estudios le llevaron a la invención del motor eléctrico. Y en 1840 estudió la factibilidad de reemplazar los motores de vapor de la cervecería por el nuevo motor eléctrico que había inventado; publicando así uno de sus primeros artículos científicos. También descubrió el fenómeno de la magnetostricción, por el cual la longitud de los materiales ferromagnéticos depende de su estado de magnetización. Sin embargo, Joule es conocido principalmente por sus investigaciones en electricidad, termodinámica y energía. En el transcurso de sus investigaciones sobre el calor desprendido por un circuito eléctrico, formuló la que actualmente se conoce como la ley de Joule. En otro de sus experimentos famosos, agitó agua con una rueda de paletas. Con este dispositivo consiguió medir el trabajo realizado por la rueda, y el aumento de temperatura del agua. Joule observó que la energía necesaria para producir un aumento de una caloría (unidad de la época para medir el calor) en el líquido era constante. De esta manera logró determinar el equivalente mecánico del calor: la relación numérica entre la energía térmica y la mecánica. De esta manera consiguió dar un enunciado muy sólido del principio de conservación de la energía, que sirvió de base para la formulación de la primera ley de la termodinámica. En 1843 publicó estos resultados que significaron la obsolescencia de la antigua Teoría del Calórico, según la cuál el calor era una clase distinta de energía. Finalmente, trabajó con Lord Kelvin en el desarrollo de la escala absoluta de la temperatura; y en el descubrimiento de que la temperatura de un gas desciende cuando se expande sin realizar ningún trabajo. Actualmente, este fenómeno se conoce como efecto Joule-Thomson, y es la base de los sistemas de refrigeración por compresión de vapor.

La unidad internacional de energía, calor y trabajo, fue nombrada Julio en su honor. En su lápida está inscrito el número 772.55 que corresponde con el resultado que obtuvo en 1878 para el equivalente mecánico del calor: es la cantidad de libras-pie de trabajo que se deben emplear para aumentar la temperatura de una libra de agua de 60 °F a 61 °F a nivel del mar.

$$\Delta h_{T,P} = \Delta h_{T_0,P_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT \quad (6.41)$$

Donde $\Delta h_{T_0,P_0}^0$ denota la entalpía de reacción estándar. En el caso de la reacción de oxidación del hidrógeno la entalpía de reacción estándar es igual a $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [5]. $\Delta C_p(T)$ es la variación de C_p en la reacción, al expresarla por mol de hidrógeno:

$$\Delta C_p(T) = C_{p_{\text{H}_2\text{O}(l)}}(T) - C_{p_{\text{H}_2(g)}}(T) - \frac{1}{2} \cdot C_{p_{\text{O}_2(g)}}(T) \quad (6.42)$$

La tabla 6.1 recoge las expresiones que modelan la dependencia de los calores específicos de las diferentes especies con la temperatura. Al introducir estas expresiones en la ecuación 6.42, y remplazar la expresión obtenida en la ecuación 6.41, se puede determinar el calor de reacción a una temperatura dada. Suponiendo que la reacción ocurre a la temperatura de operación de la celda, T_{cell} , el término de generación de energía debido a la reacción queda de la siguiente manera:

$$Ge_{rea} = -\frac{I}{2 \cdot \mathcal{F}} \cdot \left(\Delta h_{T_0,P_0}^0 + \int_{T_0}^{T_{cell}} \Delta C_p(T) dT \right) \quad (6.43)$$

Obsérvese que este término de generación de energía depende tanto de la temperatura de operación de la monocelda como de la intensidad suministrada por dicha monocelda. Además, puesto que se trata de una reacción exotérmica, el calor de reacción es negativo. Este signo se simplifica con el signo negativo del término de moles de hidrógeno consumidos; dando lugar a una generación de energía positiva, consistente con el hecho de que la reacción sea exotérmica.

En segundo lugar, la generación de calor por efecto Joule viene dada por la siguiente expresión:

$$Ge_{\text{Joule}} = I^2 \cdot R_{\text{electronica}} \quad (6.44)$$

Donde $R_{\text{electronica}}$ denota la resistencia del conductor por el que pasa la corriente de electrones. El paso de otros portadores de carga (v.g. protones en la membrana PEM) no produce efecto Joule, que se da únicamente con el paso de electrones. La resistencia de los conductores electrónicos de la monocelda es muy pequeña en comparación con la resistencia total de dicha monocelda. Por ello, se puede considerar que el calor generado por efecto Joule en la monocelda es prácticamente despreciable:

$$Ge_{\text{Joule}} \approx 0 \text{ W} \quad (6.45)$$

En definitiva, el término de generación de energía en el volumen de control considerado viene dado por:

$$Ge = Ge_{rea} = -\frac{I}{2 \cdot \mathcal{F}} \cdot \left(\Delta h_{T_0, P_0}^0 + \int_{T_0}^{T_{cell}} \Delta C_p(T) dT \right) \quad (6.46)$$

Al introducir los términos de generación, entrada y salida en la ecuación general del balance de energía, dada por la ecuación 6.9, se obtiene:

$$U_{cell} \cdot I + \sum_{j=4}^6 \text{Término convectivo}_j(T_j) = \sum_{j=1}^3 \text{Término convectivo}_j(T_j) - \frac{I}{2 \cdot \mathcal{F}} \cdot \left(\Delta h_{T_0, P_0}^0 + \int_{T_0}^{T_{cell}} \Delta C_p(T) dT \right) \quad (6.47)$$

En la expresión anterior aparecen las temperaturas de las diferentes corrientes y la temperatura de operación de la celda. Puesto que se ha considerado un modelo de parámetro globalizado todas las corrientes de salida de la monocelda de combustible tienen la misma temperatura:

$$T_4 = T_5 = T_6 = T_{cell} \quad (6.48)$$

Al introducir esta simplificación en la ecuación 6.47, se obtiene:

$$U_{cell} \cdot I + \sum_{j=4}^6 \text{Término convectivo}_j(T_{cell}) = \sum_{j=1}^3 \text{Término convectivo}_j(T_j) - \frac{I}{2 \cdot \mathcal{F}} \cdot \left(\Delta h_{T_0, P_0}^0 + \int_{T_0}^{T_{cell}} \Delta C_p(T) dT \right) \quad (6.49)$$

Para unas condiciones de operación dadas, todos los términos de la ecuación anterior son conocidos, salvo la temperatura de operación de la monocelda, T_{cell} , que corresponde con la única incógnita de la ecuación. Al resolver esta ecuación para diferentes condiciones de intensidad, temperatura de entrada del refrigerante, temperaturas de entrada de los gases y humedades de los gases de entrada, se observa que la temperatura de operación de la monocelda no varía prácticamente, el rango de variación siendo de 1 °C; y vale aproximadamente la temperatura de entrada del refrigerante a la monocelda:

$$T_{cell} \approx T_3 = T_{ref}^0 \quad (6.50)$$

De este resultado se puede deducir que la temperatura de operación de la monocelda de combustible es prácticamente independiente de la intensidad de trabajo, y es aproximadamente igual a la temperatura de entrada del refrigerante. Por otra parte, demuestra que la temperatura de entrada de los gases no afecta prácticamente a la temperatura de operación de la monocelda; por lo tanto, las temperaturas de humidificación de los gases (que determinan la temperatura de entrada de los gases) no afectan significativamente a la temperatura de operación de la monocelda. En consecuencia, los parámetros temperatura de humidificación y temperatura de operación son estadísticamente independientes. Finalmente, el hecho de que la temperatura de operación de la primera celda del stack valga aproximadamente la temperatura de entrada del refrigerante a dicha celda, permite controlar la temperatura de operación mediante la temperatura de entrada del refrigerante que se puede fijar mediante el sistema de refrigeración, como se describió en el apartado 3.5.

Para comprobar experimentalmente la validez de este balance de energía, y de las suposiciones realizadas en su desarrollo, se midió la temperatura de salida del refrigerante para diferentes condiciones de operación (i.e. intensidad de operación y temperaturas de humidificación). Se observó que dicha temperatura se encuentra en el rango $[T_{ref}^0; T_{ref}^0 + 1]$ para todas las condiciones de operación. Este resultado valida el balance de energía presentado en este apartado.

6.5 Termodinámica de la celda de combustible

Como se explicó en el apartado 6.1, en la expresión del voltaje de una monocelda de combustible aparece el potencial de equilibrio de Nernst. Dicho término nace de la termodinámica, y corresponde con el voltaje máximo que puede proporcionar una monocelda en unas condiciones de temperatura y presión dadas, en ausencia de corriente eléctrica. En este apartado, se va a obtener la expresión de dicho término mediante un análisis termodinámico del sistema.

El potencial reversible estándar en condiciones de temperatura, presión y actividades estándares se puede determinar a partir de los potenciales reversibles estándares de cada una de las semiceldas:

$$E_{T_0, P_0}^0 = E_0^0 = E_{0, cat}^0 - E_{0, ano}^0 \quad (6.51)$$

Donde $E_{T, P}^0$ denota el potencial de celda reversible a la temperatura T y la presión P en condiciones de actividad estándar; mientras que $E_{0, cat}^0$ y $E_{0, ano}^0$ representan respectivamente el potencial de reducción estándar catódico y anódico. Dichos potenciales aparecen tabulados en la serie electroquímica. Como se describió en el apartado 1.6, el par oxido-reductor implicado en la semireacción anódica es el par $H^+|H_2$; mientras que el par

involucrado en la semireacción catódica es el par $O_2|H_2O$. Los potenciales de reducción estándar de estos pares siendo [14]:

$$E_{0,ano}^0 = E_{0,H^+|H_2}^0 = 0.000 \text{ V}$$

$$E_{0,cat}^0 = E_{0,O_2|H_2O}^0 = 1.229 \text{ V}$$

Introduciendo estos valores en la expresión 6.51 se obtiene que el potencial reversible estándar de una monocelda de combustible hidrógeno-aire es de:

$$E_{T_0,P_0}^0 = 1.229 \text{ V}$$

Este sería el potencial de circuito abierto ideal de una monocelda de combustible en condiciones estándar: presión de los gases de 1 atm, actividad de los iones de 1 M y una temperatura de 25 °C. La variación de energía libre de Gibbs de la reacción en condiciones estándar está relacionada con el potencial reversible estándar por la expresión siguiente:

$$\Delta g_{T_0,P_0}^0 = -n \cdot \mathcal{F} \cdot E_{T_0,P_0}^0 \quad (6.52)$$

Donde $\Delta g_{T_0,P_0}^0$ denota la variación de energía libre de Gibbs específica molar de la reacción en condiciones estándar; y n es el número de electrones intercambiados en la reacción. Empleando la ecuación 6.52 se obtiene que el valor numérico de la variación de la energía libre de Gibbs de la reacción de oxidación del hidrógeno en condiciones estándar es:

$$\Delta g_{T_0,P_0}^0 = -237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{H_2}^{-1}$$

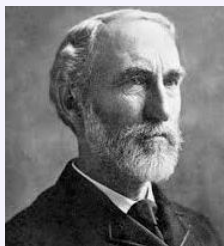
Este valor, consistente con el valor que aparece en el trabajo de Spiegel [5], es negativo; lo que indica que se trata de una reacción espontánea en condiciones estándar. En consecuencia, en condiciones estándar, la monocelda de combustible es una celda galvánica de la que se puede obtener energía.

El potencial reversible de celda en condiciones de presión y actividades estándares es dependiente de la temperatura. Para obtener la relación de dicho potencial con la temperatura, se debe partir de la ecuación 6.52 generalizada a una temperatura cualquiera:

$$\Delta g_{T,P_0}^0 = -n \cdot \mathcal{F} \cdot E_{T,P_0}^0 \quad (6.53)$$

La definición de la energía libre de Gibbs establece que:

$$\Delta g_{T,P} = \Delta h_{T,P} - T \cdot \Delta s_{T,P} \quad (6.54)$$


Josiah Willard Gibbs (1839-1903)


Físico estadounidense nacido en New Haven, Connecticut, en 1839. Fue educado en la prestigiosa Hopkins School, e ingresó en la la Universidad de Yale con 15 años. Se graduó en 1858, y en 1863 recibió el primer doctorado en ingeniería otorgado en los Estados Unidos por su Tesis “On the Form of the Teeth of Wheels in Spur Gearing” en la que utilizó métodos geométricos para optimizar el diseño de engranajes. Tras graduarse ingresó como profesor en Yale. En 1866 emprendió un viaje de 3 años por Europa. Durante este viaje se familiarizó con los trabajos de los grandes

científicos europeos de la época, entre los que destacaban Gustav Kirchhoff, Hermann Von Helmholtz y Robert Bunsen. En 1869 regresó a Yale como profesor de francés. En esa época centró su atención en el estudio de la máquina de vapor de James Watt, para la que diseñó un nuevo regulador, en la que fue su última investigación significativa en ingeniería mecánica. En 1871, fue nombrado profesor de física matemática en Yale; plaza que ocupó hasta su muerte en 1903.

En 1873 publicó su primer trabajo que trataba sobre la representación geométrica de las cantidades termodinámicas, en el que introducía los diagramas termodinámicos. Este trabajo fascinó a James Clerk Maxwell, que se convirtió en uno de los principales defensores de los métodos gráficos de Gibbs. Su defensa fue tan acérrima que tras la muerte prematura de Maxwell apareció el siguiente chiste: “Only one man lived who could understand Gibbs’s papers. That was Maxwell, and now he is dead”. Gibbs extendió su estudio a sistemas químicos multifásicos. Dedujo la regla de las fases, que permite determinar los grados de libertad de un sistema fisicoquímico en función del número de componentes y de fases del sistema. Asimismo, también definió una nueva función de estado termodinámica, la actualmente denominada energía libre de Gibbs, que permite prever la espontaneidad de un determinado proceso fisicoquímico. Junto con James Clerk Maxwell y Ludwig Boltzmann creó la mecánica estadística, término que él mismo acuñó, según la que las leyes de la termodinámica son una consecuencia de las propiedades estadísticas del conjunto de posibles estados de un sistema físico compuesto por un gran número de partículas. Gibbs también trabajó en la aplicación de las ecuaciones de Maxwell a problemas de óptica física. Como matemático, desarrolló el cálculo vectorial moderno, de forma independiente al científico británico Oliver Heaviside.

Aunque su trabajo fue casi totalmente teórico, el valor práctico de sus contribuciones se hizo evidente durante el desarrollo de la química industrial en la primera mitad del siglo XX. Así por ejemplo Robert A. Millikan enunció que Gibbs hizo por la mecánica estadística y la termodinámica, lo que Laplace hizo por la mecánica celeste, y Maxwell por la electrodinámica: dotó su campo de una estructura teórica completa. El cráter lunar Gibbs, del extremo oriental, lleva su nombre.

Al particularizar la expresión anterior a condiciones de presión y actividades estándares, y derivar respecto a la temperatura se obtiene:

$$\frac{\partial (\Delta g_{T,P_0}^0)}{\partial T} = \frac{\partial (\Delta h_{T,P_0}^0 - T \cdot \Delta s_{T,P_0}^0)}{\partial T} \quad (6.55)$$

Al aplicar la propiedad lineal de la derivada y la propiedad de la derivada del producto se obtiene:

$$\frac{\partial (\Delta g_{T,P_0}^0)}{\partial T} = \frac{\partial (\Delta h_{T,P_0}^0)}{\partial T} - \left[T \cdot \frac{\partial (\Delta s_{T,P_0}^0)}{\partial T} + \Delta s_{T,P_0}^0 \right] \quad (6.56)$$

Donde:

$$\frac{\partial (\Delta h_{T,P_0}^0)}{\partial T} = \Delta C_p \quad (6.57)$$

$$\frac{\partial (\Delta s_{T,P_0}^0)}{\partial T} = \frac{\Delta C_p}{T} \quad (6.58)$$

Al introducir estas expresiones en la expresión 6.56 se obtiene:

$$\frac{\partial (\Delta g_{T,P_0}^0)}{\partial T} = \Delta C_p - \left[T \cdot \frac{\Delta C_p}{T} + \Delta s_{T,P_0}^0 \right] = -\Delta s_{T,P_0}^0 \quad (6.59)$$

La simplificación de los dos términos es el origen de la compensación entalpía-entropía, que consiste en que la mayor parte de la variación de $T \cdot \Delta s_{T,P_0}^0$ con la temperatura se compensa directamente con la variación de $\Delta h_{T,P_0}^0$.

La variación de energía libre de la reacción en condiciones de presión y actividades estándares a una temperatura cualquiera viene dada por la expresión:

$$\Delta g_{T,P_0}^0 = \Delta g_{T_0,P_0}^0 + \int_{T_0}^T \frac{\partial (\Delta g_{T,P_0}^0)}{\partial T} dT \quad (6.60)$$

Al sustituir la ecuación 6.59 en la expresión anterior, se obtiene:

$$\Delta g_{T,P_0}^0 = \Delta g_{T_0,P_0}^0 - \int_{T_0}^T \Delta s_{T,P_0}^0 dT \quad (6.61)$$

Tabla 6.3: Entropía estándar de los diferentes compuestos

Compuesto	s_i^0 (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
H _{2(g)}	130.575
O _{2(g)}	205.029
H _{2O(l)}	69.910

La variación de entropía de la reacción se puede considerar aproximadamente constante en las condiciones de operación en las que opera la monocelda [11]:

$$\Delta s_{T,P_0}^0 \approx \text{cte} = \Delta s_{T_0,P_0}^0 \quad (6.62)$$

Al sustituir esta expresión en la ecuación 6.61, e integrando la expresión resultante se obtiene:

$$\Delta g_{T,P_0}^0 = \Delta g_{T_0,P_0}^0 - \Delta s_{T_0,P_0}^0 \cdot (T - T_0) \quad (6.63)$$

Al introducir esta expresión en la ecuación 6.53 y simplificar se obtiene la expresión del potencial reversible de celda a presión y actividades estándares y a una temperatura diferente a la de referencia:

$$E_{T,P_0}^0 = E_{T_0,P_0}^0 + \frac{\Delta s_{T_0,P_0}^0}{n \cdot \mathcal{F}} \cdot (T - T_0) \quad (6.64)$$

La variación de entropía de la reacción en condiciones estándar referida al hidrógeno se puede obtener a partir de las entropías estándar de las diferentes especies implicadas en la reacción:

$$\Delta s_{T_0,P_0}^0 = s_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0 - s_{\text{H}_2(g)}^0 - \frac{1}{2} \cdot s_{\text{O}_2(g)}^0 \quad (6.65)$$

La tabla 6.3 recoge los valores de las entropías estándar de los diferentes compuestos, extraídas del Manual del Ingeniero Químico [12]. Introduciendo estos valores en la ecuación 6.65 se obtiene que la variación de entropía de la reacción en condiciones estándar es:

$$\Delta s_{T_0,P_0}^0 = -163.180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2}^{-1}$$

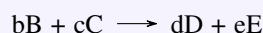
Por lo tanto, se puede obtener el potencial reversible a presión y actividades estándares a una temperatura T cualquiera, E_{T,P_0}^0 , mediante la ecuación 6.64. Obsérvese como el potencial reversible de celda decrece linealmente con la temperatura.

 Ecuación de Nernst

La ecuación de Nernst relaciona el potencial de semicelda, o el potencial de celda, con el potencial correspondiente en condiciones estándar de concentraciones. Dichas condiciones estándar corresponden con concentraciones de 1 M y presiones de 1 atm. Esta ecuación modela el efecto de la concentración sobre el potencial de semicelda, o el de celda. Recibe su nombre en honor al premio Nobel alemán Walther Hermann Nernst Görbitz, que fue quien la formuló en 1889. Establece que:

$$E = E^0 - \frac{\mathcal{R} \cdot T}{n \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln(Q_r)$$

Donde E denota el potencial en condiciones de concentración no estándar; E^0 corresponde con el potencial en condiciones de concentración estándar; n es el número de electrones intercambiados en la semireacción, o en la reacción global; y Q_r denota el coeficiente de reacción. Para la reacción genérica



el cociente de reacción se define a partir de las actividades de las diferentes especies involucradas en la reacción, a_i :

$$Q_r = \frac{a_E^e \cdot a_D^d}{a_C^c \cdot a_B^b}$$

En la mayoría de situaciones (i.e. disoluciones diluidas, y gases a presiones y temperaturas bajas), las actividades son iguales a las presiones parciales en el caso de gases, y a las concentraciones molares en el caso de iones en disolución. Esta ecuación es fácilmente deducible de la expresión que relaciona la variación de la energía libre de Gibbs de una reacción con las concentraciones de las especies involucradas en dicha reacción, y de la relación matemática entre variación de energía libre de Gibbs y potencial:

$$\Delta G = \Delta G^0 + \mathcal{R} \cdot T \cdot \ln(Q_r)$$

$$\Delta G = -n \cdot \mathcal{F} \cdot E$$

Obsérvese que ΔG es una variable extensiva, que depende de la cantidad de reactivos que reaccionen; mientras que E es una variable intensiva, que no depende de la cantidad reaccionada de reactivos. La división entre el número de electrones intercambiados es lo que permite convertir una variable extensiva en una variable intensiva, y viceversa.



Walther Hermann Nernst Görbitz (1864-1941)



Físico químico alemán nacido en Briesen, Prusia Occidental, en 1864. Estudió física y matemáticas en las universidades de Zúrich, Berlín, Graz y Würzburg, donde recibió su doctorado en 1887. Su Tesis versaba sobre las fuerzas electromotrices producidas por el magnetismo en placas metálicas calientes. Tras doctorarse, ingresó en el grupo de Wilhelm Ostwald en la Universidad de Leipzig, al que también pertenecían Van't Hoff y Arrhenius. Desde 1891 trabajó como profesor de física en la Universidad de Göttingen; y en 1894 accedió a la cátedra de química física de esta universidad. En 1895 fundó el Instituto de Química Física y Electroquímica. En 1905 se trasladó a la Universidad Humboldt de Berlín, donde ejerció como profesor de química y director del recién fundado "Physikalisch Chemisches Institut". Permaneció en este puesto hasta su jubilación en 1933.

Los primeros estudios de Nernst en electroquímica se inspiraron en la teoría de la disociación iónica de Arrhenius. En 1889 estableció la teoría de las celdas galvánicas considerando una "presión electrolítica" que fuerza a los iones a pasar de los electrodos a la disolución, y que se opone a la presión osmótica de los iones disueltos. Ese mismo año dedujo la ecuación que lleva su nombre, que empleó para determinar el potencial de los electrodos de una pila de concentración. Formuló la ley de distribución de una sustancia en varias fases. En 1906 enunció el teorema del calor según el cual la entropía tiende a cero cuando la temperatura se acerca al cero absoluto. Este teorema se conoce hoy en día como tercera ley de la termodinámica. En 1918, sus estudios sobre fotoquímica lo llevaron a establecer su teoría de la reacción en cadena, que supone que una vez un fotón ha iniciado una reacción al formar un átomo libre, este átomo libre puede descomponer otras moléculas, liberando así más átomos libres. De esta manera se desencadena una reacción en cadena que puede continuar durante un largo periodo de tiempo sin la necesidad de aportar más fotones. Inventó la lámpara de Nernst, cuyo filamento de óxidos de circonio e itrio se hace conductor al calentarse, pudiendo alcanzar temperaturas muy superiores a las alcanzadas por las otras lámparas de la época. Hoy en día suele emplearse como fuente de rayos infrarrojos. En 1920 recibió el premio Nobel de Química, por sus trabajos en termoquímica. A partir de 1933, tras su jubilación, se dedicó al estudio de la electroacústica y la astrofísica. Además inventó una microbalanza y un piano eléctrico.

Además de la ecuación que lleva su nombre, el asteroide Nernst, descubierto en 1992, fue bautizado en su honor. Muchos lo consideran como uno de los fundadores de la química física moderna.

Finalmente, hay que determinar el potencial de equilibrio termodinámico en condiciones de concentraciones no estándares. Este potencial viene dado por la ecuación de Nernst (referida a la reacción escrita en base al hidrógeno):

$$E_{T,P} = E_{T,P}^0 + \frac{\mathcal{R} \cdot T}{n \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln \left[P_{\text{H}_2}^* \cdot (P_{\text{O}_2}^*)^{0.5} \right] \quad (6.66)$$

Donde $E_{T,P}$ denota el potencial termodinámico en condiciones de actividad no estándar; y P_i^* representa la presión parcial efectiva del reactivo i sobre el electrodo correspondiente. Las variaciones con la presión de la entalpía de reacción y de la entropía de reacción, en las condiciones de trabajo de la monocelda de combustible, son muy pequeñas [5], y por lo tanto despreciables. En consecuencia, la variación con la presión de la energía libre de Gibbs, y por lo tanto, la variación con la presión del potencial de celda, son también despreciables. Por esta razón se puede considerar que el potencial de celda reversible no varía con la presión, y es solo función de la temperatura:

$$E_{T,P}^0 \approx E_{T,P_0}^0 \neq f(P) \quad (6.67)$$

Al introducir esta aproximación en la ecuación de Nernst, y sustituyendo E_{T,P_0}^0 por la ecuación 6.64 se obtiene:

$$E_{T,P} = E_{T_0,P_0}^0 + \frac{\Delta S_{T_0,P_0}^0}{n \cdot \mathcal{F}} \cdot (T - T_0) + \frac{\mathcal{R} \cdot T}{n \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln \left[P_{\text{H}_2}^* \cdot (P_{\text{O}_2}^*)^{0.5} \right] \quad (6.68)$$

La expresión obtenida permite determinar el potencial de celda termodinámico en unas condiciones de temperatura, presión y actividad (i.e. presión parcial de los reactivos) dadas.

6.6 Electroquímica de la celda de combustible

El potencial de celda termodinámico, introducido en el apartado anterior, corresponde con el voltaje máximo que puede proporcionar en unas condiciones de operación dadas una monocelda ideal en ausencia de corriente eléctrica. Sin embargo, al suministrar corriente eléctrica se producen pérdidas irreversibles en el seno de la monocelda, que hacen que el voltaje real proporcionado por la monocelda sea inferior al potencial de celda termodinámico. Estas pérdidas de voltaje, conocidas en electroquímica como sobretensiones, están asociadas a diferentes fenómenos. Como se explicó en el apartado 6.1, en una pila de combustible se identifican 3 sobretensiones principales: la sobretensión de activación, la sobretensión óhmica, y la sobretensión de polarización por concentración. En este apar-

tado se va a describir el modelo que se empleó en este trabajo para modelar cada una de las tres sobretensiones.

6.6.1 Sobretensión de activación

La sobretensión de activación está asociada con la cinética de la reacción electroquímica. Para conseguir una determinada velocidad de reacción (i.e. intensidad de corriente) se tiene una cierta pérdida de voltaje. Dicha pérdida de voltaje se denomina sobretensión de activación, y se puede desglosar en una contribución anódica, asociada a la cinética de la semireacción anódica; y en una contribución catódica, asociada a la cinética de la semireacción catódica. El grupo de Amphlett y Baumert ha estado desarrollando desde mediados de los años 1990 un modelo semiempírico para pilas de combustible de tipo PEM [15-20]. Este tipo de modelo es un híbrido entre un modelo fenomenológico y uno empírico; por lo que aúna las ventajas de los modelos físicos (v.g. basados en fenómenos reales y validez en un rango amplio de condiciones de operación) y las de los modelos empíricos (v.g. sencillez). En uno de sus trabajos [17], Amphlett y Baumert partiendo de la ecuación de Butler-Volmer obtuvieron la siguiente expresión para la sobretensión de activación:

$$\eta_{act} = \eta_{act}^{ano} + |\eta_{act}^{cat}| = \beta_1 + \beta_2 \cdot T + \beta_3 \cdot T \cdot \ln(C_{O_2}^*) + \beta_4 \cdot T \cdot \ln(I) \quad (6.69)$$

Donde $C_{O_2}^*$ denota la concentración efectiva de oxígeno sobre los sitios activos de catalizador del electrodo; y los coeficientes β_i corresponden con los parámetros del modelo. En el mismo trabajo [17], Amphlett y Baumert dieron las siguientes expresiones teóricas para cada uno de los parámetros β :

$$\beta_1 = -\frac{E_a^{cat}}{\alpha_{cat} \cdot n_{cat} \cdot \mathcal{F}} - \frac{E_a^{ano}}{2 \cdot \mathcal{F}} \quad (6.70)$$

$$\beta_2 = \frac{\mathcal{R}}{\alpha_{cat} \cdot n_{cat} \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln \left[n_{cat} \cdot \mathcal{F} \cdot A \cdot k_{cat}^0 \cdot (C_{H^+}^*)^{1-\alpha_{cat}} \cdot (C_{H_2O}^*)^{\alpha_{cat}} \right] + \frac{\mathcal{R}}{2 \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln \left[4 \mathcal{F} \cdot A \cdot k_{ano}^0 \cdot C_{H_2}^* \right] \quad (6.71)$$

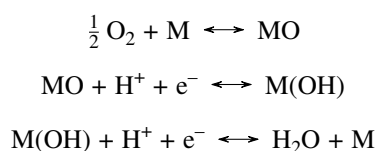
$$\beta_3 = \frac{\mathcal{R}}{\alpha_{cat} \cdot n_{cat} \cdot \mathcal{F}} \cdot (1 - \alpha_{cat}) \quad (6.72)$$

$$\beta_4 = -\left(\frac{\mathcal{R}}{\alpha_{cat} \cdot n_{cat} \cdot \mathcal{F}} + \frac{\mathcal{R}}{2 \cdot \mathcal{F}} \right) \quad (6.73)$$

Donde E_a^{ano} y E_a^{cat} denotan respectivamente la energía de activación de la semireacción anódica y la de la semireacción catódica; α_{cat} representa el coeficiente de transferencia de carga, en el sentido de la oxidación, de la reacción catódica; k_{ano}^0 y k_{cat}^0 corresponden

respectivamente con la constante de velocidad intrínseca de la semireacción anódica y la de la semireacción catódica; y C_i^* es la concentración efectiva de la especie i sobre los sitios activos de catalizador del electrodo. Finalmente, n_{cat} denota el número de moles de electrones por mol de reactivo implicado en la etapa limitante de la cinética catódica.

Por un lado, la hipótesis principal considerada por Amphlett y Baumert para la obtención de estas expresiones a partir de la ecuación de Butler-Volmer fue que la semireacción limitante era la semireacción catódica, la reacción de reducción del oxígeno (ORR) [17]. Esta hipótesis ha sido ampliamente verificada en bibliografía, donde hay una gran cantidad de trabajos que demuestran que la semireacción anódica de una pila de combustible de tipo PEM es mucho más rápida que la semireacción catódica [21]. Por otro lado, el mecanismo de reacción más probable para la reacción de reducción del oxígeno en una monocelda de combustible de tipo PEM con platino como catalizador es el mecanismo disociativo directo de 4 electrones (dissociative direct 4-electron pathway) [22]. Dicho mecanismo se compone de los siguientes pasos:



Donde M representa un sitio activo de catalizador. La etapa limitante del mecanismo anterior siendo la última reacción electroquímica [21]. Se deduce que el número de moles de electrones por mol de reactivo implicado en la etapa limitante de la cinética catódica, n_{cat} , es igual a 1.

Por el desarrollo teórico realizado por Amphlett y Baumert, los parámetros β_i son constantes para unas condiciones de operación dadas [17]. Amphlett y Baumert ajustaron curvas de polarización experimentales con su modelo. La tabla 6.4 recoge los valores que obtuvieron para cada uno de los parámetros [18]. Como se puede ver en las expresiones 6.72 y 6.73, los coeficientes β_3 y β_4 dependen únicamente de las constantes conocidas \mathcal{R} , \mathcal{F} y n_{cat} ; y de α_{cat} . Por lo que se pueden emplear las citadas expresiones para calcular el valor de α_{cat} a partir de los valores de β_3 y β_4 obtenidos por Amphlett y Baumert:

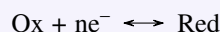
$$\begin{aligned} \beta_3 &\rightarrow \alpha_{cat} \approx 0.538 \\ \beta_4 &\rightarrow \alpha_{cat} \approx 0.599 \end{aligned}$$

Se puede observar como ambos valores, a pesar de ser similares, no son iguales. Esta inconsistencia viene del hecho de considerar 4 grados de libertad en el ajuste cuando en realidad sólo hay 3, puesto que los parámetros β_3 y β_4 no son independientes (dado un α_{cat} , ambos están definidos). En literatura, en la mayoría de los estudios que emplean el modelo de Amphlett y Baumert para la sobretensión de activación, se realiza el ajuste

Ecuación de Butler-Volmer

La ecuación de Butler-Volmer, a veces conocida como ecuación de Erdey-Gruz-Volmer, es una de las expresiones fundamentales de la cinética electroquímica. La primera versión de esta ecuación, aún incompleta, fue propuesta por el químico físico británico John Alfred Valentine Butler en su trabajo “Studies in heterogeneous equilibria. Part II. The kinetic interpretation of the Nernst theory of electromotive force” (J.A.V. Butler, Trans. Faraday Society 19 (1924) 729-733). La versión definitiva de esta ecuación fue propuesta en 1930 por el químico físico alemán Max Volmer en su trabajo “Zur theorie der wasserstoffüberspannung” (T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. Phys. Chem. 150 (1930) 203-213). Sin embargo, en un principio, no atrajo mucha atención de la comunidad científica. En un primer momento, sólo fue empleada extensamente en Rusia por el impulso del electroquímico Alexander Naumovich Frumkin; mientras que en el resto de países fue ignorada hasta principios de los años 1950, cuando su uso se generalizó.

Esta ecuación modela la velocidad de un proceso electroquímico en régimen cinético de transferencia electrónica pura. En este régimen cinético, también conocido como régimen de activación, la etapa limitante es la etapa de transferencia de electrones. La ecuación relaciona la corriente que atraviesa el electrodo con el potencial de dicho electrodo. La ecuación de Butler-Volmer parte de la hipótesis de que la semireacción electroquímica que se produce en el electrodo es reversible:



De esta hipótesis se deduce que la corriente total corresponde con la suma de dos corrientes, una asociada a la reacción en el sentido de reducción (negativa), y la otra asociada a la reacción en el sentido de oxidación (positiva):

$$i = i_{\text{oxi}} + i_{\text{red}} = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_{\text{oxi}} \cdot n \cdot \mathcal{F}}{\mathcal{R} \cdot T} \cdot \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{red}} \cdot n \cdot \mathcal{F}}{\mathcal{R} \cdot T} \cdot \eta\right) \right]$$

Donde i denota la densidad de corriente que atraviesa el electrodo; i_0 corresponde con la densidad de corriente de intercambio; α_{oxi} y α_{red} son los coeficientes de transferencia de carga de la reacción en sentido de oxidación y en sentido de reducción; n representa el número de electrones intercambiados en la reacción; y η es el sobrepotencial al que está sometido el electrodo. Los coeficientes de transferencia de carga cumplen que:

$$\alpha_{\text{oxi}} + \alpha_{\text{red}} = 1$$

Por una parte, para sobrepotenciales pequeños, la ecuación de Butler-Volmer se puede aproximar mediante la aproximación al origen. Por otra parte, para sobrepotenciales grandes, la ecuación de Butler-Volmer se puede aproximar mediante la ecuación de Tafel.



John Alfred Valentine Butler (1899-1977)



Físico químico británico nacido en 1899 en Winchcombe, una pequeña ciudad del suroeste de Inglaterra, en el seno de una familia de granjeros. Mostró un gran interés por la Ciencia desde el colegio, lo que le motivó a dejar la granja de sus padres en contra de la voluntad de su padre. Maravillado por los logros de los grandes ingenieros, decidió ingresar como aprendiz en la empresa British Thomson Houston Co., que abandonó sólo tres meses después desencantado con el trabajo que le mandaban hacer. Posteriormente, fue contratado como aprendiz en la farmacia de

Winchcombe, donde aprendió rápidamente el oficio. En 1917 fue llamado a filas y destinado al Royal Army Medical Corps, por sus conocimientos de farmacia. Al final de la guerra, ingresó en la Universidad de Birmingham, en la que se graduó en 1922. Ese mismo año, Butler publicó un trabajo sobre la cinética de la reacción entre el fosfato ferroso y el dióxido de azufre en ácido fosfórico. Éste siendo el primer artículo de Butler sobre cinética química. Tras graduarse, fue contratado como profesor asociado en el University College de Swansea. Fue en este momento en el que empezó a interesarse por la cinética electroquímica. En 1924 desarrolló su teoría cinética sobre el origen de los potenciales de electrodo, en la que aparece el germen de la que actualmente se conoce como ecuación de Butler-Volmer. En 1926 se convirtió en profesor de química de la Universidad de Edimburgo. En 1929 comenzó una serie de artículos sobre el comportamiento de los electrolitos en mezclas de diferentes disolventes; y en 1932, comenzó una segunda serie de artículos, ésta sobre la cinética de los procesos de electrodo. Hasta 1934 se centró en el estudio de la termodinámica de las mezclas y de las interfaces.

En 1939, considerando que los campos en los que había trabajado hasta la fecha ya no eran estimulantes, decidió cambiar de campo de estudio: dirigió su atención hacia las moléculas con importancia biológica. Para ello obtuvo una beca para investigar en el Rockefeller Institute for Medical Research en Princeton. Allí estudió la cinética enzimática de algunas enzimas proteolíticas. En 1941 fue llamado a filas; esta vez destinado al British Scientific Office; y en 1944 volvió a la Universidad de Edimburgo. Pero ante la imposibilidad de continuar con sus investigaciones sobre la física química de las sustancias biológicas en Edimburgo, en 1946, se trasladó al Courtlund Institute of Biochemistry en Londres, donde estudió la degradación de algunas hormonas (v.g. insulina) por las enzimas proteolíticas. Ese mismo año publicó su famoso artículo sobre la vida y la segunda ley de la termodinámica. En 1949, cansado de su nuevo campo de estudio, se trasladó al Chester Beatty Research Institute, donde se centró en dos líneas de investigación. Por una parte, la analogía química de la acción de las radiaciones ionizantes y las sustancias radiomiméticas sobre el ADN. Y por otra parte, las histonas, proteínas asociadas con el ADN en la estructura de los cromosomas.


Max Volmer (1885-1965)


Físico químico alemán nacido en Hilden, una ciudad del oeste de Alemania. En 1905, ingresó en la Universidad de Marburg para estudiar química. Se graduó en 1908; y se trasladó a la Universidad de Leipzig donde obtuvo su doctorado en 1910, por una tesis sobre reacciones fotoquímicas en el vacío. En 1912 fue contratado como profesor asistente en la Universidad de Leipzig, y un año más tarde se convirtió en Privatdozent de esa misma universidad. En 1916, Volmer se trasladó al Instituto de química física de la Universidad Friedrich-Wilhelms (hoy conocida como Uni-

versidad Humboldt de Berlín) para trabajar en proyectos militares. De 1918 a 1920, trabajó en el sector privado en la Auergesellschaft de Berlín. Durante este periodo desarrolló el eyector de vapor de mercurio, y definió la isoterma de Volmer. Además, en 1919, publicó un artículo junto a Otto Stern en el que presentaban lo que hoy se conoce como la ecuación y la constante de Stern-Volmer, que modelan la cinética de un proceso fotofísico de desactivación intermolecular (v.g. procesos de fluorescencia y fosforescencia en presencia de una sustancia quencher). En 1920 fue nombrado catedrático de físico química y electroquímica en la Universidad de Hamburgo. En este periodo descubrió la migración de las moléculas adsorbidas, hoy conocida como difusión de Volmer; y en 1930 publicó la que hoy se conoce como ecuación de Butler-Volmer, que sentó las bases de la cinética electroquímica.

En 1945, Manfred Von Ardenne, Gustav Hertz, Peter Adolf Thiessen y el propio Max Volmer pactaron con el ejército soviético tras la derrota del Tercer Reich. Fueron trasladados a la Unión Soviética, donde se les asignaron tareas de investigación en diferentes líneas de investigación. Algunas de ellas siendo la separación isotópica por difusión en un flujo de gases inertes; el desarrollo de una bomba de condensación; el diseño y construcción de un espectrómetro de masas para determinar la composición isotópica del uranio; el desarrollo de las particiones cerámicas de difusión para filtros; y el desarrollo de una teoría sobre la estabilidad y el control de una cascada de difusión. A finales de 1946, trasladaron a Volmer al instituto de investigación NII-9 de Moscú para diseñar una instalación para la producción de agua pesada. La construcción de dicha instalación fue realizada en Norilsk, y terminó en 1948. Tras lo que Volmer fue trasladado a un grupo que trabajaba en la extracción de plutonio de los productos de fisión. En 1955, Volmer volvió a Alemania Oriental, como profesor de la Universidad Humboldt de Berlín.

El laboratorio Max Volmer de química biofísica de la Universidad Técnica de Berlín recibió este nombre en su honor. Y, tanto en Berlín, como en Potsdam y en Hilden hay una calle llamada Volmerstrasse en honor a Max Volmer.

Tabla 6.4: Valores propuestos por Amphlett y Baumert para los coeficientes β_i

Coeficiente	Valor	Unidades
β_1	-0.9514	V
β_2	0.003 12	V · K ⁻¹
β_3	0.000074	V · K ⁻¹
β_4	-0.000 187	V · K ⁻¹

considerando que β_3 y β_4 son independientes [19], lo que lleva a valores inconsistentes de α_{cat} , como se ha visto anteriormente. Por esta razón, en este trabajo se decidió trabajar con 3 grados de libertad, en lugar de los 4 con los que se trabaja en bibliografía. Para ello, en lugar de considerar los parámetros β_3 y β_4 por separado, se consideró como parámetro independiente el parámetro α_{cat} . De esta manera, la expresión de la sobretensión de activación queda de la siguiente manera:

$$\eta_{act} = \beta_1 + \beta_2 \cdot T + \frac{\mathcal{R}}{\alpha_{cat} \cdot n_{cat} \cdot \mathcal{F}} \cdot (1 - \alpha_{cat}) \cdot T \cdot \ln(C_{O_2}^*) - \left(\frac{\mathcal{R}}{\alpha_{cat} \cdot n_{cat} \cdot \mathcal{F}} + \frac{\mathcal{R}}{2\mathcal{F}} \right) \cdot T \cdot \ln(I) \quad (6.74)$$

Al no aparecer explícitamente los parámetros β_3 y β_4 en la expresión anterior, al ajustarla no se obtendrán valores inconsistentes para α_{cat} , como ocurría al considerar β_3 y β_4 como parámetros independientes.

6.6.2 Sobretensión óhmica

La sobretensión óhmica está asociada con las pérdidas óhmicas generadas por el paso de una corriente eléctrica a través de la monocelda. Al circular una corriente eléctrica se produce una pérdida de potencial a causa de la resistencia eléctrica de la monocelda. Dicha pérdida de potencial se conoce como sobretensión óhmica. Como cualquier fenómeno de resistencia al paso de una corriente eléctrica, la sobretensión óhmica viene dada por la ley de Ohm:

$$\eta_{ohm} = I \cdot R_{int} \quad (6.75)$$

Donde R_{int} denota la resistencia interna total de la monocelda de combustible. Dicha resistencia interna depende de un gran número de parámetros, como por ejemplo de la difusividad y concentración de protones, de la resistencia de los conductores electrónicos

y de la velocidad convectiva de los protones [23]. Puesto que la mayor parte de estos parámetros dependen de la distribución de agua en la monocelda [24], la resistencia interna depende fuertemente de las condiciones de humidificación de la pila de combustible. La resistencia interna se puede desglosar en tres componentes: la resistencia electrónica, R_{int}^{ele} , correspondiente a la resistencia al paso de los electrones por los conductores electrónicos de la monocelda (v.g. placas bipolares); la resistencia iónica, R_{int}^{ion} , correspondiente a la resistencia al paso de los protones por los conductores iónicos de la monocelda (v.g. membrana PEM); y la resistencia de contacto entre los diferentes conductores de la monocelda, R_{cont} . La resistencia interna se puede expresar por lo tanto como:

$$R_{int} = R_{int}^{ele} + R_{int}^{ion} + R_{cont} \quad (6.76)$$

6.6.3 Sobretensión de concentración

Finalmente, la sobretensión de polarización por concentración está asociada a la transferencia de materia de los reactivos gaseosos hacia el electrodo, sobre el que se encuentra el catalizador, que es donde se produce realmente la reacción electroquímica. En este trabajo se consideró la siguiente expresión para la sobretensión por concentración, que es un modelo empírico muy comunmente empleado para modelar la sobretensión por concentración en una monocelda de combustible [25]:

$$\eta_{con} = -\frac{\mathcal{R} \cdot T}{n_{lim} \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln \left(\frac{i_{lim} - i}{i_{lim}} \right) \quad (6.77)$$

Donde i_{lim} denota la densidad de corriente límite, que corresponde con la máxima densidad de corriente que se puede alcanzar. Esta densidad de corriente límite está relacionada con el transporte de materia: es la densidad de corriente que anula la concentración de uno de los reactivos en la superficie del electrodo correspondiente. Por lo tanto, en una monocelda que trabaje a densidad de corriente límite, todo el reactivo que llega al electrodo reacciona instantáneamente; ya que a esa densidad de corriente la reacción electroquímica va más rápida que el transporte de materia, que constituye la etapa limitante. n_{lim} corresponde con el número de electrones involucrados en la semireacción en la que interviene el reactivo limitante.

6.7 Pérdidas de circuito abierto

Como se describió en detalle en el capítulo 5, incluso en ausencia de corriente eléctrica existen pérdidas irreversibles de voltaje. Dichas pérdidas de potencial se conocen como pérdidas de circuito abierto. Bajo esta denominación se incluyen 3 fenómenos diferentes: el potencial mixto, los crossovers de hidrógeno y los cortocircuitos internos. En el capítulo mencionado anteriormente se elaboró un modelo para estas pérdidas de circuito abierto. Como se resumió en el apartado 5.10, las pérdidas por potencial mixto se modelan como una pérdida de voltaje, η_{mixed} . Al introducir este término en la expresión 6.4 se obtiene:

$$U_{cell} = E - \eta_{mixed} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{con} \quad (6.78)$$

Por otro lado, como se explicó en el apartado 5.10, el modelo engloba las pérdidas por crossovers y por cortocircuitos internos en una corriente de pérdidas, I_{loss} . Como se vió en el apartado 6.6, las diferentes sobretensiones son dependientes de la intensidad. En el caso de las sobretensiones óhmica y de polarización por concentración, la intensidad de la que dependen es la intensidad que circula por el circuito externo, I . Por el contrario, la sobretensión por activación, al estar relacionada con la cinética de la reacción, depende de la corriente total, y no únicamente de la que circula por el circuito externo. En consecuencia, esta sobretensión es la que se ve modificada por las pérdidas de corriente. Por esta razón, la expresión de la sobretensión de activación se modificó para incorporar el efecto de las pérdidas por crossovers de hidrógeno y por cortocircuitos internos; mientras que las expresiones de las otras dos sobretensiones no se modificaron. La expresión de la sobretensión de activación modificada para tener en cuenta la corriente de pérdidas se obtuvo reemplazando la intensidad por la intensidad total en la ecuación 6.74:

$$\eta_{act} = \beta_1 + \beta_2 \cdot T + \frac{\mathcal{R}}{\alpha_{cat} \cdot n_{cat} \cdot \mathcal{F}} \cdot (1 - \alpha_{cat}) \cdot T \cdot \ln(C_{O_2}^*) - \left(\frac{\mathcal{R}}{\alpha_{cat} \cdot n_{cat} \cdot \mathcal{F}} + \frac{\mathcal{R}}{2\mathcal{F}} \right) \cdot T \cdot \ln(I + I_{loss}) \quad (6.79)$$

El modelo de la corriente de pérdidas, I_{loss} , se resumió en el apartado 5.10.

6.8 Modelo de transporte

En los apartados anteriores aparecen términos de presiones y concentraciones efectivas sobre los sitios activos de catalizador del electrodo. Sin embargo, los datos conocidos, determinados a partir de balances de materia en el apartado 6.3, son la presión de cada uno de los gases en los canales de distribución de gas. Por ello, se debe elaborar un modelo de transporte para poder determinar los parámetros efectivos (presión y concentración) en los sitios activos de catalizador a partir de las presiones en los canales de gas. En este trabajo, se consideraron dos procesos de transporte: por una parte, el transporte del hidrógeno desde el canal de gas anódico hasta la capa de catalizador anódica; y por otra parte, el transporte del oxígeno desde el canal de gas catódico hasta la capa de catalizador catódica. El volumen de control considerado en ambos fenómenos es la semicelda correspondiente. Dicho volumen de control se puede esquematizar por la figura 6.3. Como se puede ver en la figura mencionada anteriormente, cada uno de los volúmenes de control se compone de un canal de gas, de una capa de difusión (GDL), de una capa de catalizador (CL) y de media membrana PEM (se considera que la otra media pertenece a la otra semicelda).

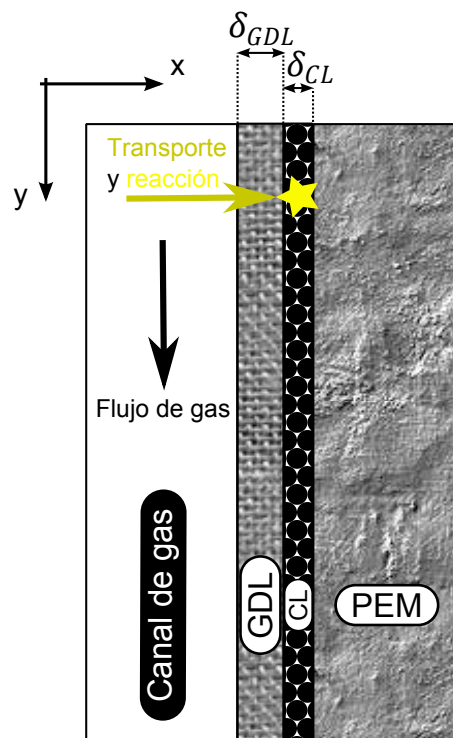


Figura 6.3: Volumen de control considerado para el modelo de transporte

Las hipótesis consideradas en este trabajo para elaborar los modelos de transporte son las siguientes:

- Modelo de parámetro globalizado en el canal de gas: la presión del gas es constante en todo el canal de gas, y por lo tanto no hay variación de presión en el sentido del eje y .
- Tanto en la capa de difusión como en la capa de catalizador, el transporte del gas se realiza únicamente por difusión.
- La capa de catalizador tiene un espesor despreciable.
- Los crossovers de gas entre las dos semiceldas son despreciables. En consecuencia, todo el reactivo que llega a la capa de catalizador reacciona en dicha capa.
- Sistema en estado estacionario.
- Sistema isotermo: no hay gradientes de temperatura en el volumen de control.
- En el compartimento catódico hay tres especies: oxígeno, nitrógeno y vapor de agua; mientras que en el compartimento anódico solamente hay dos especies: hidrógeno y vapor de agua.
- Todos los gases se comportan como gases ideales.
- No se consideran fenómenos de transporte del agua líquida (v.g. electroósmosis); ni se considera la obstrucción de los caminos de difusión por el agua líquida.

Una vez definidos los dos volúmenes de control y las hipótesis consideradas, se va a proceder a describir los modelos de transporte obtenidos en este trabajo.

6.8.1 Transporte del oxígeno

Al aplicar la ecuación de conservación de la materia al oxígeno en un diferencial de volumen de la capa de difusión del compartimento catódico se obtiene:

$$\frac{\partial [A \cdot J_{O_2}]}{\partial x} = 0 \quad (6.80)$$

Donde A denota el área transversal al flujo difusivo; y J_{O_2} representa el flux difusivo de oxígeno. Esta expresión indica que todo el oxígeno que entra en el diferencial de volumen sale de él. Esto se debe a que en la capa de difusión no hay reacción química, sólo se produce un transporte de oxígeno.

En el compartimento catódico hay tres especies (oxígeno, nitrógeno y agua); por lo tanto, para obtener la expresión del flux difusivo de oxígeno se debe aplicar la ecuación de Stefan-Maxwell para la difusión multicomponente:

$$J_{O_2} = -c \cdot D_{O_2}^{\text{eff}} \cdot \nabla x_{O_2} + x_{O_2} \cdot (J_{N_2} + J_{H_2O}) \quad (6.81)$$

Donde c denota la concentración molar total; $D_{O_2}^{\text{eff}}$ representa el coeficiente efectivo de difusión multicomponente del oxígeno en la mezcla; y x_{O_2} es la fracción molar de oxígeno en la mezcla. ∇ denota al operador gradiente. El segundo término de la ecuación anterior corresponde con el término de arrastre, y está asociado con el flujo de oxígeno arrastrado por el flujo de los demás componentes de la mezcla. En este trabajo, se despreció dicho término de arrastre:

$$J_{O_2} = -c \cdot D_{O_2}^{\text{eff}} \cdot \nabla x_{O_2} \quad (6.82)$$



Ecuación de Maxwell-Stefan para la difusión multicomponente

La ecuación de Maxwell-Stefan, también conocida como ecuación de Stefan-Maxwell, describe la difusión en sistemas multicomponentes. Esta ecuación fue desarrollada de forma independiente por James Clerk Maxwell para gases diluidos, y por Josef Stefan para líquidos. La forma general de la ecuación de Maxwell-Stefan establece que en una mezcla de n_{com} componentes:

$$\frac{\nabla \mu_i}{R \cdot T} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n_{\text{com}}} \frac{C_i \cdot C_j}{c^2 \cdot D_{ij}} \cdot \left(\frac{\vec{J}_j}{C_j} - \frac{\vec{J}_i}{C_i} \right)$$

Donde μ_i denota el potencial químico del componente i ; D_{ij} corresponde con el coeficiente de difusión de Maxwell-Stefan; c es la concentración molar total; C_k representa la concentración de la especie k ; y \vec{J}_k denota el flux difusivo del componente k . Esta ecuación supone que el sistema se encuentra en estado estacionario, y que la fuerza impulsora de la difusión es el gradiente de potencial químico. Para sistemas complejos (v.g. soluciones electrolíticas) y para otras fuerzas impulsoras (v.g. gradiente de presiones) la ecuación de Stefan-Maxwell se debe ampliar añadiendo términos adicionales para modelar las diferentes interacciones adicionales que existen en el sistema.

La ecuación de Maxwell-Stefan es una generalización a sistemas multicomponente de la primera ley de Fick. Ésta última sólo pudiendo aplicarse a sistemas binarios. Al aplicar la ecuación de Maxwell-Stefan a un sistema binario, es posible derivar la ley de Fick.



James Clerk Maxwell (1831-1879)



Físico británico nacido en 1831 en Edimburgo, en el seno de una familia de clase media. A los 14 años escribió su primer artículo científico, en el que presentaba un procedimiento mecánico para dibujar curvas matemáticas, y las propiedades de curvas con dos o más focos. A los 16 años ingresó en la Universidad de Edimburgo, y en 1850, se trasladó a la Universidad de Cambridge. 4 años más tarde, se graduó en matemáticas. El deterioro de la salud de su padre le obligó a regresar a Escocia, y renunciar a una plaza en Cambridge. En 1856, fue nombrado profesor de filosofía natural en el Marischal College de Aberdeen. En 1860, obtuvo un puesto de profesor en el King's College de Londres; y en 1861 ingresó en la Royal Society. Propuso lo que hoy es conocido como análisis dimensional. En esos años publicó dos artículos en los que propuso un modelo conceptual de la inducción electromagnética. En paralelo realizó un gran número de avances en termodinámica: obtuvo las hoy conocidas como relaciones de Maxwell. En 1865, Maxwell renunció a su cátedra en el King's College; y en 1871 se convirtió en catedrático de Física en Cambridge. Cargo que ocupó hasta su muerte en 1879.

En 1873 publicó su libro "Treatise on Electricity and Magnetism", que lo situó entre los grandes científicos de la historia. En esta obra justificó matemáticamente conceptos físicos descritos hasta ese momento de forma cualitativa, como las leyes de la inducción electromagnética y los campos de fuerza. Para ello, Maxwell introdujo el concepto de onda electromagnética, que permite una descripción matemática adecuada de la interacción entre electricidad y magnetismo. Su teoría sugirió la posibilidad de generar ondas electromagnéticas, hecho que corroboró experimentalmente Heinrich Hertz en 1887. De esta manera fundó la teoría electromagnética clásica, sintetizando todas las observaciones, experimentos y leyes sobre electricidad, magnetismo y óptica, en una única teoría. Las hoy conocidas como ecuaciones de Maxwell demostraron que la electricidad, el magnetismo y hasta la luz, son manifestaciones del mismo fenómeno: el campo electromagnético. Por ello su trabajo sobre electromagnetismo es conocido como la "segunda gran unificación", después de la de Isaac Newton. En paralelo, aplicó la estadística a la interpretación de la teoría cinética de los gases. Sentando de esta manera las bases de la mecánica estadística de Maxwell-Boltzmann. La influencia de las ideas de Maxwell va más allá de lo especificado, ya que en ellas se basan muchos de los argumentos de la relatividad einsteiniana y de la mecánica cuántica. Es considerado como el científico del siglo XIX que más influencia tuvo sobre la física del siglo XX. La unidad del sistema CGS del flujo magnético; una cordillera en Venus; y la Brecha de Maxwell de los anillos de Saturno fueron nombradas en su honor. Una gran cantidad de edificios llevan su nombre, el más relevante siendo el telescopio James Clerk Maxwell, el mayor telescopio astronómico de onda submilimétrica.



Josef Stefan (1835-1893)



Físico matemático austríaco nacido en 1835 en Sankt Peter, hoy conocido como Klagenfurt; en el seno de una familia muy modesta. Su padre era molinero y su madre trabajada de criada. Ambos eran iletrados y no estaban casados. Josef mostró su brillantez en la escuela primaria en Klagenfurt. Por ello sus maestros le recomendaron proseguir sus estudios, pero al ser hijo ilegítimo no se le permitía asistir a un Gymnasium. Por ello sus padres se casaron para dar a Josef la oportunidad de una buena educación. En 1846, Stefan entró en el Gymnasium en Klagenfurt; y en 1853,

completó sus estudios en el Gymnasium como mejor de su promoción. Ese mismo año, Stefan ingresó en la Universidad de Viena, de la que se graduó en matemáticas y física, 4 años más tarde. El año siguiente, estuvo enseñando física a los estudiantes de farmacia de la Universidad de Viena; y posteriormente, aceptó un puesto en el Instituto de Fisiología de la Universidad de Viena. En 1858 fue nombrado profesor de física matemática en la Universidad de Viena; y en 1863 obtuvo su cátedra. En 1866 se convirtió en el director del Instituto de física de Viena.

Stefan trabajó en un gran número de áreas diferentes. Su trabajo más conocido es la formulación en 1879 de la hoy conocida como ley de Stefan-Boltzmann, que establece que la radiación total de un cuerpo negro es proporcional a la cuarta potencia de su temperatura termodinámica. Para su formulación se basó en el trabajo experimental de John Tyndall. Esta ley fue demostrada teóricamente por su estudiante Ludwig Boltzmann. Mediante esta ley, Stefan estimó que la temperatura de la superficie del Sol era de 5430°C , en lo que fue la primera estimación razonable de la temperatura del Sol. Por otra parte, Stefan realizó las primeras medidas de la conductividad térmica de gases, gracias a un aparato que había desarrollado él mismo. Además estudió la difusión y la conducción de calor en fluidos. Debido a su trabajo en el cálculo de velocidades de evaporación y de difusión, el flujo inducido por la evaporación o la sublimación de una gota o partícula es conocido como flujo de Stefan. Stefan también se interesó por el problema del nivel de hielo en los casquetes polares; y se dio cuenta que era análogo a un problema que llevaba tiempo estudiando, la transferencia de calor a través de una frontera en movimiento. Este problema había sido estudiado por Lamé y Clapeyron en 1831; pero fue Stefan quien lo resolvió, obteniendo así la hoy conocida como ecuación de Stefan, muy utilizada en glaciología e ingeniería civil. Finalmente, se interesó por la teoría electromagnética de Maxwell, siendo uno de los pocos científicos europeos en entender plenamente y ser capaz de extender dicha teoría. En ese contexto enunció sus ecuaciones electromagnéticas en notación vectorial. Además calculó la inductancia de una bobina con una sección transversal cuadrada; e investigó el fenómeno del skin effect, por el que la corriente eléctrica de alta frecuencia es mayor en la superficie de un conductor que en su interior.

De forma análoga, al aplicar la ecuación de Stefan-Maxwell sin término de arrastre al nitrógeno, y suponiendo que no hay flujo difusivo de nitrógeno en el interior de la monocelda de combustible, se obtiene:

$$J_{N_2} = -c \cdot D_{N_2}^{\text{eff}} \cdot \nabla x_{N_2} = 0 \quad (6.83)$$

De la ecuación 6.83 se desprende que la fracción molar de nitrógeno es constante en toda la capa de difusión, por lo que:

$$x_{N_2}(x) = x_{N_2}(0) \quad \forall x \in [0; \delta_{GDL}] \quad (6.84)$$

Donde $x_{N_2}(0)$ denota la fracción molar en $x = 0$ (en el seno del gas). Puesto que la fracción molar de nitrógeno es constante en la GDL catódica, las variaciones en la fracción molar del oxígeno van acompañadas de variaciones en sentido opuesto de la fracción molar del vapor de agua. Se deduce que la fracción molar de oxígeno disminuye en el sentido positivo del eje x , lo que provoca una difusión de oxígeno desde el seno del gas hacia la capa de catalizador; mientras que la fracción molar de vapor de agua aumenta en el sentido positivo del eje x , lo que provoca una difusión de vapor de agua desde la capa de catalizador hacia el seno del gas.

Por otra parte, al introducir la ecuación 6.82 en la ecuación 6.80, y suponer comportamiento ideal de los gases para determinar la expresión de la concentración total, se obtiene:

$$\frac{\partial \left[-A \cdot \frac{P}{\mathcal{R} \cdot T} \cdot D_{O_2}^{\text{eff}} \cdot \nabla x_{O_2} \right]}{\partial x} = 0 \quad (6.85)$$

Puesto que se ha supuesto que sólo hay variación de la fracción molar de oxígeno en el sentido del eje x , el gradiente se puede expresar de la siguiente manera:

$$\nabla x_{O_2} = \frac{\partial x_{O_2}}{\partial x} \quad (6.86)$$

Al sustituir esta expresión en la ecuación 6.85, se obtiene:

$$\frac{\partial \left[-A \cdot \frac{P}{\mathcal{R} \cdot T} \cdot D_{O_2}^{\text{eff}} \cdot \frac{\partial x_{O_2}}{\partial x} \right]}{\partial x} = 0 \quad (6.87)$$

Puesto que se ha considerado que la presión total P es constante en toda la semicelda; que la monocelda es isoterma, y por lo tanto, T es constante con x ; y que se sabe que el área

transversal de la monocelda es constante, se puede simplificar la expresión anterior para obtener:

$$\frac{\partial \left[D_{\text{O}_2}^{\text{eff}} \cdot \frac{\partial x_{\text{O}_2}}{\partial x} \right]}{\partial x} = 0 \quad (6.88)$$

La ecuación obtenida es una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden, de variable independiente x . Por lo tanto, se requieren dos condiciones de contorno para tener totalmente definido el problema. Por un lado, a partir de la humedad del gas de entrada (que es un dato conocido) se puede determinar la fracción molar del oxígeno en el canal de distribución de gas:

$$x_{\text{O}_2}(0) = x_{\text{O}_2}^{\text{gas}} \quad (6.89)$$

Por otro lado, se ha supuesto que todo el oxígeno que llega a la capa de catalizador reacciona, por lo que el flux que llega a la capa de catalizador debe ser igual al oxígeno que reacciona, que viene dado por la ecuación de Faraday:

$$J_{\text{O}_2}(\delta_{\text{GDL}}) = \frac{i}{4\mathcal{F}} \quad (6.90)$$

Por lo tanto, el problema de transporte del oxígeno en el compartimento catódico corresponde con el siguiente problema de condiciones de frontera:

$$\begin{cases} \frac{\partial \left[D_{\text{O}_2}^{\text{eff}} \cdot \frac{\partial x_{\text{O}_2}}{\partial x} \right]}{\partial x} = 0 \\ x_{\text{O}_2}(0) = x_{\text{O}_2}^{\text{gas}} \\ J_{\text{O}_2}(\delta_{\text{GDL}}) = \frac{i}{4\mathcal{F}} \end{cases} \quad (6.91)$$

Antes de poder resolver este problema, hay que determinar el coeficiente efectivo de difusión multicomponente del oxígeno, $D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}$. El primer paso para poder determinar dicho coeficiente es obtener la matriz de coeficientes de difusividad binarios, \mathbf{D}_{AB} . En este caso, por ser un sistema de 3 componentes, dicha matriz es una matriz 3×3 de la forma siguiente:

$$\mathbf{D}_{AB} = \begin{pmatrix} D_{\text{O}_2, \text{O}_2} & D_{\text{O}_2, \text{N}_2} & D_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} \\ D_{\text{N}_2, \text{O}_2} & D_{\text{N}_2, \text{N}_2} & D_{\text{N}_2, \text{H}_2\text{O}} \\ D_{\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2} & D_{\text{H}_2\text{O}, \text{N}_2} & D_{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}} \end{pmatrix} \quad (6.92)$$

Tabla 6.5: Constantes críticas de las especies del sistema

Compuesto	P_c (MPa)	T_c (K)
O ₂	5.02	154.58
N ₂	3.39	126.20
H ₂ O	21.94	647.13
H ₂	1.32	33.19

Donde $D_{i,j}$ con $i \neq j$ denota el coeficiente de difusión binario de i en j ; y los elementos de la diagonal principal, $D_{i,i}$, corresponden con los coeficientes autodifusivos. Éstos últimos no son de interés en el presente modelo, por lo que su cálculo se obviará en este trabajo. Los coeficientes de difusión binarios, y por lo tanto, la propia matriz de coeficientes de difusividad binarios, dependen de la temperatura y de la presión. Además se cumple que $D_{i,j} = D_{j,i}$, por lo que la matriz \mathbf{D}_{AB} es una matriz simétrica.

En este trabajo, los coeficientes de la matriz se determinaron empleando la correlación de Slaterry-Bird [26], según la cual el coeficiente de difusividad binario de i en j , expresado en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, viene dado por la expresión:

$$D_{i,j}(T; P) = \frac{2.74 \times 10^{-4}}{P} \cdot \sqrt{\frac{M_i + M_j}{M_i \cdot M_j}} \cdot \sqrt[3]{P_{c_i} \cdot P_{c_j}} \cdot (T_{c_i} \cdot T_{c_j})^{-0.495} \cdot T^{1.823} \quad (6.93)$$

Donde P_{c_i} denota la presión crítica de la especie i , y T_{c_i} representa a temperatura crítica de dicha especie. La tabla 6.5 resume las constantes críticas de las especies del sistema. Dichas constantes fueron extraídas del Manual del Ingeniero Químico [12].

Una vez se dispone de la matriz de coeficientes de difusividad binarios, se puede determinar el coeficiente de difusión multicomponente, $D_{\text{O}_2}^{\text{mult}}$. En este trabajo, se ha seleccionado el método de Wilke para estimar dicho coeficiente a partir de los coeficientes de difusividad binarios. La expresión de Wilke establece que [12]:

$$D_{\text{O}_2}^{\text{mult}} = \left(\frac{x_{\text{N}_2}}{D_{\text{O}_2, \text{N}_2}} + \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{D_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}} \right)^{-1} \quad (6.94)$$

El coeficiente de difusión multicomponente es por lo tanto función de la temperatura, la presión y la composición de la mezcla. La capa de difusión de la monocelda de combustible es un medio poroso, por lo que hay que determinar el coeficiente de difusión multicomponente efectivo en dicho medio poroso. Para ello se distinguen tres casos, que se diferencian en base al diámetro de poro y al recorrido libre medio de las moléculas. Dicho recorrido libre corresponde con la distancia media entre dos choques consecutivos.

En este trabajo se estimó este parámetro empleando la siguiente expresión de la teoría cinética de gases, cuyo resultado está expresado en m [12]:

$$l = \frac{3.2\mu}{P} \cdot \sqrt{\frac{\mathcal{R} \cdot T}{2\pi \cdot M}} \quad (6.95)$$

Donde l denota el recorrido libre medio entre choques consecutivos; y μ representa la viscosidad dinámica de la mezcla gaseosa. En este trabajo se tomó un valor estándar de viscosidad de la mezcla gaseosa de 2×10^{-5} Pa·s [24]. Como se puede deducir de la expresión anterior, el recorrido libre medio es función de la temperatura, de la presión y del tamaño de las moléculas de gas (i.e. su masa molecular).

Las tres situaciones que se distinguen son:

- Difusión en poros grandes: $l \cdot \phi_{poro}^{-1} < 0.01$.
- Difusión en poros pequeños: $l \cdot \phi_{poro}^{-1} > 10$.
- Difusión en poros intermedios: $0.01 \leq l \cdot \phi_{poro}^{-1} \leq 10$.

En primer lugar, en el caso de la difusión en poros grandes, el mecanismo de difusión en el interior de los poros es análogo al mecanismo de difusión en el seno del gas en ausencia de poros, sólo que además de los choques entre moléculas, también hay choques con las paredes de los poros. En esta situación el coeficiente de difusividad multicomponente efectivo se determina mediante la expresión:

$$D_i^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon \cdot D_i^{\text{mult}}}{\tau} \quad (6.96)$$

En segundo lugar, en el caso de la difusión en poros pequeños, el mecanismo de difusión es un mecanismo de difusión Knudsen: las colisiones con las paredes tienen un peso mucho mayor que las colisiones entre moléculas. En este caso, el coeficiente de difusividad multicomponente efectivo se determina mediante la expresión:

$$D_i^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon \cdot D_k}{\tau} \quad (6.97)$$

Donde D_k denota el coeficiente de difusión Knudsen, que puede calcularse mediante la expresión [12]:

$$D_k = 48.5\phi_{poro} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (6.98)$$



Martin Hans Christian Knudsen (1871-1949)



Físico danés nacido en 1871, en Hansmark. Sus padres poseían una pequeña finca, donde Knudsen tuvo una infancia sana y simple de chico de campo. En 1890, ingresó en la Universidad de Copenhague donde estudió física, matemáticas, astronomía y química. En 1896 obtuvo una maestría en física. Un año antes, Knudsen había ganado la medalla de oro de la universidad por responder a una de las preguntas sobre chispas eléctricas planteadas en el contexto de los premios de la Universidad de Copenhague. En 1901

fue contratado como profesor de física para los estudiantes de medicina; y en 1912, a la retirada de Christian Christiansen, ocupó su cátedra en física. Puesto que ocupó hasta su retirada en 1941.

Se le conoce principalmente por su estudio del flujo molecular en gases y el desarrollo de la celda Knudsen, que es un componente principal de los sistemas epitaxiales de haces moleculares. Su trabajo científico se centró principalmente en el estudio de las propiedades de los gases a baja presión. En uno de sus primeros experimentos, observó el escape de un gas a través de un pequeño orificio. Gracias a los resultados de este experimento, obtuvo una confirmación sobre la exactitud de las predicciones de la teoría cinética molecular. De hecho, este experimento fue la primera confirmación experimental indirecta de la ley de Maxwell de la distribución de las velocidades moleculares en un gas. En paralelo, Knudsen llevó a cabo el estudio del flujo de gases a través de tubos estrechos, del que dedujo las leyes de la difusión molecular. Continuando con esta investigación, estudió el comportamiento de un gas a baja presión en un recipiente en el que existe un gradiente de temperaturas. Esto le llevó a formular una teoría cuantitativa de las “fuerzas del radiómetro” a baja presión, y al desarrollo del manómetro absoluto, ahora comúnmente conocido como manómetro Knudsen. Además, Knudsen realizó una extensa serie de investigaciones básicas sobre el comportamiento de los gases a presiones muy bajas. Knudsen también jugó un papel relevante en hidrografía y oceanografía física. Desarrolló métodos para definir las propiedades del agua de mar; y de 1902 a 1947, fue el delegado danés en el Consejo Internacional para la Exploración del Mar.

Como reconocimiento por su trabajo en la teoría cinético molecular y en el estudio de los fenómenos en gases a baja presión su nombre se asocia con una gran cantidad de conceptos. Así por ejemplo, están el flujo Knudsen, la difusión Knudsen, el número de Knudsen, la capa de Knudsen, los gases de Knudsen, y la ecuación de Knudsen. Además dos instrumentos llevan su nombre: el manómetro Knudsen y el calibre Knudsen; al igual que la bomba Knudsen, que consiste en una bomba de gas que funciona sin piezas móviles.

Tabla 6.6: Parámetros de la GDL de la monocelda comercial

Parámetro	Valor	Unidades
ϕ_{poro}	23	μm
ε	0.4	
τ	1.5	
δ_{GDL}	0.5	mm

Y finalmente, en el caso de la difusión en poros intermedios, se dan ambos mecanismos de difusión simultáneamente. En este caso, el coeficiente de difusividad multicomponente efectivo se determina mediante la expresión:

$$D_i^{\text{eff}} = \left(\frac{1}{\frac{\varepsilon \cdot D_i^{\text{mult}}}{\tau} + \frac{1}{\frac{\varepsilon \cdot D_k}{\tau}}} \right)^{-1} \quad (6.99)$$

Al simplificar la expresión anterior se obtiene:

$$D_i^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon \cdot D_i^{\text{mult}} \cdot D_k}{\tau \cdot (D_i^{\text{mult}} + D_k)} \quad (6.100)$$

En las expresiones anteriores, ϕ_{poro} denota el diámetro del poro; ε representa la porosidad de la GDL de la monocelda de combustible; y τ es la tortuosidad de dicha GDL. La tabla 6.6, obtenida del fabricante de la monocelda comercial, recoge las características de la GDL de dicha monocelda. Se determinó que en el caso del oxígeno, se tiene que $l_{O_2} \cdot \phi_{poro}^{-1} < 0.01$ en todo el rango de condiciones de operación en las que opera la monocelda comercial. Se deduce que la difusión del oxígeno en la GDL catódica es del tipo difusión en poros grandes. En consecuencia, en este trabajo, el coeficiente de difusión multicomponente efectivo para la difusión del oxígeno en la GDL catódica se calculó mediante la ecuación 6.96:

$$D_{O_2}^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon \cdot D_{O_2}^{\text{mult}}}{\tau} \quad (6.101)$$

Dicho coeficiente es función de la temperatura, de la presión y de la composición de la mezcla. Tanto la temperatura como la presión no varían con la coordenada x , puesto que se ha supuesto que tanto la temperatura como la presión eran constantes en todo el volumen de control. Sin embargo, la composición de la mezcla sí varía con la coordenada x (de hecho esa es la causa de que haya difusión); por lo que, en principio el coeficiente $D_{O_2}^{\text{eff}}$ no

es constante con la coordenada x . En un trabajo previo, se realizaron cálculos preliminares con los que se demostró que el error cometido al suponer que el coeficiente de difusión efectivo es constante e igual al coeficiente de difusión efectivo en el seno del gas (cuya composición es conocida) era despreciable. Por esta razón, en este trabajo, se supone que el coeficiente $D_{O_2}^{eff}$ es constante en todo el volumen de control e igual al coeficiente determinado con las composiciones conocidas del gas de entrada. Con este supuesto, el problema de valores de contorno 6.91 se convierte en:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 [x_{O_2}]}{\partial x^2} = 0 \\ x_{O_2}(0) = x_{O_2}^{gas} \\ J_{O_2}(\delta_{GDL}) = \frac{i}{4\mathcal{F}} \end{cases} \quad (6.102)$$

Al resolver este problema de condiciones de contorno, se obtiene la distribución de oxígeno según el eje x :

$$x_{O_2}(x) = x_{O_2}^{gas} - \frac{i \cdot \mathcal{R} \cdot T}{4\mathcal{F} \cdot P_{cat} \cdot D_{O_2}^{eff}} \cdot x \quad (6.103)$$

El coeficiente $D_{O_2}^{eff}$ que aparece en la expresión anterior, corresponde con el coeficiente de difusión efectivo calculado con las composiciones en el seno del gas. Se observa que con las hipótesis consideradas, la distribución de oxígeno es lineal y decreciente en el sentido hacia la capa de catalizador; lo que es consistente con el sentido del flux de oxígeno.

La distribución de presiones parciales de oxígeno se puede determinar directamente a partir de la distribución de fracciones molares, dada por la expresión 6.103; multiplicando dicha distribución por la presión total de la semicelda, que se ha considerado constante:

$$P_{O_2}(x) = P_{cat} \cdot \left(x_{O_2}^{gas} - \frac{i \cdot \mathcal{R} \cdot T}{4\mathcal{F} \cdot P_{cat} \cdot D_{O_2}^{eff}} \cdot x \right) \quad (6.104)$$

De la distribución de presiones parciales se puede deducir directamente la presión parcial de oxígeno sobre los sitios activos de catalizador:

$$P_{O_2}^* = P_{O_2}(\delta_{GDL}) = P_{cat} \cdot \left(x_{O_2}^{gas} - \frac{i \cdot \mathcal{R} \cdot T}{4\mathcal{F} \cdot P_{cat} \cdot D_{O_2}^{eff}} \cdot \delta_{GDL} \right) \quad (6.105)$$

Como se vió en el apartado 6.6.1, además de la presión efectiva del oxígeno en la superficie de la capa de catalizador, también se necesita conocer la concentración efectiva de

oxígeno en los sitios activos del catalizador. Dicha concentración efectiva está relacionada con la presión efectiva sobre la capa de catalizador mediante la ley de Henry [17]. Por la ley de Henry:

$$C_{O_2}^* = K_{O_2}^{\text{Henry}} \cdot P_{O_2}^* \quad (6.106)$$

Donde $K_{O_2}^{\text{Henry}}$ denota la constante de Henry del oxígeno en Nafion[®], puesto que como se vio en el apartado 1.7.2.2, la superficie de los sitios activos de catalizador está recubierta de este material. Dicho coeficiente es dependiente de la temperatura.

Ley de Henry

La ley de Henry es una de las leyes formuladas por el químico británico William Henry en 1803. En sus estudios sobre la cantidad de gas absorbida por el agua, observó que la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial de gas sobre el líquido. El factor de proporcionalidad se conoce como constante de Henry del gas en cuestión. La versión más empleada de la ley de Henry establece que:

$$C = K^{\text{Henry}} \cdot P$$

Donde C denota la concentración del gas disuelto en el líquido; P representa la presión parcial de gas sobre el líquido; y K^{Henry} corresponde con la constante de Henry del gas en cuestión en el disolvente correspondiente. Esta ley sólo es aplicable a disoluciones diluidas en equilibrio, en las que no tenga lugar una reacción química entre el soluto y el disolvente. Hay muchas maneras de definir la constante de proporcionalidad de la ley de Henry, Las más importantes siendo la definición adimensional y la definición en base a fracciones molares.

$$K^{\text{cc}} \equiv \frac{C}{C_g} = K^{\text{Henry}} \cdot \mathcal{R} \cdot T$$

$$K^{\text{px}} \equiv \frac{P}{x} = \frac{\rho_{\text{disolvente}}}{M_{\text{disolvente}} \cdot K^{\text{Henry}}}$$

Donde K^{cc} , K^{px} y K^{Henry} denotan respectivamente la constante de Henry adimensional, la constante de Henry definida en base a fracciones molares y la constante de Henry tradicional (i.e. definida en base a molaridades). C_g corresponde con la concentración de soluto en el gas; y x es la fracción molar de soluto en el líquido. Finalmente, ρ representa la densidad; mientras que M corresponde con la masa molecular. Estas constantes de Henry dependen significativamente de la temperatura.



William Henry (1775-1836)



Químico británico nacido en 1775, en Manchester. Su padre, Thomas Henry, era un boticario que había participado activamente en la fundación de la Manchester Literary and Philosophical Society. Después de completar su educación en una academia de Manchester, entró como aprendiz en la consulta del médico Thomas Percival. Éste último, debido a su mala vista, era muy propenso a tener dolores de cabeza; por lo que, Henry se encargaba de leer para él. Tras 5 años de aprendizaje, en 1795, ingresó en la Universidad de Edimburgo para estudiar medicina. Durante su estancia en

Edimburgo compaginó sus estudios de medicina con la asistencia a las clases de química de Joseph Black. Fue entonces cuando empezó a investigar en química. En aquella época se creía que todos los ácidos contenían oxígeno; por lo que Henry trató (sin éxito, por supuesto) de extraer el oxígeno del ácido muriático (i.e. clorhídrico) mediante electrocución. Se graduó en 1807, y durante algún tiempo ejerció como médico en Manchester. Sin embargo, a causa de sus problemas de salud derivados de la caída de un rayo durante su infancia, tuvo que dejar la medicina. A partir de ese momento, y hasta su muerte, se dedicó a la investigación química; en particular a la investigación sobre gases. En 1809, fue nombrado miembro de la Royal Society. En 1836, desesperado por los fuertes dolores neurálgicos derivados del rayo, que incluso hicieron necesario extirparle los principales nervios de la mano, decidió quitarse la vida de un tiro en su capilla privada en Pendlebury, cerca de Manchester.

En 1803 publicó uno de sus trabajos más conocidos. En él describe un experimento en el que determinó la cantidad de gas absorbido en agua para diferentes temperaturas y presiones. Observó que: “Water takes up, of gas condensed by one, two, or more additional atmospheres, a quantity which, ordinarily compressed, would be equal to twice, thrice, or more, the volume absorbed under the common pressure of the atmosphere”. En su honor, estos resultados se conocen hoy en día como ley de Henry. En 1810, cuando Humphrey Davy demostró que el ácido muriático contenía sólo hidrógeno y cloro, Henry le apoyó, publicando en 1812 un artículo basado en sus experimentos de Edimburgo. Dicho artículo reafirmaba la nueva teoría propuesta por Davy. Entre sus otros trabajos se distinguen sus trabajos sobre el análisis de los gases de mina (i.e. grisú) y de alumbrado; sobre la composición del amoníaco, la orina y otras secreciones mórbidas; y sobre los poderes desinfectantes del calor. En 1801, publicó su libro de química “An Epitome of Chemistry”, posteriormente rebautizado como “The Elements of Experimental Chemistry”, que se convirtió en todo un referente de la época, editándose 11 veces.

Tabla 6.7: Constantes de Henry del hidrógeno y del oxígeno

Soluto	Disolvente	$K^{\text{Henry}}(T_0)$ ($\text{M} \cdot \text{atm}^{-1}$)	$\frac{\Delta h_{\text{sol}}}{\mathcal{R}}$ (K)	Referencia
H ₂	Agua	7.8×10^{-4}	-500	[30]
O ₂	Agua	1.2×10^{-3}	-1800	[31]
H ₂	Nafion [®]	1.79×10^{-4}	-1040	[32]
O ₂	Nafion [®]	2.68×10^{-3}	-970	[32]

La dependencia de la constante de Henry con la temperatura se puede describir, en general, mediante la ecuación de Van't Hoff [27]:

$$K_{\text{O}_2}^{\text{Henry}}(T) = K_{\text{O}_2}^{\text{Henry}}(T_0) \cdot \exp \left[-\frac{\Delta h_{\text{sol}}}{\mathcal{R}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (6.107)$$

Donde $K_{\text{O}_2}^{\text{Henry}}(T_0)$ representa la constante de Henry a la temperatura de referencia; y Δh_{sol} denota la entalpía específica molar de disolución del gas en el material considerado. La tabla 6.7 recoge las constantes de Henry del hidrógeno y del oxígeno, tanto en agua como en Nafion[®] hidratado. Empleando la ecuación anterior con las constantes de la tabla se puede obtener la evolución de la constantes de Henry de hidrógeno y oxígeno, en agua y en Nafion[®] hidratado, con la temperatura. La figura 6.4 muestra dicha evolución. Se puede observar como en todos los casos, un aumento de la temperatura se traduce en un descenso de la constante de Henry. Esto es consistente con que el proceso de solución de ambos gases es exotérmico, tanto en agua como en Nafion[®]; como lo demuestra que todas las entalpías de solución que aparecen en la tabla 6.7 sean negativas. A su vez, esto es consistente con el hecho de que la solubilidad de un gas en un líquido disminuye con la temperatura [28]. En la figura 6.4 se puede observar como hay diferencias significativas entre la evolución de la constante de Henry en agua y en Nafion[®]. Si bien algunos trabajos emplean las constantes de Henry para el agua para obtener la concentración efectiva de gases en los sitios activos [17], es recomendable emplear las constantes para Nafion[®] [29], puesto que conceptualmente es más correcto suponer que el sitio activo está rodeado por Nafion[®] hidratado, y no por agua pura. Por este motivo, en este trabajo se decidió emplear las constantes de Henry en Nafion[®], dadas en la tabla 6.7

En definitiva, con el modelo de transporte desarrollado en el presente apartado se puede determinar la presión parcial de oxígeno sobre los sitios activos de catalizador a partir de la presión en el compartimento catódico, que a su vez se puede determinar gracias al balance de materia presentado en el apartado 6.3. Y a partir de dicha presión parcial efectiva se puede deducir la concentración efectiva de oxígeno en los sitios activos aplicando la ley de Henry.

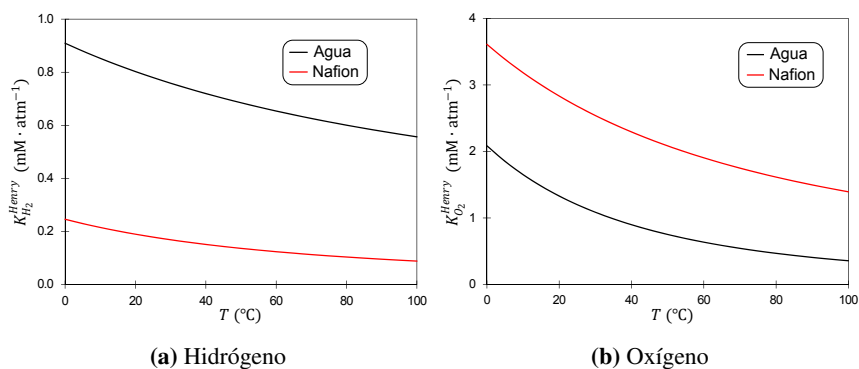



Figura 6.4: Evolución de la constante de Henry con la temperatura

 Ecuación de Van't Hoff

La ecuación de Van't Hoff, a veces denominada ecuación de Vukancic-Vukovic, fue propuesta en 1884 por el químico holandés Jacobus Henricus Van't Hoff. Esta ecuación modela la evolución de la constante de equilibrio de una reacción química con la temperatura. En su versión original, la ecuación de Van't Hoff corresponde con la siguiente ecuación diferencial ordinaria de primer orden de variables separables:

$$\frac{d[\ln(K)]}{dT} = \frac{\Delta h^0}{\mathcal{R} \cdot T^2}$$

Donde K denota la constante de equilibrio de la reacción; y Δh^0 representa la entalpía de reacción en condiciones estándar de dicha reacción. En el caso de que se esté en un rango de temperatura suficientemente pequeño para poder considerar que el calor de reacción es constante con la temperatura, la resolución de la ecuación diferencial anterior conduce a la expresión que suele conocerse como ecuación de Van't Hoff:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta h^0}{\mathcal{R}} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

En caso de cumplirse esta hipótesis, se obtendrá una recta en el gráfico de Van't Hoff, que corresponde con la representación de $\ln(K)$ frente a T^{-1} . La ecuación diferencial de Van't Hoff se puede obtener al diferenciar respecto a la temperatura la expresión siguiente:

$$\Delta g^0 = \Delta h^0 - T \cdot \Delta s^0 = -\mathcal{R} \cdot T \cdot \ln(K)$$



Jacobus Henricus Van't Hoff (1852-1911)



Químico físico y químico orgánico holandés nacido en 1852 en Rotterdam. Su padre, Jacobus Henricus Van't Hoff Sr., era un médico muy aficionado a Shakespeare. Desde su infancia más temprana, Van't Hoff Jr. mostró un gran interés por la Ciencia y la naturaleza. Al mismo tiempo mostró interés por la Historia, la Filosofía y la Poesía. En contra de los deseos de su padre, Van't Hoff se decantó por la química; y en 1869, ingresó en la Delft University of Technology. En 1871, tras sólo dos años de estudio (en lugar de los 3 oficiales) se graduó como ingeniero químico. Posteriormente,

fue aceptado en la Universidad de Leiden para continuar sus estudios de química y matemáticas. Realizó sendas estancias en el laboratorio de Friedrich Kekulé en Bonn, y en el laboratorio de Charles Adolphe Wurtz en Paris. Finalmente, en 1874, obtuvo su doctorado en la Universidad de Utrecht. Ese mismo año convulsionó el mundo de la Ciencia al publicar un artículo en el que realizaba observaciones entre la relación de la capacidad de rotación de la luz polarizada y la constitución química de los compuestos orgánicos. En 1875, fue contratado como profesor en la Escuela de Veterinaria de Utrecht. En dicho año, propuso la teoría del átomo de carbono asimétrico, enunciada de forma independiente por Le Bel, según la cual el átomo de carbono se sitúa en el centro de tetraedro dirigiendo sus cuatro valencias a los vértices del mismo. Si dichos vértices están ocupados por cuatro grupos diferentes, pueden darse dos formas estereoisoméricas con actividad óptica. Esta teoría dio pie a la que hoy en día se denomina regla de Le Bel-Van't Hoff. De 1878 a 1896 ejerció como profesor de química, mineralogía y geología en la Universidad de Ámsterdam; periodo durante el cual se convirtió en catedrático de química. En 1896, se trasladó a la Universidad de Berlin, donde permaneció hasta su muerte por tuberculosis en 1911.

En 1884, Van't Hoff publicó su segundo gran trabajo, tras el de estereoquímica, "Studies in Chemical Dynamics". En este estudio presentó sus resultados sobre cinética química. En él aparece un método para determinar el orden de reacción gráficamente. Además, en este trabajo, aplicó las leyes de la termodinámica al equilibrio químico; obteniendo por ejemplo, la que hoy se denomina ecuación de Van't Hoff. Por otro lado, introdujo el concepto de afinidad química. En 1886, demostró la similitud entre el comportamiento de las disoluciones diluidas y el de los gases. Posteriormente, se interesó por la teoría de la disociación electrolítica de Svante Arrhenius; y en 1889, justificó la ecuación de Arrhenius.

En 1901, Van't Hoff fue la primera persona en recibir el premio Nobel de química por sus trabajos en dinámica química y presiones osmóticas. Además de la regla de Le Bel-Van't Hoff, la ecuación de Van't Hoff y el factor de Van't Hoff también fueron bautizados en su honor.

6.8.2 Transporte del hidrógeno

Realizando un razonamiento análogo al descrito en el apartado anterior se obtiene la siguiente expresión para la presión parcial efectiva de hidrógeno en los sitios activos de catalizador de la capa activa anódica:

$$P_{H_2}^* = P_{ano} \cdot \left(x_{H_2}^{gas} - \frac{i \cdot \mathcal{R} \cdot T}{2 \cdot \mathcal{F} \cdot P_{ano} \cdot D_{H_2}^{eff}} \cdot \delta_{GDL} \right) \quad (6.108)$$

Se determinó que en el caso del hidrógeno, se tiene que $0.01 \leq l_{H_2} \cdot \phi_{poro}^{-1} \leq 10$ en todo el rango de condiciones de operación en las que opera la monocelda comercial. Se deduce que la difusión del hidrógeno en la GDL anódica se realiza mediante un mecanismo combinado de difusión convencional y difusión Knudsen. En consecuencia, en este trabajo, el coeficiente de difusión multicomponente efectivo para la difusión del hidrógeno en la GDL anódica se calculó mediante la ecuación 6.100:

$$D_{H_2}^{eff} = \frac{\varepsilon \cdot D_{H_2, H_2O} \cdot D_k}{\tau \cdot (D_{H_2, H_2O} + D_k)} \quad (6.109)$$

Obsérvese que en lugar del coeficiente de difusión multicomponente, en la expresión anterior aparece directamente el coeficiente de difusión binario de hidrógeno en vapor de agua. Esto se debe a que en el compartimento anódico se tiene una mezcla binaria de hidrógeno y vapor de agua. Por esta razón, el coeficiente de difusión multicomponente del hidrógeno es igual al coeficiente de difusión binario. Al igual que en el caso del oxígeno, el coeficiente de difusión binario de hidrógeno en vapor de agua se estimó mediante la correlación de Slaterry-Bird, dada por la ecuación 6.93. Las constantes críticas necesarias para la aplicación de dicha correlación aparecen tabuladas en la tabla 6.5. Puesto que la MEA de la monocelda estudiada es simétrica, las propiedades geométricas de la GDL anódica son idénticas a las de la GDL catódica, recogidas en la tabla 6.6.

Mediante el modelo de transporte presentado en este apartado se puede determinar la presión parcial de hidrógeno sobre los sitios activos de catalizador a partir de la presión en el compartimento anódico, que a su vez se puede determinar gracias al balance de materia presentado en el apartado 6.3.

6.9 Conclusiones

En conclusión, en este capítulo se ha elaborado un modelo estacionario de parámetro globalizado para la monocelda de combustible estudiada. La ecuación general de dicho modelo siendo:

$$U_{cell} = E - \eta_{mixed} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{con} \quad (6.110)$$

Los diferentes términos de esta ecuación se definen mediante las expresiones siguientes:

$$E_{T,P} = 1.229 - 8.456 \times 10^{-4} \cdot (T - 298.15) + 4.309 \times 10^{-5} \cdot T \cdot \ln \left[P_{H_2}^* \cdot (P_{O_2}^*)^{0.5} \right] \quad (6.111)$$

$$\eta_{act} = \beta_1 + \beta_2 \cdot T + 8.617 \times 10^{-5} \cdot \frac{1 - \alpha_{cat}}{\alpha_{cat}} \cdot T \cdot \ln (C_{O_2}^*) - \left(\frac{8.617 \times 10^{-5}}{\alpha_{cat}} + 4.309 \times 10^{-5} \right) \cdot T \cdot \ln (I + I_{loss}) \quad (6.112)$$

$$\eta_{ohm} = I \cdot R_{int} \quad (6.113)$$

$$\eta_{con} = -8.617 \times 10^{-5} \cdot \frac{T}{n_{lim}} \cdot \ln \left(\frac{i_{lim} - i}{i_{lim}} \right) \quad (6.114)$$

En las expresiones anteriores, la temperatura T viene expresada en K; las presiones en Pa; la concentración efectiva de oxígeno en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; las intensidades en A; y el voltaje de celda y los sobrepotenciales en V. Por un lado, n_{lim} se obtiene de un balance estequiométrico gracias al cual se determina cuál es el reactivo limitante; y por lo tanto, el número de electrones que se intercambian en la semireacción en la que interviene dicho reactivo limitante. Por otro lado, las presiones parciales efectivas y la concentración efectiva se calculan empleando los modelos de transporte presentados en el apartado 6.8, partiendo de las presiones de los diferentes compartimentos; que a su vez se obtienen empleando los balances de materia presentados en el apartado 6.3. Finalmente, la corriente de pérdidas, I_{loss} , se determina empleando el modelo de pérdidas de circuito abierto desarrollado en el capítulo 5, y resumido en el apartado 5.10. De esta manera se pueden calcular todos los parámetros que aparecen en las ecuaciones del modelo, a excepción de 6 constantes: β_1 , β_2 , α_{cat} , R_{int} , i_{lim} y η_{mixed} . Estas constantes son los parámetros del modelo. La figura 6.5 corresponde con el diagrama de bloques del modelo estacionario, que resume el flujo de datos descrito anteriormente. Como se puede ver en la figura, la variable output del modelo estacionario, el potencial de celda U_{cell} , es un input del modelo de pérdidas de circuito abierto; cuyo output es a su vez un input del modelo estacionario. En consecuencia, el modelo desarrollado es un modelo implícito: dados unos inputs, se requiere

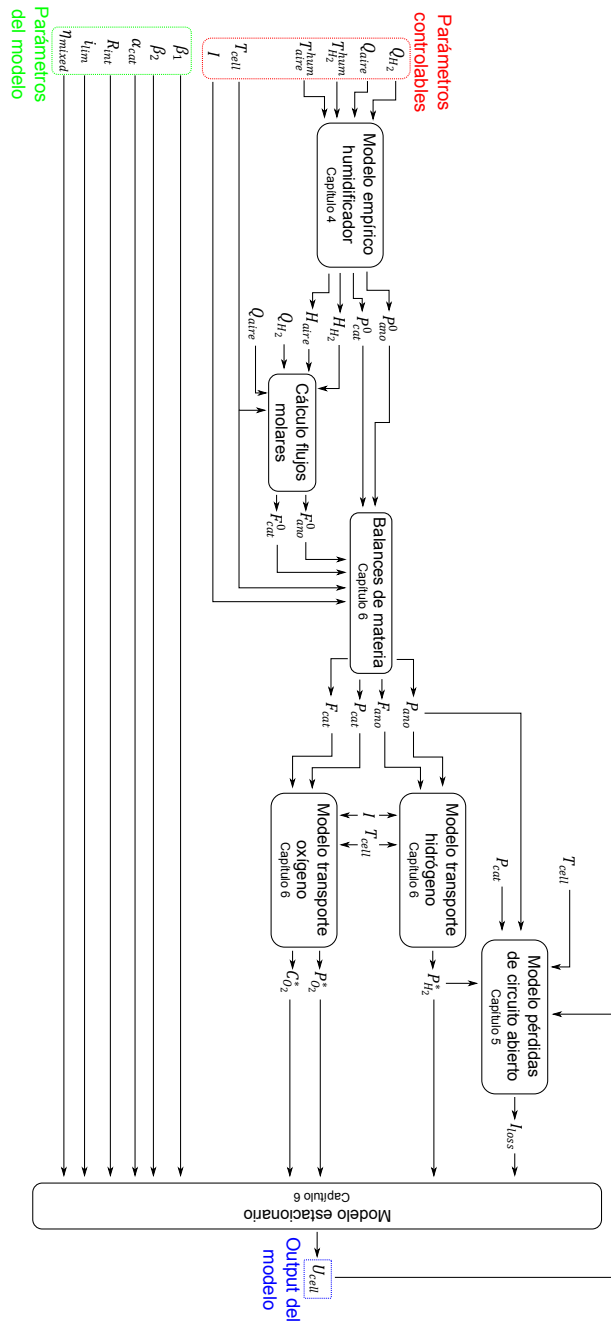


Figura 6.5: Diagrama de bloques del modelo estacionario

el uso de un método iterativo (v.g. método de Newton-Raphson) para obtener el output correspondiente. Este procedimiento se describirá en detalle en capítulos posteriores.

Como se explicará en detalle en el capítulo 14, el valor de los parámetros del modelo se determinará mediante el ajuste de curvas de polarización experimentales al modelo aquí presentado; y a partir de información que se extraerá de espectros experimentales de impedancias electroquímicas. Se determinará el valor de los parámetros del modelo en diferentes condiciones de operación; y posteriormente, se realizará un estudio estadístico para determinar qué factores de operación (temperatura de operación y humedades de los gases de entrada) afectan significativamente a cada uno de estos parámetros.

Para terminar, cabe destacar también que del balance de energía presentado en el apartado 6.4, se dedujo que la temperatura de operación de la monocelda es aproximadamente igual a la temperatura de entrada del refrigerante; que como se explicó en el apartado 3.5, corresponde con una variable directamente controlable gracias al sistema de refrigeración. En consecuencia, en este trabajo, la temperatura de operación de la monocelda se considera igual a la temperatura de entrada del refrigerante, fijada mediante el sistema de refrigeración.

Referencias

- [1] F. Barbir. *PEM fuel cells: theory and practice*. London: Academic Press, 2013.
- [2] S. Basu. *Fuel Cell Science and Technology*. Delhi: Springer, 2007.
- [3] J. Larminie, A. Dicks y M. S. McDonald. *Fuel cell systems explained*. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.
- [4] B. Viswanathan y M. A. Scibioh. *Fuel cells: principles and applications*. London: CRC Press, 2007.
- [5] C. Spiegel. *PEM fuel cell modeling and simulation using MATLAB*. San Diego: Academic Press, 2011.
- [6] D. P. Wilkinson y col. *Proton exchange membrane fuel cells: materials properties and performance*. Boca Ratón: CRC Press, 2009.
- [7] G. Hoogers. *Fuel Cell Technology Handbook*. Handbook Series for Mechanical Engineering. Boca Ratón: CRC Press, 2002.
- [8] W. Vielstich, H. Yokokawa y H. A. Gasteiger. *Handbook of fuel cells: fundamentals technology and applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 2009.
- [9] C. G. Zoski. *Handbook of electrochemistry*. Oxford: Elsevier, 2006.
- [10] N. Sammes. *Fuel cell technology: reaching towards commercialization*. London: Springer Science & Business Media, 2006.


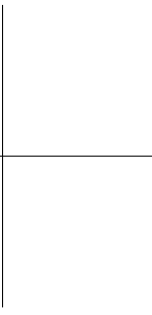
- [11] J. M. Smith y col. *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. Quinta edición. México: McGraw-Hill, 1997.
- [12] R. H. G. Perry, D. W. Maloney y O. James. *Manual del ingeniero químico*. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [13] M. Tanaka y col. "Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports". *Metrologia* 38.4 (2001), pág. 301.
- [14] M. Raghupati y S. Datta. *Engineering Chemistry*. New Delhi: New Age International, 2007.
- [15] J. C. Amphlett y col. "Parametric modelling of the performance of a 5 kW proton-exchange membrane fuel cell stack". *Journal of Power Sources* 49.1 (1994), págs. 349-356.
- [16] J. C. Amphlett y col. "A practical PEM fuel cell model for simulating vehicle power sources". *Proceedings of the Tenth Annual Battery Conference on Applications and Advances*. IEEE. 1995, págs. 221-226.
- [17] J. C. Amphlett y col. "Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell. I. Mechanistic model development". *Journal of the Electrochemical Society* 142.1 (1995), págs. 1-8.
- [18] J. C. Amphlett y col. "Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell. II. Empirical model development". *Journal of the Electrochemical Society* 142.1 (1995), págs. 9-15.
- [19] R. F. Mann y col. "Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell". *Journal of Power Sources* 86.1 (2000), págs. 173-180.
- [20] R. F. Mann y col. "Application of Butler-Volmer equations in the modelling of activation polarization for PEM fuel cells". *Journal of Power Sources* 161.2 (2006), págs. 775-781.
- [21] J. Zhang. *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*. London: Springer Science & Business Media, 2008.
- [22] C. Song y col. "PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23 °C-120 °C". *Electrochimica Acta* 52.7 (2007), págs. 2552-2561.
- [23] C. Bao, M. Ouyang y B. Yi. "Modeling and optimization of the air system in polymer exchange membrane fuel cell systems". *Journal of Power Sources* 156.2 (2006), págs. 232-243.
- [24] G. He y col. "A two-fluid model for two-phase flow in PEMFCs". *Journal of Power Sources* 163.2 (2007), págs. 864-873.
- [25] F. Barbir y T. Gomez. "Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells". *International Journal of Hydrogen Energy* 22.10 (1997), págs. 1027-1037.
- [26] J. C. Slattery y R. B. Bird. "Calculation of the diffusion coefficient of dilute gases and of the self-diffusion coefficient of dense gases". *AIChE Journal* 4.2 (1958), págs. 137-142.

- [27] R. Sander. *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*. Inf. téc. Mainz: Max Planck Institute of Chemistry, 1999.
- [28] R. Battino y H. L. Clever. "The solubility of gases in liquids". *Chemical Reviews* 66.4 (1966), págs. 395-463.
- [29] R. F. Mann y col. "Henry's Law and the solubilities of reactant gases in the modeling of PEM fuel cells". *Journal of Power Sources* 161.2 (2006), págs. 768-774.
- [30] J. H. Carpenter. "New Measurements of Oxygen Solubility in Pure and Natural Water". *Limnology and Oceanography* 11.2 (1966), págs. 264-277.
- [31] W. M. Haynes, D. R. Lide y T. J. Bruno. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Ratón: CRC Press, 2014.
- [32] T. Sakai, H. Takenaka y E. Torikai. "Gas diffusion in the dried and hydrated Nafions". *Journal of the Electrochemical Society* 133.1 (1986), págs. 88-92.



Parte III

**Espectroscopía de impedancias
electroquímicas: Desarrollo de
métodos de validación y
optimización**



“A lion of truth never assumes anything without validity. Assumptions are quick exits for lazy minds that like to graze out in the fields without bother.”

Suzy Kassem

“Like a blinking cursor on an empty page, it was just the first thing. The beginning of the beginning. But at least it was done.”

Sarah Dessen

Capítulo 7

Introducción a las impedancias

7.1 Introducción

La técnica de la espectroscopía de impedancia electroquímica (generalmente conocida como EIS, por sus siglas en inglés) es una herramienta muy poderosa para la caracterización y el estudio de un gran número de propiedades eléctricas de los materiales y de sus interfaces. Una de sus mayores fortalezas es que permite deconvolucionar los diferentes procesos que tienen lugar simultáneamente en un sistema [1]. Por este motivo, esta técnica se emplea extensamente en el estudio de todo tipo de procesos electroquímicos y de corrosión. En particular, la espectroscopía de impedancia electroquímica se ha empleado extensamente en el campo de las pilas de combustible; puesto que gracias a ella se puede obtener información importante sobre los procesos que se producen en la pila de combustible, sin la necesidad de colocar instrumentos en su interior (lo que constituye una ardua tarea). Así por ejemplo, mediante esta técnica se pueden obtener la conductividad de la membrana PEM operando en “condiciones reales”; la capacitancia de doble capa; o los coeficientes de difusión de los diferentes reactivos; entre otros muchos parámetros [2]. Por esta razón, esta técnica se emplea en la caracterización y desarrollo de nuevos materiales para pilas de combustible, en la investigación de los mecanismos de los diferentes

procesos que tienen lugar en la pila de combustible, y en la diagnosis y el control de pilas de combustible [3].

El gran auge de esta técnica, que actualmente se considera ya una técnica establecida y consolidada, se explica por una serie de ventajas muy importantes. En primer lugar, la técnica se puede aplicar in-situ. De esta manera, la espectroscopía de impedancia electroquímica permite estudiar sistemas en sus condiciones de operación reales. Además al ser una técnica no destructiva, puede emplearse como técnica de diagnosis, o en situaciones en las que no se quiere dañar el sistema [4]. En segundo lugar, en caso de considerar un rango infinito de frecuencias, la impedancia contiene toda la información que puede ser obtenida de un sistema a partir de técnicas eléctricas lineales [5]. Por lo que esta técnica es una de las técnicas electroquímicas que más información permite obtener. Además, su eficiencia experimental es extraordinariamente elevada [5]. Esta eficiencia se define como el ratio entre la cantidad de información que puede obtener el analista y la cantidad de datos obtenidos experimentalmente. En tercer lugar, al ser una técnica lineal, pueden analizarse los resultados de EIS mediante la teoría de sistemas lineales, una teoría muy madura actualmente [6]. Finalmente, la validez de los resultados se puede evaluar fácilmente mediante técnicas de transformadas integrales (v.g. las transformadas de Kramers-Kronig), que son independientes de los procesos físicos que ocurren en el sistema [7].

Sin embargo, esta técnica presenta una gran desventaja: su ambigüedad [2]. Así pues, varios modelos (conceptualmente muy diferentes) pueden ajustar igual de bien unos resultados experimentales dados. Esto se debe a que en espectroscopía de impedancias electroquímicas, existen varios modelos muy diferentes que llevan a una misma respuesta. En estos casos, se requiere información adicional (v.g. intuición física) para poder seleccionar uno de los modelos. Para ilustrar este problema, en su libro [1], Orazem y Tribollet se refieren a la parábola budista de los ciegos y el elefante, sobre la que se basa el poema “The Blind Men and the Elephant” del escritor estadounidense del siglo XIX John Godfrey Saxe [8]. Según la metáfora presentada por Orazem y Tribollet, la espectroscopía de impedancias es muy similar a sentir un elefante que no se puede ver: la medida experimental de impedancias no es suficiente; requiriéndose observaciones adicionales para identificar correctamente el modelo. Esta ambigüedad es el argumento principal de los detractores de la técnica.

The Blind Men and the Elephant

It was six men of Indostan
To learning much inclined,
Who went to see the Elephant
(Though all of them were
blind),
That each by observation
Might satisfy his mind.

The First approached the Elephant,
And happening to fall
Against his broad and sturdy side,
At once began to bawl:
God bless me! but the Elephant
Is very like a wall!

The Second, feeling of the tusk,
Cried, Ho! what have we here
So very round and smooth and sharp?
To me 'tis mighty clear
This wonder of an Elephant
Is very like a spear!

The Third approached the animal,
And happening to take
The squirming trunk within his hands,
Thus boldly up and spake:
I see, quoth he, the Elephant
Is very like a snake!

The Fourth reached out an eager hand,
And felt about the knee.

What most this wondrous beast
is like
Is mighty plain, quoth he;
'Tis clear enough the Elephant
Is very like a tree!

The Fifth, who chanced to touch
the ear,
Said: E'en the blindest man
Can tell what this resembles
most;
Deny the fact who can,
This marvel of an Elephant
Is very like a fan!?

The Sixth no sooner had begun
About the beast to grope,
Than, seizing on the swinging tail
That fell within his scope,
I see, quoth he, the Elephant
Is very like a rope!

And so these men of Indostan
Disputed loud and long,
Each in his own opinion
Exceeding stiff and strong,
Though each was partly in the
right,
And all were in the wrong!

Moral:
So oft in theologic wars,
The disputants, I ween,
Rail on in utter ignorance
Of what each other mean,
And prate about an Elephant
Not one of them has seen!

John Godfrey Saxe

7.2 Breve historia del EIS

Los cimientos de la espectroscopía de impedancia electroquímica se empezaron a construir entre 1880 y 1900 con el trabajo del ingeniero eléctrico británico Oliver Heaviside [5]. En el contexto de su trabajo en el desarrollo de la telegrafía y la teoría de circuitos eléctricos, definió dos transformaciones de operador: $\mathfrak{s} = d/dt$ y $1/\mathfrak{s} = \int dt$, donde \mathfrak{s} denota a la variable independiente del dominio de Laplace. Estas transformaciones constituyen la base del cálculo operacional, y permiten la conversión de las ecuaciones integro-diferenciales que describen el flujo de corriente en los circuitos formados por resistencias, condensadores, e inductores, en ecuaciones algebraicas en el dominio de Laplace. Una vez resueltas dichas ecuaciones algebraicas, se puede volver al dominio temporal mediante la aplicación de una transformación inversa. Estas transformaciones sentaron las bases de la ingeniería eléctrica moderna. Sin embargo, este método de resolución de ecuaciones integro-diferenciales fue fuertemente criticado en el siglo XIX, y de hecho, no fue probado matemáticamente hasta el siglo XX. Las críticas fueron tan feroces, que Heaviside se defendió con una de sus frases más famosas: “Shall I refuse my dinner because I do not fully understand digestion?” [5].

En sus trabajos publicados en la revista *The Electrician*, Heaviside acuñó las palabras impedancia, admitancia, reactancia, capacitancia e inductancia; introduciendo estos conceptos en el análisis de circuitos eléctricos [1]. El propio Heaviside recopiló estos artículos en su libro de 1894 [9]. En particular, en el mencionado libro definió la impedancia operacional como [10]:

$$Z(\mathfrak{s}) = \frac{\mathcal{L}\{U\}}{\mathcal{L}\{I\}} \quad (7.1)$$

Donde $\mathcal{L}\{U\}$ y $\mathcal{L}\{I\}$ denotan respectivamente la transformada de Laplace del voltaje y de la corriente. Además, Heaviside definió la transformación $\mathfrak{s} = j \cdot \omega$, que convierte el dominio de Laplace en el dominio de Fourier. j corresponde con la unidad imaginaria, y ω denota la frecuencia angular. Hoy en día esta transformación se conoce como transformación de Heaviside. La figura 7.1 resume las posibles transformaciones entre el dominio temporal y los dos principales dominios de la frecuencia (el dominio de Laplace y el de Fourier); y la tabla 7.1 recoge las impedancias operacionales (dominio de Laplace) y las impedancias de Fourier (dominio de Fourier) de los elementos pasivos típicos de un circuito eléctrico.

Conceptualmente, la impedancia operacional, $Z(\mathfrak{s})$, es igual de potente que la impedancia de Fourier, $Z(j \cdot \omega)$, y es significativamente más simple de un punto de vista matemático. Existen trabajos, como los trabajos de Pilla [11] y los del equipo de Sierra-Alcázar [12], en los que se demuestra la gran potencia de las impedancias operacionales. Sin embargo, la impedancia operacional nunca se popularizó en el campo de la electroquímica. Según D.D. Macdonald esto se debió al pequeño potencial comercial de la técnica de las



Oliver Heaviside (1850-1925)



Ingeniero eléctrico, matemático y físico británico nacido en 1850 en Camden Town, Londres. Hijo de Thomas Heaviside, un grabador de madera y pintor. Por motivos económicos, Oliver Heaviside no pudo asistir a la escuela hasta cumplir los 13 años. Aunque sus resultados académicos fueron bastante buenos, tuvo que dejar los estudios formales a los 16 años a causa de la mala economía de su familia. Tras lo que siguió estudiando de forma autodidacta. En particular, se interesó por el código Morse, por la electricidad y por estudiar danés y alemán. El tío de Heaviside, Sir

Charles Wheatstone, un experto internacional de la época en electromagnetismo y telegrafía, y el coinventor del primer telégrafo comercial, tomó un gran interés en la educación de su sobrino. En 1867 le envió a trabajar a una de sus compañías de telégrafo en Newcastle. Dos años más tarde, fue contratado como operador de telégrafo por la compañía danesa Great Northern Telegraph Company. Heaviside se convirtió en electricista, y participó en el proyecto del cable telegráfico entre Newcastle y Dinamarca. Heaviside comenzó a publicar periódicamente en la revista *The Electrician*. En años posteriores, al no lograr obtener el puesto académico que tanto anhelaba, se convirtió en un hombre amargado y retraído. Su comportamiento se volvió bastante excéntrico: comenzó a pintarse las uñas de rosa, y reemplazó los muebles de su casa por bloques de granito. Finalmente, en 1925, murió en Devon, sumido en la pobreza.

Heaviside desarrolló la teoría de la línea de transmisión, y las hoy conocidas como ecuaciones del telegrafista. En 1880, Heaviside investigó el skin effect en las líneas de transmisión de telégrafo, y patentó el cable coaxial. En 1884, reformuló las ecuaciones de Maxwell: redujo las 20 ecuaciones originales a las 4 ecuaciones diferenciales, que hoy se conocen como ecuaciones de Maxwell. Entre los años 1880 y 1887, Heaviside desarrolló el cálculo operacional, dando un método de resolución de ecuaciones diferenciales que se reducía a la resolución de ecuaciones algebraicas. En 1888, calculó las deformaciones de los campos eléctricos y magnéticos que rodean una carga en movimiento. Este trabajo fue la base del descubrimiento de la radiación Cherenkov, y del efecto Lorentz-FitzGerald. En 1889, calculó la fuerza magnética sobre una partícula cargada en movimiento, que hoy en día se conoce como fuerza de Lorentz. Además, en 1902, propuso la existencia de la que hoy se conoce como capa Kennelly-Heaviside de la ionosfera. Este autodidacta es conocido por adoptar el uso de números complejos para el estudio de circuitos eléctricos, por desarrollar un método para la resolución de ecuaciones diferenciales (equivalente a la transformada de Laplace), por reformular las ecuaciones de campo de Maxwell, y por formular el análisis vectorial moderno. A pesar de que sus ideas no fueron bien recibidas en su época, Heaviside sentó las bases de las telecomunicaciones y la ingeniería eléctrica modernas.

Tabla 7.1: Impedancias de los elementos pasivos típicos

Elemento	Impedancia operacional	Impedancia de Fourier
Resistencia	R	R
Condensador	$\frac{1}{s \cdot C}$	$\frac{1}{j \cdot \omega \cdot C}$
Bobina	$s \cdot L$	$j \cdot \omega \cdot L$

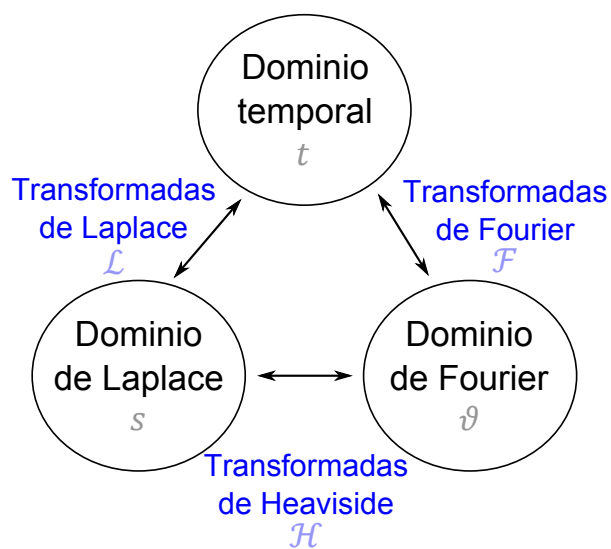


Figura 7.1: Interrelación entre los diferentes dominios

impedancias operacionales para los fabricantes de instrumentos [5]. Por el otro lado, la transformación del dominio temporal al dominio de Fourier es más difícil matemáticamente que la transformación al dominio de Laplace. Por ello, en general, es más eficaz emplear un instrumento para aplicar una señal sinusoidal al sistema que se quiere estudiar; obteniendo de esta manera la impedancia de Fourier directamente. De cualquiera de las maneras, hoy en día, la impedancia de Fourier se ha convertido en el centro de la espectroscopía de impedancia electroquímica; mientras que la impedancia operacional ha sido relegada a un papel prácticamente testimonial.

Si bien de un punto de vista teórico la espectroscopía de impedancia electroquímica nació con los trabajos de Heaviside; desde la perspectiva de la aplicación práctica, la historia de la espectroscopía de impedancia comenzó en 1894 con el trabajo del premio Nobel alemán Walther Hermann Nernst [1]. En dicho trabajo, Nernst empleó el puente de Wheatstone [13] para medir las constantes dieléctricas de electrolitos acuosos y fluidos orgánicos [14]. El método descrito por Nernst fue rápidamente empleado por otros para la medida de propiedades dieléctricas [15, 16] y de la resistencia de celdas galvánicas [17]. Así por ejemplo, Finkelstein aplicó esta técnica para analizar la respuesta dieléctrica de diferentes óxidos [18].

En 1899, Warburg publicó un artículo [19] en el que obtuvo la impedancia asociada al transporte difusivo de una especie electroactiva hacia la superficie de un electrodo. Lo especial de este trabajo, es que fue desarrollado antes que la base teórica de la cinética electroquímica [5]. Para obtener esta impedancia difusiva, Warburg partió de las leyes de la difusión, desarrolladas 50 años antes por Fick [20]. En 1903, Krüger aplicó el concepto de impedancia de difusión, introducido por Warburg, al análisis de la respuesta capacitiva de los electrodos de mercurio [21]. En otro de sus trabajos [22], Warburg introdujo un circuito eléctrico equivalente para sistemas electrolíticos, en el que tanto la resistencia como la capacitancia eran funciones de la frecuencia.

En la década de 1920, la impedancia se aplicó a sistemas biológicos. Así por ejemplo, Remington determinó la resistencia y la capacitancia de células vegetales [23]; y Fricke midió la respuesta dieléctrica de suspensiones sanguíneas [24, 25]. También se midió la impedancia de fibras musculares, piel, y otras membranas biológicas [26]. Cole observó que la capacitancia de las membranas celulares era función de la frecuencia [27]; y Fricke identificó una relación entre el exponente de la frecuencia y el ángulo de fase [28]. En 1941, los hermanos Cole demostraron que al representar la constante dieléctrica compleja dependiente de la frecuencia, en un plano complejo de admitancias, se obtenía un semicírculo achatado [29]. Propusieron una fórmula, consistente con la ley de Fricke [28], de lo que hoy se conoce como elemento de fase constante [1].

A principios del siglo XX, el uso de las técnicas de impedancias se restringió a la medida de la capacitancia de electrodos, puesto que sólo se podía trabajar con frecuencias relativamente altas (superiores a 500 Hz). Estos estudios eran útiles para el estudio de la doble capa; pero no para el estudio de la transferencia de carga, que aparece en la zona de frecuencias sub-kilo Hertz. Esta situación cambió drásticamente con la invención



Emil Gabriel Warburg (1846-1931)



Físico alemán nacido en 1846 en Altona, cerca de Hamburgo, en el seno de una familia rica. Asistió al gymnasium humanista Christianeum, donde mostró un gran interés tanto por los idiomas como por las matemáticas. En 1863, Warburg ingresó en la Universidad de Heidelberg para estudiar química. En aquella época, la Universidad de Heidelberg contaba entre sus profesores con Gustav Robert Kirchhoff y Robert Wilhelm Bunsen. Y fue justamente una conferencia de Kirchhoff sobre física experimental la que hizo que Warburg decidiera cambiar la química por la física. Tras

cuatro semestres en Heidelberg, Warburg se trasladó a la Universidad de Berlín, donde se graduó y obtuvo su doctorado. Los dos años siguientes, Warburg ejerció de Privatdozent en dicha universidad; y en 1872, fue nombrado profesor de la Universidad Wilhelm Kaiser, recién fundada en Estrasburgo. En 1876, Warburg obtuvo una cátedra en la Universidad de Friburgo. En 1895, sucedió a su amigo y antiguo compañero August Kundt como catedrático de física experimental de la Universidad de Berlín, la cátedra de física más eminente de la Alemania de la época. Warburg ocupó este cargo durante 10 años. Los estudiantes que pasaron por sus clases durante este periodo se conocen como la “escuela Warburg” de física experimental. En 1930, aproximadamente una quinta parte de los profesores de física experimental de las universidades y los colegios alemanes había estudiado con Warburg. Uno de sus estudiantes más notorios fue su propio hijo, Otto Heinrich Warburg, galardonado en 1931 con el premio Nobel de fisiología y medicina por su descubrimiento de la naturaleza y el modo de acción de la enzima respiratoria. En 1905, Warburg dejó la Universidad de Berlín para suceder a Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch al frente de la Reichsanstalt. En 1922, Warburg se jubiló; aunque continuó con sus investigaciones hasta su muerte en 1931, pocos meses después de su 85 cumpleaños.

Sus investigaciones se centraron principalmente en la teoría cinética de los gases, la conductividad eléctrica, las descargas de gases, la transferencia de calor por radiación, el ferromagnetismo y la fotoquímica. Así por ejemplo, en 1876, confirmó junto a Kundt, que a presión y volumen constantes, los calores específicos de los gases monoatómicos son iguales a $5/3$, tal como predice la teoría cinética de los gases. Su investigación sobre los efectos elásticos le llevó en 1881 a uno de sus resultados más bellos: descubrió experimentalmente, y formuló una interpretación teórica, del proceso de histéresis durante la magnetización cíclica de materiales ferromagnéticos. A diferencia de otros científicos contemporáneos a Warburg, como Wilhelm Roentgen, Warburg nunca alcanzó el éxito brillante que hace que un científico sea conocido mucho más allá del círculo de su campo. Sin embargo, produjo una ingente cantidad de resultados importantes que ahora forman la base de la física moderna.

del potencióstato electrónico a principios de los años 1940, y con la introducción de los analizadores de respuesta de frecuencia, tres décadas más tarde. Con estos instrumentos se logró alcanzar frecuencias sub-mili Hertz. En este rango de frecuencias, se detectan fácilmente las relajaciones asociadas con los intermedios de reacción. De esta manera, un mundo nuevo se abrió para la espectroscopía de impedancias electroquímicas: el estudio de los mecanismos de las reacciones electroquímicas [5].

En 1940, Frumkin estudió la relación entre la estructura de la doble capa de los electrodos de mercurio, la capacitancia de dichos electrodos medida con un puente de Wheatstone, y la tensión superficial [30]. Posteriormente, Grahame generalizó estos resultados del electrodo de mercurio, proponiendo una teoría sobre la estructura de la doble capa eléctrica [31].

Dolin y Ershler propusieron un circuito eléctrico equivalente, cuyos elementos eran independientes de la frecuencia, para modelar la cinética electroquímica [32]. Randles desarrolló un circuito equivalente de un electrodo de mercurio idealmente polarizable, que tenía en cuenta la cinética de adsorción [33]. A principios de la década de los 50, las impedancias se empezaron a aplicar a sistemas de reacción más complicados [34]. En los años posteriores, Epelboin y Loric demostraron que los intermedios de reacción podían dar lugar a la aparición de semicírculos inductivos a bajas frecuencias [35]; De Levie desarrolló un modelo de línea de transmisión para modelar la respuesta de impedancia de electrodos rugosos y porosos [36]; y Newman demostró que la distribución no uniforme de corriente y potencial en un electrodo de disco rotatorio puede dar lugar a la dispersión de las constantes de tiempo de altas frecuencias [37].

Las técnicas de regresión compleja no lineal, desarrolladas en la década de los 70 [38], fueron aplicadas por primera vez a datos de impedancias electroquímicas por el equipo de Macdonald [39, 40] y por Boukamp [41]. Estas técnicas se basan en el uso de circuitos eléctricos equivalentes, y se convirtieron en el método por excelencia para el análisis de resultados experimentales en el campo de la espectroscopía de impedancia electroquímica [1]. En estos años, las investigaciones teóricas en el campo de las impedancias, fueron dejando paso progresivamente a la aplicación de la espectroscopía de impedancia electroquímica a aplicaciones técnicas, como la electrodeposición o la corrosión [42].

Durante este periodo, las relaciones de Kramers-Kronig, desarrolladas a finales de los años 20 en el campo de la óptica [43, 44], se comenzaron a aplicar para la validación de datos experimentales de espectroscopía de impedancias electroquímicas [45, 46]. Ya en la década de los 90, Agarwal y sus colaboradores desarrollaron un enfoque que elimina los problemas asociados a la integración directa de las ecuaciones integrales de Kramers-Kronig, y que permite obtener la estructura de errores estocásticos. Este trabajo sentó las bases del método del modelo de medida (measurement model method) desarrollado por el grupo de Orazem [47-56], y que corresponde con un método de validación de datos experimentales de espectroscopía de impedancias electroquímicas.

En la década de los 90, Gabrielli y sus colaboradores introdujeron el concepto de función de transferencia generalizada en la espectroscopía de impedancia electroquímica [57-59]. Varios autores han descrito métodos para la deconvolución generalizada de datos de impedancias [60]. Stoynov y sus colaboradores desarrollaron un método robusto en el cual se puede determinar la distribución de las constantes de tiempo a partir de las derivadas locales de la impedancia respecto a la frecuencia, sin suponer a priori ninguna función de distribución [61, 62]. En otro de sus trabajos [63], Stoynov y sus colaboradores describieron un método gráfico para estimar la impedancia instantánea de un sistema a partir de varias medidas de impedancias distribuidas en el tiempo.

A pesar de los grandes avances que se han producido en el campo de la espectroscopía de impedancias electroquímicas desde que Oliver Heaviside sentase sus bases a finales del siglo XIX, aún hoy se trata de un campo con una investigación muy activa. El 9 de Septiembre de 2016, se realizó una búsqueda bibliográfica con el motor de búsqueda ScienceDirect con las siguientes palabras clave: “electrochemical AND (impedance OR admitance)”, aplicando el filtro de sólo artículos en revistas. La figura 7.2 muestra el número de artículos encontrados en la búsqueda anterior, por año. Se puede observar como el número de artículos relacionados con las impedancias electroquímicas ha estado aumentando exponencialmente desde la década de los 60. Esto demuestra que el campo de la espectroscopía de impedancias electroquímicas es un campo en plena expansión. Como consecuencia de dicha expansión, en 1989, nació el “International Symposia on Electrochemical Impedance Spectroscopy”, un congreso trienal dedicado exclusivamente al desarrollo de la espectroscopia de impedancias electroquímicas. La primera edición se celebró en Bombannes, Francia. Las siguientes han sido en Santa Barbara, EEUU (1992); Ysermonde, Bélgica (1995); Angra do Reis, Brasil (1998); Marilleva, Italia (2001); Cocoa Beach, EEUU (2004); Argelès-sur-Mer, Francia (2007); Algarve, Portugal (2010); Okinawa, Japon (2013); y A Toxa, España (2016).

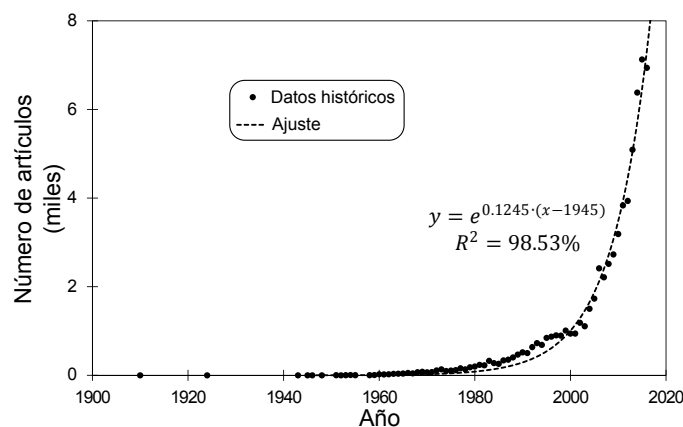


Figura 7.2: Evolución del número de artículos científicos que mencionan la espectroscopía de impedancia electroquímica

Hoy en día, la interpretación de datos EIS se reduce a un problema de reconocimiento de patrones en el que se busca el mecanismo, o el circuito eléctrico equivalente, capaz de reproducir los datos experimentales obtenidos [1]. Los modelos no son más que posibles percepciones de la realidad, y por lo tanto, son incompletos. No existe un único modelo; de hecho, se pueden encontrar un número significativo de modelos que reproduzcan los datos experimentales igual de bien. En ocasiones, se pueden emplear experimentos adicionales (muchas veces experimentos no electroquímicos) para descartar algunos de estos modelos; sin embargo, muchas veces el número de modelos que quedan después de los descartes es grande, muchos de ellos definiendo únicamente en detalles muy sutiles. El reto de futuro es desarrollar métodos capaces de diferenciar entre mecanismos candidatos con diferencias muy sutiles. En esta dirección, Macdonald propone el desarrollo de una biblioteca de mecanismos de reacción, y de un algoritmo de reconocimiento de patrones basado en una red neuronal con lógica difusa. Dicho algoritmo sería capaz de explorar la biblioteca y reconocer los mejores mecanismos candidatos. Además, el algoritmo sería capaz de tener en cuenta diferentes restricciones definidas a partir de las propiedades físico químicas del sistema, y de resultados experimentales auxiliares obtenidos con otras técnicas. Macdonald se refiere a este proyecto como el “Proyecto Genoma” de la electroquímica [5].

Las tablas 7.2 y 7.3, adaptadas del trabajo de Orazem y Tribollet [1], presentan un resumen de la perspectiva histórica del desarrollo de la espectroscopía de impedancias electroquímicas.

Tabla 7.2: Timeline del desarrollo histórico del EIS

Periodo	1894-1920	1920-1952	1952-1960
Sistemas estudiados	Propiedades dieléctricas	Electrodo de mercurio, doble capa, y sistemas biológicos	Disolución anódica
Técnicas de medida	Puente: generador mecánico	Puente: generador electrónico	Método impulso, oscilógrafo, transformada de Laplace
Rango de frecuencias	Acústico ($> 100\text{Hz}$)	Acústico ($> 100\text{Hz}$)	Subacústico ($> 100\text{mHz}$)
Representación	R vs C	Circuitos eléctricos equivalentes	Diagrama de Nyquist
Análisis matemático	Teoría de Heaviside	Capacitancia vs frecuencia	\sqrt{f}
Simulación	—	—	—
Modelos	Dielectrico, Nernst (1894); Difusión, Warburg (1901); Capa sólida, Finkelstein (1902)	Doble capa y difusión, Randles (1947)	Reacción de dos etapas con intermedios adsorbidos, Gerischer (1955)

Tabla 7.3: Timeline del desarrollo histórico del EIS (cont.)

Periodo	1960-1972	1972-1990	1990-2016
Sistemas estudiados	Electrocristalización, corrosión y electrodos 3D	Generadores, conductores mixtos y materiales redox	Superficies heterogéneas
Técnicas de medida	Medida analógica de impedancia mediante potencióstato	Medida digital de impedancia mediante potencióstato conectado a un ordenador	Espectroscopía de impedancias electroquímicas local (LEIS)
Rango de frecuencias	Subacústico (> 100 mHz)	Subacústico (> 100 mHz)	Subacústico (> 100 mHz)
Representación	Diagramas de Bode	–	Diagramas de Bode con compensación de resistencia
Análisis matemático	Ajuste mediante regresión compleja no lineal	Transformaciones de Kramers-Kronig (estructura de errores supuesta)	Método del modelo de medida (estructura de errores medida)
Simulación	Ordenador central	Ordenador personal	Programas comerciales de resolución de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales
Modelos	Electrodo poroso, De Levie (1967)	Reacción homogénea con difusión, Schuhmann (1964); Impedancia generalizada, Gabrielli (1977)	LEIS, Isaacs (1992)

7.3 Principios básicos de la técnica

La espectroscopía de impedancias electroquímicas se basa en la aplicación de señales perturbación sinusoidales a un sistema, y la medida de las señales respuesta generadas por dicho sistema. Las señales perturbación pueden ser señales de intensidad (modo galvanostático), en cuyo caso las señales respuesta serán señales de potencial; o señales de potencial (modo potencioestático), en cuyo caso las señales respuesta serán señales de intensidad. En pilas de combustible es común trabajar en modo galvanostático [3]. Por esta razón, en este apartado, se realizará el desarrollo suponiendo una señal perturbación de corriente. Evidentemente, todo el desarrollo es transponible a modo potencioestático permutando señal de corriente por señal de potencial, y viceversa. Por lo tanto, en este trabajo, se considera una señal perturbación sinusoidal de corriente:

$$I(t) = I_{DC} + \Delta I \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (7.2)$$

Donde $I(t)$ denota la señal perturbación en el dominio temporal; ΔI representa la amplitud pico a pico de la señal perturbación; y $\omega = 2\pi \cdot f$, con f siendo la frecuencia de la señal perturbación. Por la teoría de sistemas lineales, al aplicar una perturbación sinusoidal a un sistema lineal se obtiene una respuesta sinusoidal de misma frecuencia, diferente amplitud, y desfasada respecto a la perturbación [64]:

$$U(t) = U_{DC} + \Delta U \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \quad (7.3)$$

Donde φ denota el ángulo de desfase de la señal respuesta respecto a la señal perturbación. La figura 7.3 muestra la curva $I - E$ de una monocelda de combustible a la que se le aplica una señal perturbación sinusoidal. Y la figura 7.4a muestra las componentes AC tanto de la señal perturbación, como de la señal respuesta. Como se puede observar en dicha figura, se trata de señales sinusoidales de misma frecuencia, y diferente amplitud y ángulo de fase.

Por definición, los fasores asociados a cada una de las señales sinusoidales anteriores, \tilde{I} y \tilde{U} , corresponden con:

$$\tilde{I} = \Delta I \cdot e^{0j} = \Delta I \quad (7.4)$$

$$\tilde{U} = \Delta U \cdot e^{j\varphi} \quad (7.5)$$

La figura 7.4b muestra la representación de estos fasores en el plano de Argand. Como se puede apreciar, se trata de dos fasores de módulos diferentes, que forman un ángulo igual al ángulo de desfase entre ambas senoidales, φ .

Fasor

En física e ingeniería, un fasor (en inglés phasor, acrónimo de phase vector) es un número complejo que representa una función sinusoidal cuya amplitud, frecuencia y fase son tiempo-invariantes. Un número complejo, a diferencia de un número real, contiene tanto un módulo como una fase. Esto lo convierte en una forma muy conveniente de describir una función sinusoidal de frecuencia dada. Hoy en día, los fasores se emplean extensamente en ingeniería eléctrica, ingeniería de telecomunicaciones, óptica y acústica. Este concepto fue introducido por el ingeniero de General Electric, Charles Proteus Steinmetz, a finales del siglo XIX. Se considera la función sinusoidal siguiente:

$$X(t) = X_{max} \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi)$$

El fasor asociado a la función sinusoidal anterior corresponde con el número complejo cuyo módulo es igual a la amplitud de la función, y cuyo argumento es igual al ángulo de fase de $X(t)$:

$$\tilde{X} = X_{max} \cdot e^{j \cdot \varphi}$$

Muchas veces se emplea la notación angular para simplificar aún más la notación de los fasores: $\tilde{X} = X_{max} \angle \varphi$. De esta manera, se ha reemplazado una función en el dominio del tiempo por un único número complejo que contiene la información relevante de dicha función: su amplitud y su fase. En ingeniería eléctrica, el ángulo de fase se suele especificar en grados sexagesimales, y la amplitud suele darse como valor eficaz en lugar del valor pico a pico.

Plano de Argand

El plano complejo, o plano z , es una representación geométrica de los números complejos en la que el eje horizontal corresponde con el eje real y el eje vertical con el eje imaginario. Se puede considerar que se trata de un plano cartesiano modificado, en el que la parte real se representa en el eje de las abscisas, y la parte imaginaria en el eje de las ordenadas. El plano complejo se suele denominar plano de Argand puesto que se atribuye su creación al francés Jean Robert Argand; a pesar de haber sido inicialmente descrito por Caspar Wessel. El concepto de plano complejo deriva en una interpretación geométrica de los números complejos. La suma de números complejos siendo análoga a la suma vectorial; y el producto de números complejos correspondiendo al producto de sus coordenadas polares: los módulos se multiplican, mientras que los argumentos se suman.





Charles Proteus Steinmetz (1865-1923)



Ingeniero eléctrico prusiano, nacido en 1865 en Breslau, la actual ciudad polaca de Breslavia. Su nombre original era Karl August Rudolph Steinmetz. Al igual que su padre y su abuelo, Steinmetz sufría de enanismo y displasia de cadera, además de ser corcovado. En su juventud, la deformidad física le hizo refugiarse en los libros de texto, demostrando una habilidad inusual en matemáticas, física y literatura clásica. En 1883, ingresó en la Universidad de Breslau, donde inició cierta actividad política en un club de estudiantes que más tarde se asoció al Partido Socialde-

mócrata Alemán. Se hizo cargo de la dirección del periódico del partido, La Voz del Pueblo, cuyos editoriales fueron calificados de incendiarios por las autoridades. En 1887, a punto de terminar su doctorado en matemáticas e investigado por la policía alemana, Steinmetz decidió huir a Zurich. En 1889, Steinmetz emigró a los EEUU como polizón en un carguero. Nada más llegar a EEUU, Steinmetz fue contratado como dibujante por Rudolf Eickemeyer, un inventor y próspero fabricante de maquinaria eléctrica, asentado en Yonkers. En 1894 se convirtió en ciudadano estadounidense, cambiándose el nombre a Charles Proteus Steinmetz. El nombre de Charles era para parecer más americano; y Proteus era el nombre con el que firmaba sus editoriales cáusticos. Proteus siendo el personaje jorobado de la Odisea. El descubrimiento que le dio a conocer fue el desarrollo de la ley matemática de la histéresis magnética. En 1892, la compañía de Eickemeyer fue absorbida por la recién creada General Electric Co. Las principales contribuciones de Steinmetz al avance de la compañía en los siguientes 28 años fueron cubiertas por 195 patentes que incluyen la lámpara de arco con electrodo de magnetita; el transformador de dos a tres fases; importantes mejoras en motores, generadores y transformadores; la evolución de la iluminación de vapor de mercurio; y el análisis y diseño de instalaciones de alto voltaje. Fue en esta época en la que revolucionó la teoría y el análisis de circuitos de corriente alterna, con su artículo "Complex Quantities and Their Use in Electrical Engineering". En dicho artículo sistematizó el uso de fasores complejos para el análisis de circuitos de corriente alterna. En 1902, fue nombrado profesor de ingeniería eléctrica del Union College de Nueva York.

En su honor se conoce como fórmula de Steinmetz la ecuación que permite calcular la energía calorífica generada por histéresis magnética; y aún hoy en día se emplean los circuitos equivalentes de Steinmetz para el diseño de motores asíncronos. Cuentan que Henry Ford le llamó para que investigara qué le ocurría a uno de sus generadores. Tras dos días, pidió una escalera y una tiza, se subió al generador e hizo una marca en él. Mandó que quitaran dieciséis vueltas de la bobina exactamente en ese punto. Tras comprobar que el arreglo funcionaba correctamente, extendió una factura por 10000 \$: "Marca de tiza: 1 \$. Saber dónde ponerla: 9999 \$".



Jean Robert Argand (1768-1822)



Contable suizo, nacido en 1768 en Ginebra. No se dispone de datos sobre su educación, pero se sabe que era autodidacta en el campo de las matemáticas. Además puesto que no perteneció a ninguna de las sociedades matemáticas de la época, lo más probable es que las matemáticas fueran un hobby para él, más que una profesión. En 1806, Argand se trasladó a París con su familia, para administrar una librería. Mientras trabajaba en la librería publicó un libro anónimo, “Essai sur une manière de représenter les quantités imaginaires dans les constructions géométriques”. En

dicho libro, Argand presentaba un método gráfico para trabajar con números complejos a través de la geometría analítica, según el cual la interpretación de la unidad imaginaria era una rotación de 90° . De esta manera, un número complejo podía representarse como un punto de un plano cartesiano modificado, en el que las abscisas correspondían con la parte real y las ordenadas con la parte imaginaria. Envío una copia de este libro a Adrien Marie Legendre; que a su vez se la reenvió a François Joseph Français. En 1810, tras la muerte de Français, el hermano de éste descubrió el libro de Argand. En 1813, Jacques Français publicó un trabajo en el que proponía una representación geométrica de los números complejos con interesantes aplicaciones, basada en las ideas de Argand. En lugar de reclamar la autoría de la idea, terminó su trabajo diciendo que la idea provenía de un matemático desconocido y pidió que el matemático se diera a conocer. El artículo de Français apareció en la revista Gergonne’s Journal; y Argand respondió reconociendo la autoría del libro, y presentando una versión ligeramente modificada de su trabajo original con algunas nuevas aplicaciones en los Annales de Mathématiques. Por esta razón, se asocia a Argand con la interpretación geométrica de los números complejos; a pesar de que el cartógrafo noruego-danés Caspar Wessel había publicado un método muy similar en 1799, en un artículo que no atrajo mucha atención.

El concepto de módulo de un número complejo también se debe a Argand; sin embargo se atribuye a Augustin Louis Cauchy, quien lo empleó posteriormente. A pesar de que haya pasado a la historia por su trabajo sobre números complejos, su trabajo más importante fue dar la primera prueba rigurosa del Teorema Fundamental del Álgebra. En 1814, en su trabajo “Réflexions sur la nouvelle théorie d’analyse” no sólo dio una prueba elegante del Teorema Fundamental del Álgebra, sino que lo generalizó para incluir polinomios con coeficientes complejos. Después de esto, Argand logró un gran reconocimiento en el mundo matemático, publicando otros 8 artículos entre 1814 y 1816. También propuso la notación \vec{ab} para vectores; e introdujo el número combinatorio $C_{m,n}$ para denotar las posibles combinaciones de n objetos seleccionados de m objetos. En su honor, el plano complejo se conoce como plano de Argand.

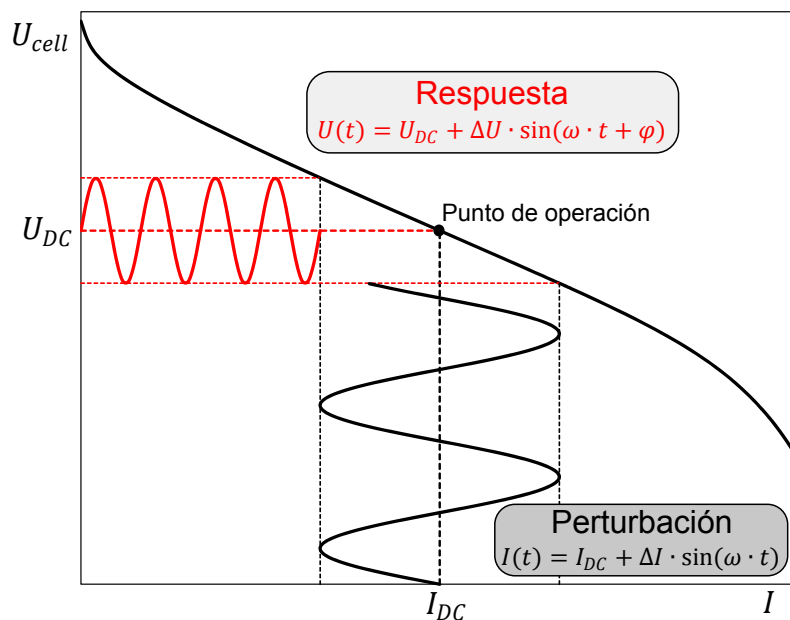


Figura 7.3: Curva $I - E$ de respuesta a una señal perturbación sinusoidal

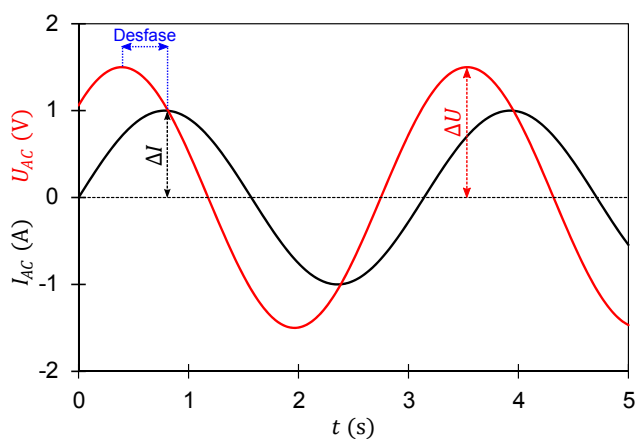
La impedancia eléctrica se define como la división del fasor de la señal de tensión entre el fasor de la señal de corriente:

$$Z = \frac{\tilde{U}}{\tilde{I}} = \frac{\Delta U}{\Delta I} \cdot e^{j \cdot \varphi} \quad (7.6)$$

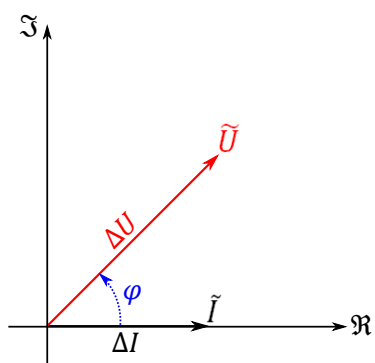
Según esta definición, la impedancia corresponde con un número complejo. En consecuencia, dicha impedancia se puede representar en el plano de Argand, como se puede ver en la figura 7.4c. De una forma práctica, la definición anterior se puede reformular para obtener la ley de Ohm compleja, que establece que:

$$Z(\omega) = \frac{\mathfrak{F}\{U\}}{\mathfrak{F}\{I\}} \quad (7.7)$$

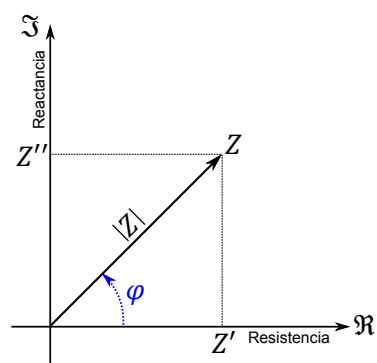
Donde $Z(\omega)$ denota la impedancia compleja de Fourier para la frecuencia angular ω . Como se explicó en el apartado 7.2, ésta es la impedancia que se emplea comúnmente en EIS, por lo que se suele conocer como impedancia compleja a secas. \mathfrak{F} corresponde con el operador transformada de Fourier. Según esta definición, la impedancia para una frecuencia dada es un número complejo. En consecuencia, la impedancia se puede expresar o bien mediante su representación binómica, o mediante su representación polar:



(a) Señales AC en el dominio temporal



(b) Fasores en el plano de Argand



(c) Impedancia en el plano de Argand

Figura 7.4: Definición geométrica de la impedancia

$$Z = Z' + j \cdot Z'' = |Z| \cdot e^{j \cdot \arg(Z)} \quad (7.8)$$

Donde, por una parte, $Z' = \Re(Z)$ y $Z'' = \Im(Z)$. \Re y \Im siendo respectivamente los operadores parte real y parte imaginaria. Por otra parte, $|Z|$ denota el módulo del número complejo Z , y $\arg(Z)$ representa el argumento del número complejo Z . Por las propiedades de los números complejos, la relación existente entre los parámetros de la representación polar y los de la representación binómica es:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (7.9)$$

$$\arg(Z) = \text{atan2} \left(\begin{matrix} Z' \\ Z'' \end{matrix} \right) \quad (7.10)$$

Donde atan2 denota la función arcotangente en 4 cuadrantes. Mediante la identificación de la ecuación 7.6 con la expresión 7.8 se deduce que:

$$|Z| = \frac{\Delta U}{\Delta I} \quad (7.11)$$

$$\arg(Z) = \varphi \quad (7.12)$$

Por lo tanto, por un lado, el módulo de la impedancia corresponde con el ratio entre la amplitud de la señal de voltaje y la de la señal de corriente. Por otro lado, el argumento de la impedancia es el ángulo de desfase entre la señal de voltaje y la señal de corriente. Así pues, el concepto de impedancia es una generalización del concepto de resistencia eléctrica de sistemas de corriente continua a sistemas perturbados mediante corriente alterna. En este concepto no se tiene en cuenta únicamente la resistencia del sistema, sino también el desfase que genera entre ambas señales.

El nombre de “espectroscopía” se debe a que se realiza la medida de impedancia para una serie de señales perturbación, cada una de una frecuencia diferente. En general, el rango de frecuencias aplicadas va desde decenas de kHz hasta pocos mHz [4]. Por lo que la medida de un espectro EIS corresponde con un barrido de frecuencias. Para cada frecuencia, se aplica una señal perturbación de esa frecuencia, y se mide la respuesta generada por el sistema. A partir de ambas señales, se calcula la impedancia del sistema a esa frecuencia. Dicha impedancia contiene información sobre el ratio de amplitudes y el desfase entre ambas señales. Este proceso se repite para cada una de las frecuencias de la lista, obteniéndose de esta manera el espectro de impedancias del sistema. Éste último no siendo más que la impedancia compleja del sistema para cada una de las frecuencias consideradas.

 Arcotangente en 4 cuadrantes, o función atan2

En numerosos lenguajes de programación, se define la función atan2, la función arcotangente de dos argumentos o arcotangente en 4 cuadrantes. El propósito de emplear dos argumentos en lugar de uno es tener información suficiente para determinar el cuadrante del ángulo calculado, lo que no es posible con la función arcotangente de un solo argumento. Así pues atan2(y, x) devuelve el ángulo en radianes entre el eje de abscisas positivo y el punto de coordenadas ($x; y$); considerando los ángulos anti horarios como positivos. Basándose en la función anterior, se puede definir el campo escalar atan2 : $\mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$, definido en todo el plano a excepción del origen:

$$\text{Dom}_{\text{atan2}} = \mathbb{R}^2 \setminus \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right\}$$

Dado un punto del plano, el campo escalar devuelve el valor de atan2 asociado a dicho punto, que se puede determinar mediante la expresión:

$$\text{atan2} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{cases} \arctan \left(\frac{y}{x} \right) & \text{si } x > 0 \\ \arctan \left(\frac{y}{x} \right) + \pi & \text{si } (x < 0) \cap (y \geq 0) \\ \arctan \left(\frac{y}{x} \right) - \pi & \text{si } (x < 0) \cap (y < 0) \\ \frac{\pi}{2} & \text{si } (x = 0) \cap (y > 0) \\ -\frac{\pi}{2} & \text{si } (x = 0) \cap (y < 0) \end{cases}$$

La expresión anterior puede hacerse más compacta reescribiéndola como:

$$\text{atan2} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \frac{\pi}{2} \cdot \text{sgn}(y) - \arctan \left(\frac{x}{y} \right)$$

Donde sgn(y) denota la función signo:

$$\text{sgn}(y) = \begin{cases} 1 & \text{si } y \geq 0 \\ -1 & \text{si } y < 0 \end{cases}$$



Nomenclatura. Matriz espectral de impedancias

Un espectro de impedancias no es más que la impedancia compleja (compuesta por su parte real y su parte imaginaria) medida para cada frecuencia de la lista de frecuencias seleccionadas. En este trabajo se decidió representar a los espectros de impedancias mediante una matriz de tres columnas: la primera columna conteniendo la frecuencia; la segunda, la parte real de la impedancia a dicha frecuencia; y la tercera, la parte imaginaria de la impedancia a dicha frecuencia. Cada una de las líneas de la matriz corresponde con el resultado de la medida de la impedancia para una de las frecuencias consideradas. Dicho tipo de matriz se denominará matriz espectral, y se denotará por \mathbf{S} . Se trata de una matriz de coeficientes reales de tamaño $N_f \times 3$, donde N_f denota al número de frecuencias en la lista de frecuencias. Por lo que, $\mathbf{S} \in \mathcal{M}_{N_f \times 3}(\mathbb{R})$ se define como:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} f_1 & Z'_1 & Z''_1 \\ f_2 & Z'_2 & Z''_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ f_{N_f} & Z'_{N_f} & Z''_{N_f} \end{pmatrix}$$

7.4 Hipótesis fundamentales

Es importante tener en cuenta que el concepto de impedancia sólo está definido en el marco de la teoría de sistemas lineales [5]. Dicha teoría impone 4 limitaciones importantes sobre el sistema:

- El sistema debe ser causal.
- El sistema debe ser lineal.
- El sistema debe ser estable.
- El sistema debe ser finito.

Se deduce que la ley de Ohm compleja, y por lo tanto el concepto de impedancia, sólo son válidos si se cumplen las hipótesis de causalidad, linealidad, estabilidad y rango finito. Si bien Macdonald menciona las 4 condiciones [65], algunos autores discuten la necesidad de la hipótesis de rango finito para la definición correcta del concepto de impedancia [4]. Puesto que los sistemas físicos reales siempre son finitos, esta discusión no es más que una discusión filosófico teórica. En la práctica, la condición de finitud no es crítica, y se suele cumplir [66]. Por ello, las condiciones críticas que deben cumplirse son las otras

tres: causalidad, linealidad y estabilidad. En caso de que alguna de estas condiciones no se cumpla el concepto de impedancias no tiene sentido; y las medidas pueden generar espectros de impedancias con artefactos o datos inconsistentes, cuyo análisis puede llevar a conclusiones sesgadas o incluso erróneas.

En primer lugar, la hipótesis de causalidad implica que la respuesta del sistema es una causa directa de la perturbación [67], y por lo tanto, que la respuesta no precede a la perturbación. Matemáticamente esto equivale a decir que la respuesta $y(t) = 0 \quad \forall t < 0$, considerando que se aplica la perturbación en $t = 0$.

En segundo lugar, un sistema lineal es un sistema en el que la relación entre la perturbación y la respuesta viene dada por un sistema de ecuaciones diferenciales lineales [68]. En este tipo de sistemas se cumple el principio de superposición: la respuesta a la suma de perturbaciones individuales corresponde con la suma de las respuestas individuales a cada una de esas perturbaciones [69]. La condición de linealidad es la responsable de que al aplicar una perturbación sinusoidal se obtenga una respuesta sinusoidal de la misma frecuencia, la definición de impedancia basándose justamente en este hecho. En caso de no cumplirse la condición de linealidad, la respuesta a una perturbación sinusoidal monofrecuencia es una señal compuesta por varias señales sinusoidales (una señal fundamental y sus armónicos); no pudiendo aplicarse la definición de impedancia en ese caso. Por este motivo, la condición de linealidad es crítica para poder determinar correctamente la impedancia de un sistema. Sin embargo, la mayoría de los sistemas electroquímicos son altamente no lineales, puesto que por la ecuación de Butler-Volmer la relación entre intensidad y voltaje es exponencial. En estos casos, el concepto de impedancia solamente es válido si se emplean señales perturbación de amplitud lo suficientemente pequeña para que el sistema electroquímico tenga una respuesta lineal [2]: para perturbaciones de amplitud inferior a una amplitud umbral, el sistema electroquímico, a pesar de ser un sistema no lineal, presenta una respuesta cuasi lineal. Por esta razón, se puede asegurar el cumplimiento de la condición de linealidad simplemente mediante la selección de una amplitud de perturbación lo suficientemente baja.

Finalmente, un sistema estable es un sistema que se relaja a su estado inicial tras la eliminación de la perturbación [66]. Una formulación alternativa de la definición anterior, es que un sistema es estable si se encuentra en un punto de operación único durante toda la medida del espectro de impedancias [2]. Si el sistema se encuentra en un estado transitorio durante la medida de EIS, los resultados obtenidos al principio del ensayo no serán consistentes con los datos obtenidos al final del mismo: en lugar de obtener un espectro de impedancias, se obtendrá un conjunto de fragmentos de los espectros del sistema para los diferentes estados por los que pasa el sistema durante el transitorio. Para transitorios rápidos puede incluso ocurrir que el sistema cambie apreciablemente de estado entre el inicio de la medida de la impedancia para una frecuencia dada y el final de dicha medida. En tal caso, el punto del espectro asociado a esa frecuencia será un punto sin sentido; puesto que la impedancia sólo está definida para sistemas en estado estacionario, y no para sistemas tiempo dependientes. Por estos motivos, la obtención de espectros de impedancia válidos está fuertemente condicionada a que el sistema se encuentre en

el mismo estado estacionario durante toda la medida del espectro. En la práctica ésta es la condición más complicada de conseguir, puesto que muchos sistemas presentan drifts temporales significativos (v.g. corrosión): en general, en sistemas electroquímicos la falta de consistencia de los datos se debe al no cumplimiento de la condición de estabilidad [70]. Esto es más crítico si cabe en el caso de las pilas de combustible, sistemas en los que la inestabilidad temporal puede llegar a ser muy significativa debido a fenómenos de envejecimiento o envenenamiento del catalizador; o a la variación de las condiciones de operación (humedades, temperaturas o presiones) durante el tiempo que dura la medida [3]. Estos fenómenos causan un cambio del punto de operación de la pila de combustible durante el transcurso de la medida del espectro, y esto lleva a la obtención de un espectro inconsistente al no cumplirse la condición de estabilidad.

7.5 Montaje experimental

La figura 7.5 muestra una fotografía del montaje experimental empleado para realizar medidas de EIS; mientras que la figura 7.6 muestra un esquema del montaje. En dicho montaje, las medidas de EIS se realizan mediante un potencióstato comercial: el Autolab[®] 302N potencióstato/galvanostato con módulo FRA, controlado mediante un segundo ordenador de control (diferente al empleado para controlar los caudales) con el software NOVA[®]. La corriente máxima del Autolab[®] 302N es de 2 A, claramente inferior al rango de corrientes necesario para estudiar pilas de combustible. Para poder alcanzar corrientes superiores se empleó el Booster 20A que amplía la corriente máxima a 20 A, un valor suficiente para realizar los estudios de esta Tesis.

Como se explicó en el apartado 3.9, en este trabajo se estudia una única monocelda de todo el stack comercial. Por esta razón se empleó una configuración de 3 electrodos para realizar las medidas EIS. La figura 7.7 muestra las conexiones del potencióstato que se emplearon para las medidas EIS. Se puede observar que las conexiones del potencióstato están invertidas respecto a la polaridad del stack: el electrodo de trabajo (WE) está conectado al borne positivo del stack, y el contra electrodo (CE) al borne negativo. Se tuvo que seleccionar esta arquitectura de conexiones a causa del requisito del Autolab[®] 302N de tener una tensión entre el electrodo de referencia (RE) y el de trabajo inferior a 10 V. En caso de conectar el potencióstato según la polaridad del stack, el voltaje WE-RE sería mayor al límite de 10 V, y el equipo no podría realizar la medida. Al conectar el potencióstato con la polaridad invertida, las intensidades de trabajo del potencióstato deben definirse como negativas, para hacer que el stack funcione correctamente.

En esta Tesis, se trabajó en modo galvanostático: el instrumento aplica una perturbación sinusoidal de corriente, y mide la señal respuesta de potencial. Además, es bien conocido que los cables del instrumento de medida pueden generar artefactos capacitivos en los espectros EIS [71]: los cables próximos se comportan como condensadores (conductores separados por un medio aislante) [72]. Para minimizar este efecto es importante evitar

enrollar los cables y maximizar la distancia entre ellos [73]. Para conseguir esto, y para asegurar la reproducibilidad de las medidas, se fijó la posición de los cables de medida mediante el uso de un soporte en todas las medidas EIS realizadas en el contexto de este trabajo. Dicho soporte se puede ver en la fotografía de la figura 7.5. Gracias al uso de este soporte se garantizó que la posición de los cables de medida fuera exactamente la misma en todas las medidas EIS, y se minimizó la generación de artefactos capacitivos a causa de los cables de medida.

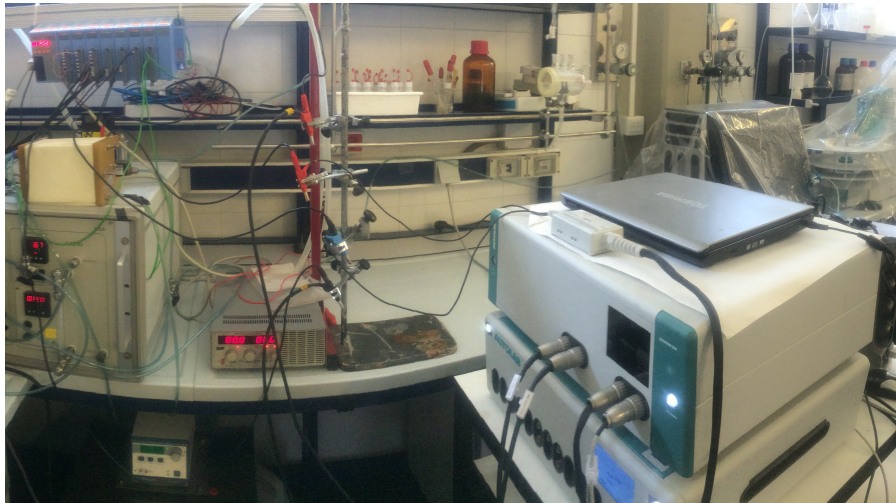


Figura 7.5: Fotografía del montaje experimental de los experimentos de EIS

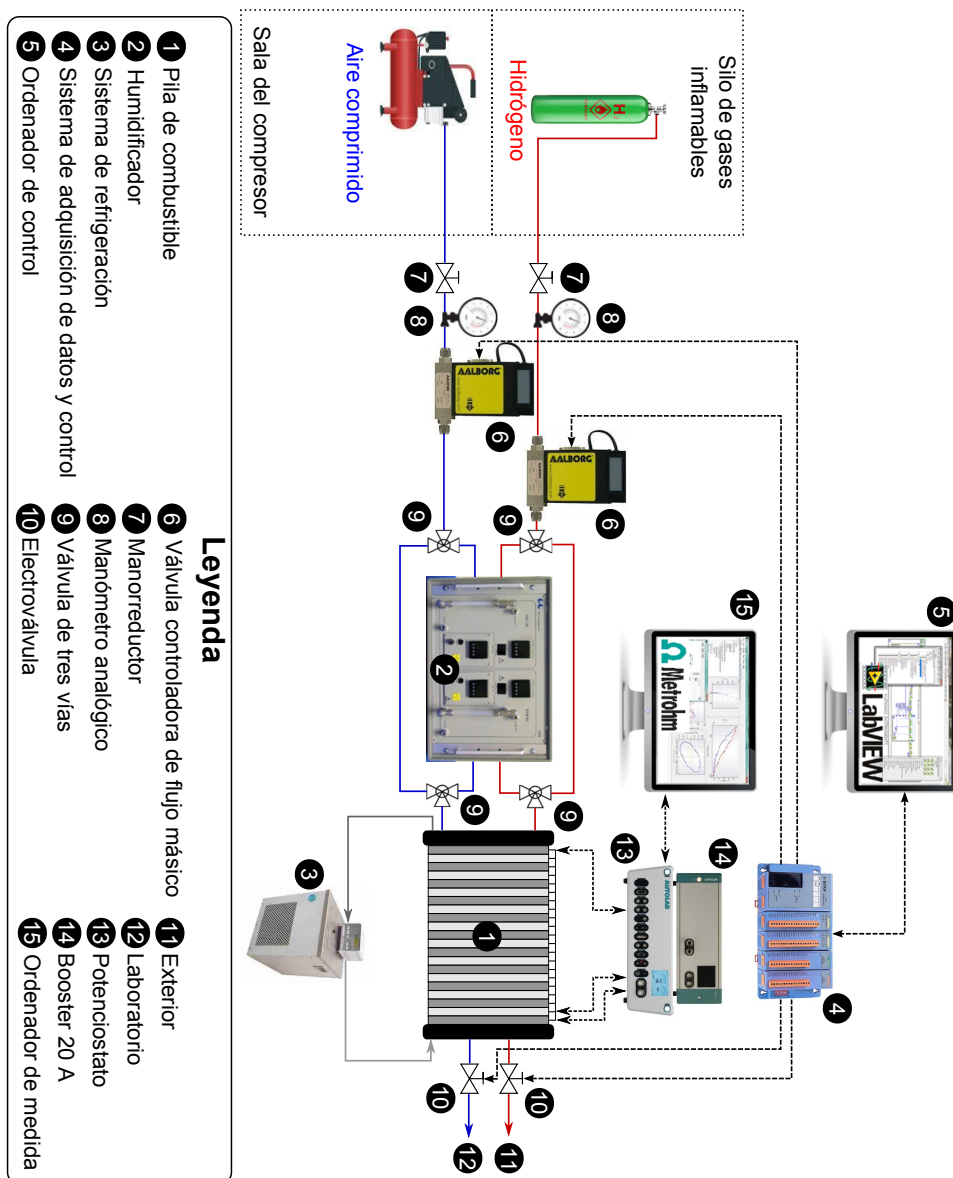


Figura 7.6: Esquema del montaje experimental de los experimentos de EIS

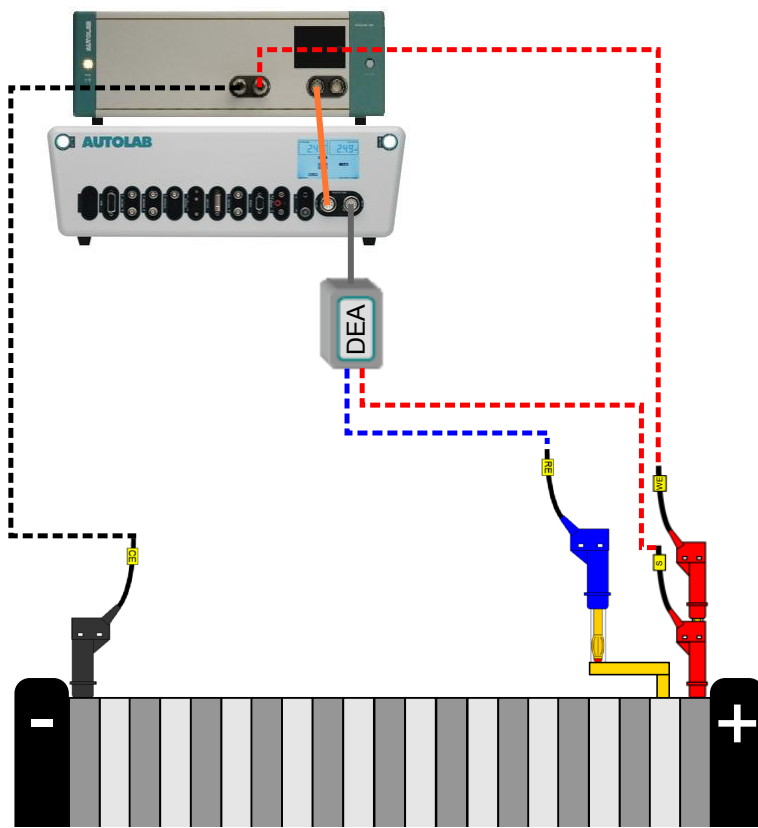


Figura 7.7: Conexiones del potencióstato para los experimentos de EIS

7.6 Análisis de resultados de EIS

7.6.1 Representación gráfica

El análisis más sencillo de datos EIS consiste en la representación de los datos experimentales obtenidos. Existen varios tipos de representaciones que se emplean habitualmente en el campo de las impedancias electroquímicas. Cada uno de los puntos de un espectro de impedancias contiene tres componentes: la frecuencia, y la impedancia compleja; que a su vez, al ser un número complejo, se desglosa en dos componentes (parte real e imaginaria, o módulo y fase). Por lo que, para que una representación de datos EIS sea completa, debe dar información sobre las tres magnitudes.

La representación idónea para puntos con tres componentes corresponde con una gráfica 3D. En el caso de las impedancias, este tipo de gráfica corresponde con la representación en el espacio $f - Z' - Z''$. Barsoukov y Macdonald aconsejan emplear este tipo de representación para datos EIS [2]. En impedancias electroquímicas, es mucho más común el comportamiento capacitivo ($Z'' < 0$) que el comportamiento inductivo ($Z'' > 0$) [4]. Para asegurar que los espectros capacitivos (más comunes) aparezcan en el primer cuadrante, en EIS se trabaja por convención con el eje Z'' invertido: el sentido positivo de dicho eje corresponde con $-Z''$, en lugar de con $+Z''$. La figura 7.8 muestra un espectro EIS experimental representado en el espacio $f - Z' - Z''$. Dicha figura fue generada directamente con el programa NOVA[®]. Como se puede observar esta representación es difícil de interpretar. Además por las propiedades de la perspectiva, la forma del espectro, que como se verá a continuación es un dato muy importante, se deforma en este tipo de representación. Por esta razón, en este trabajo se decidió ignorar el consejo de Barsoukov y Macdonald, y no emplear este tipo de representación.

Una forma de no tener que recurrir a una gráfica 3D, es emplear una pareja de gráficos 2D, cada uno de ellos representando un par de magnitudes. En EIS se emplean dos representaciones de este tipo: los diagramas de componentes y los diagramas de Bode. Por una parte, los diagramas de componentes corresponden con la representación de las componentes de la impedancia compleja (parte real y parte imaginaria) en función de la frecuencia. Pueden presentarse sobre una misma gráfica (con doble eje), o sobre dos gráficas diferentes. La figura 7.9 muestra los diagramas de componentes del espectro presentado en la figura 7.8. Como se puede observar, en este tipo de representación se emplea una escala logarítmica para los ejes de las abscisas, sobre los que se representa la frecuencia. Además, se puede observar como en el gráfico de la componente imaginaria se emplea la convención descrita anteriormente, según la cual el sentido positivo del eje imaginario corresponde con $-Z''$. La gran ventaja de este tipo de representación es que permite una rápida identificación del número de constantes de tiempo del sistema (i.e. del número de procesos que tienen lugar en el sistema), puesto que cada una de dichas constantes aparece como un pico en el gráfico de la parte imaginaria [1]. Además, este tipo de representación permite una identificación directa de las frecuencias características del sistema. Otra gran ventaja

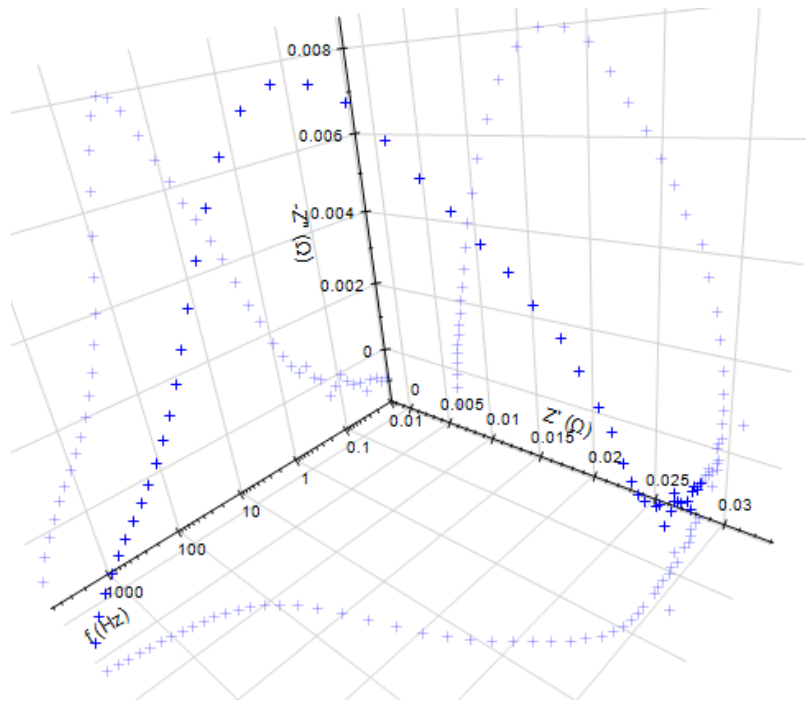


Figura 7.8: Representación en el espacio $f-Z'-Z''$

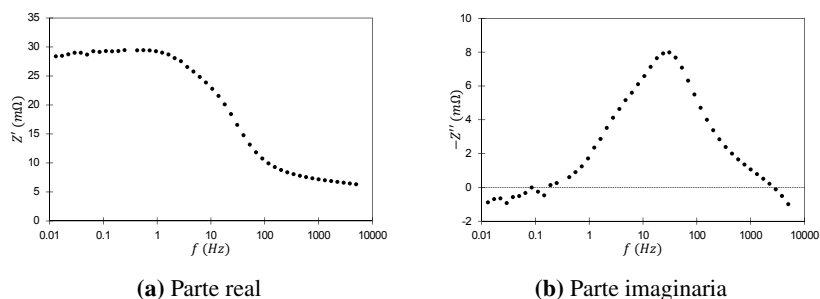


Figura 7.9: Diagramas de componentes

de este tipo de representación es que se pueden comparar directamente los datos y los niveles de errores estocásticos, puesto que las varianzas de los errores estocásticos son iguales para ambas componentes de la impedancia compleja [54].

Por otra parte, los diagramas de Bode corresponden con la representación de las componentes de la impedancia compleja en representación polar (módulo y fase) en función de la frecuencia. Al igual que los diagramas de componentes se pueden presentar sobre una misma gráfica (con doble eje), o sobre dos gráficas diferentes. Se emplea una escala logarítmica para los ejes de frecuencia; y para ser consistentes con la convención empleada en EIS, el eje de fase se representa invertido. La figura 7.10 muestra los diagramas de Bode asociados al espectro presentado en la figura 7.8. La popularidad de la representación de Bode se deriva de su utilidad en el análisis de circuitos. El diagrama del ángulo de fase es muy sensible a los parámetros del sistema, por lo que permite una buena comparación entre el modelo propuesto y los datos experimentales [1]. Por el contrario, el módulo es mucho menos sensible a los parámetros del sistema, pero los valores asintóticos para frecuencias bajas y altas proporcionan buenas estimaciones para la resistencia DC y para la resistencia del electrolito. La gran ventaja de este tipo de representación, es que al igual que los diagramas de componentes, permite una rápida identificación del número de constantes de tiempo del sistema, que aparecen como picos en el gráfico de ángulo de fase [1]. Sin embargo, los diagramas de Bode presentan una serie de inconvenientes para sistemas electroquímicos. El principal de ellos siendo que no se pueden determinar las frecuencias características directamente a partir de los diagramas de Bode, puesto que en este tipo de representación la frecuencia característica no se determina directamente de la abscisa del pico [1]. Otra desventaja importante de los diagramas de Bode, es que las varianzas de los errores estocásticos del módulo y del ángulo de fase no son iguales [54]; por lo que no se puede comparar directamente los niveles de los errores estocásticos en este tipo de representación. Muchos consideran este tipo de representación como una representación análoga a los diagramas de componentes. Sin embargo, las desventajas mencionadas anteriormente dan ventaja a los diagramas de componentes en el campo de la espectroscopía de impedancias electroquímicas.



Hendrik Wade Bode (1905-1982)



Ingeniero eléctrico estadounidense nacido en 1905 en Madison, Wisconsin. Hijo de un profesor de la Universidad de Illinois, se graduó del instituto con sólo 14 años. Tras la graduación, intentó ser admitido en la Universidad de Illinois, pero fue rechazado a causa de su edad. Posteriormente, fue aceptado en la Ohio State University, donde obtuvo su grado en 1924, y su maestría en 1926, ambas en matemáticas. Tras esto permaneció un año como profesor asociado en dicha universidad. Tras este año, fue contratado en los Laboratorios Bell en Nueva York, donde comenzó su carrera como diseñador de filtros electrónicos y ecualizadores. En 1929, fue trasladado al Grupo de Investigación Matemática, donde investigó sobre la teoría de redes electrónicas y su aplicación a las telecomunicaciones. Los Laboratorios Bell le patrocinaron para ingresar en los estudios de doctorado de la Universidad de Columbia, donde obtuvo su doctorado en física en 1935. Al estallar la Segunda Guerra Mundial, Bode se centró en las aplicaciones militares de su investigación sobre sistemas de control: desarrolló sistemas automáticos antiaéreos. Estos sistemas automáticos se emplearon contra las bombas guiadas V1 durante el London Blitz. Tras la guerra, siguió trabajando en problemas militares, en particular en el desarrollo de sistemas de misiles y en el desarrollo de la teoría de comunicaciones moderna. En 1952, fue nombrado director de investigación matemática en los Laboratorios Bell; y en 1958, se convirtió en uno de los dos vicepresidentes a cargo del desarrollo militar, cargo que ocupó hasta su jubilación en 1967. También fue director de Bellcomm, una empresa asociada con el programa Apolo. Tras su retiro, fue inmediatamente nombrado catedrático de ingeniería de sistemas en la Universidad de Harvard. En Harvard, se dedicó a la investigación sobre algoritmos de toma de decisiones militares y técnicas de optimización basadas en procesos estocásticos que se consideran un precursor de la lógica difusa moderna. En 1974, Bode se retiró por segunda vez, momento en el que Harvard le otorgó el cargo honorífico de profesor emérito. A partir de ese momento, y hasta su muerte en 1982, continuó ejerciendo como asesor del gobierno.

Sus investigaciones dieron lugar a un gran número de patentes: 25 de ellas a su nombre, incluyendo amplificadores de señales y sistemas de control de artillería. En 1938, desarrolló los gráficos de fase y magnitud, hoy conocidos como diagramas de Bode, que muestran la respuesta en frecuencia de un sistema. En su trabajo sobre sistemas de control automático introdujo los conceptos de márgenes de ganancia y de fase, que permiten estudiar la estabilidad de un sistema en el dominio del tiempo a partir de su respuesta en el dominio de la frecuencia. Su método de análisis de la estabilidad en el dominio de la frecuencia es mucho más rápido y simple que el método tradicional en el dominio temporal. Por estos trabajos es considerado como uno de los fundadores de la teoría de control lineal moderna.

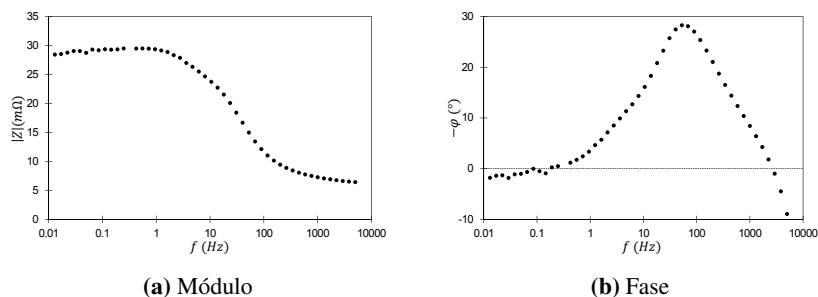


Figura 7.10: Diagramas de Bode

Finalmente, una tercera opción es representar un único gráfico bidimensional, indicando de alguna manera la tercera componente. El gráfico de este tipo más común es el diagrama de Nyquist. Dicho diagrama corresponde con la representación de la parte imaginaria de la impedancia frente a su parte real. Evidentemente, el gran inconveniente de este tipo de representación es que no aparece la frecuencia. Dicha desventaja se puede mitigar en cierta medida mediante etiquetas indicando la frecuencia asociada a cada uno de los puntos (o al menos de algunos de los puntos). La figura 7.11 muestra el diagrama de Nyquist asociado al espectro presentado en la figura 7.8. En dicha figura se indican las frecuencias de los puntos de color rojo. Esta nomenclatura se empleará en todo este trabajo; salvo en los casos en los que se representen varios espectros sobre un mismo diagrama de Nyquist, en cuyo caso los diferentes colores se emplearán para diferenciar los diferentes espectros. En esos casos, los puntos cuyas frecuencias se indican en el diagrama, se identificarán mediante flechas. Obsérvese que en EIS, el eje imaginario del diagrama de Nyquist está invertido: se representa $-Z''$. Esto se debe al empleo de la convención ya descrita para las representaciones anteriores. Esta es la representación más comúnmente empleada en EIS [1]. Su popularidad se debe a que la forma del diagrama de Nyquist da información sobre los posibles fenómenos que ocurren en el sistema. Por esta razón es de vital importancia que los diagramas de Nyquist se representen empleando la misma escala en ambos ejes, para no deformar la forma del espectro. La principal desventaja de este tipo de representación, es que al indicar la información de la frecuencia mediante etiquetas, no es fácil saber si un modelo ajusta correctamente un espectro experimental sobre un diagrama de Nyquist: puede que el modelo parezca ajustar correctamente el espectro en el diagrama de Nyquist, pero en realidad el ajuste sea muy malo con respecto a la frecuencia; cosa que no se puede detectar con el diagrama de Nyquist.

Por estas razones, en este trabajo se decidió trabajar con diagramas de Nyquist. Sin embargo, en los casos en los que se quiere comprobar la bondad de ajuste de un modelo a un espectro experimental, además del diagrama de Nyquist, se presentaran los diagramas de componentes para evitar considerar como bueno un ajuste que en realidad no reproduce correctamente la dependencia de la frecuencia.



Harry Nyquist (1889-1976)



Ingeniero eléctrico sueco nacido en 1889 en Nilsby. Su padre poseía una granja y una tienda de zapatos. A pesar de no ser una familia rica, los Nyquist pudieron enviar a cada uno de sus 8 hijos al colegio. Nyquist destacó rápidamente en sus estudios, por lo que sus profesores le animaron a convertirse en profesor. Puesto que su familia no podía permitirse darle una educación superior, uno de sus profesores le aconsejó emigrar a EEUU. A los 14 años, Nyquist empezó a trabajar en la construcción de una planta de productos químicos en Deje, para conseguir el dinero del pasaje. En

1907, logró su objetivo y emigró a EEUU. En 1912, ingresó en la Universidad de Dakota del Norte. Dos años más tarde, se graduó como ingeniero eléctrico; y en 1915, obtuvo la maestría. Ese mismo año comenzó su doctorado en física en la Universidad de Yale, que completó en 1917. Tras finalizar el doctorado, fue contratado en AT&T (American Telephone and Telegraph Company), donde permaneció hasta 1934. En 1934, Nyquist ingresó en los laboratorios Bell, creados por AT&T, donde continuó con sus estudios de sistemas de comunicación y transmisión. Permaneció en los laboratorios Bell hasta su jubilación en 1954. Tras retirarse, Nyquist se convirtió en asesor del gobierno en comunicaciones militares; puesto que ocupó hasta su muerte en 1976.

Durante los 37 años que permaneció en los laboratorios Bell, Nyquist recibió 138 patentes y publicó 12 artículos. Entre sus contribuciones al campo de las comunicaciones se encuentran la primera explicación cuantitativa de ruido térmico, hoy conocido como ruido Johnson-Nyquist; la invención del sistema de transmisión de banda lateral, hoy ampliamente empleado en la radiodifusión de televisión; y el desarrollo de una máquina capaz de enviar imágenes, un precursor del fax actual. En 1932, publicó un artículo, que hoy se ha convertido en un clásico de la teoría de control por realimentación, en el que presentaba un criterio para estudiar la estabilidad de amplificadores con retroalimentación negativa. Dicho criterio se conoce hoy en día como criterio de estabilidad de Nyquist. En ese mismo trabajo, presentó el hoy conocido como diagrama de Nyquist, útil para el estudio de la estabilidad de los sistemas retroalimentados. Finalmente, su otro gran trabajo fueron sus estudios sobre la transmisión de datos, en los que determinó los requisitos de ancho de banda para la transmisión de información. Presentó sus resultados en dos artículos: "Certain Factors Affecting Telegraph Speed" (1924) y "Certain topics in Telegraph Transmission Theory" (1928). En estos artículos, Nyquist determinó que el número de impulsos independientes que se pueden transmitir por unidad de tiempo a través de un canal telegráfico está limitado a dos veces el ancho de banda del canal. Esta regla siendo el dual de lo que hoy se conoce como teorema de muestreo de Nyquist-Shannon. Estos trabajos fueron empleados por Claude Shannon para sentar las bases de la teoría de la información.

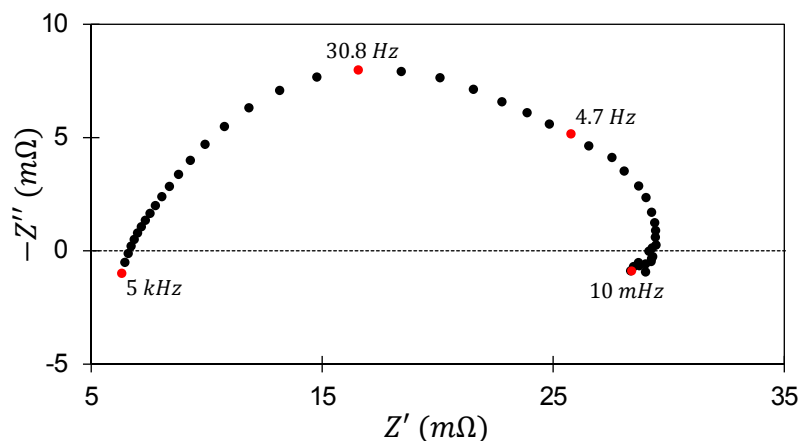


Figura 7.11: Diagrama de Nyquist

7.6.2 Tipos de análisis

Los métodos de análisis e interpretación de datos de EIS se dividen en dos clases: por una parte, las analogías; y por otra parte, los modelos físicos [5]. Las analogías, que casi siempre corresponden con circuitos eléctricos equivalentes, no pretenden describir las propiedades físico-electroquímicas del sistema; sino que simplemente tienen el objetivo de reproducir el comportamiento de este último. Por el contrario, los modelos físicos no sólo buscan reproducir el comportamiento del sistema, sino que buscan modelar mediante un modelo físico-electroquímico real el mecanismo de los fenómenos que ocurren en el sistema.

Históricamente, el primer tipo de métodos fue el que apareció primero. Muchos consideran que las analogías eléctricas surgieron del propio trabajo de Heaviside; pero la realidad es que los primeros trabajos en los que se emplearon circuitos eléctricos equivalentes para analizar datos de impedancias fueron el trabajo de Dolin y Ershler de 1940 [74], y el trabajo de Randles de 1947 [33]. El circuito eléctrico equivalente de Randles es capaz de simular con gran exactitud la impedancia de una reacción electroquímica rápida sobre la superficie de un electrodo plano. Por esta razón, este circuito se sigue empleando extensamente casi 6 décadas después [4]. Hoy en día, hay una gran cantidad de programas de ordenador (v.g. Nova[®], Zview[®]) que son capaces de obtener un circuito eléctrico análogo que ajusta bien un espectro de impedancias dado [75]. Muchas veces la selección del circuito análogo se hace sin tener en cuenta la física del sistema. Por esta razón, no se debe confundir el hecho de que un circuito dado ajuste correctamente un espectro; con que dicho circuito explique el mecanismo de los procesos que tienen lugar en el sistema [2]. La principal ventaja de este tipo de métodos es que se puede modelar la respuesta en impedancias de un sistema dado, sin un conocimiento extenso de los procesos que ocurren en su interior. Sin embargo, el análogo eléctrico propuesto no tiene por que tener

un sentido físico-químico real; por lo que su utilidad es muy limitada. Otro gran inconveniente de este tipo de métodos es su ambigüedad: pueden existir varios circuitos eléctricos equivalentes que ajusten igual de bien un mismo espectro de impedancias [56].

El segundo tipo de métodos consiste en identificar las reacciones y los fenómenos que tienen lugar en el sistema. Al emplear un modelo físico para cada uno de los fenómenos identificados, se obtiene el sistema de ecuaciones diferenciales que rigen el sistema. Al resolver dicho sistema, se puede obtener la respuesta en impedancias del sistema. Desde el instante en el que se pudieron medir impedancias a frecuencias del orden del mHz (con el desarrollo de los FRAs en la década de los 70), se comenzaron a estudiar extensamente los mecanismos de los procesos electroquímicos, como por ejemplo la reacción de oxidación del hidrógeno, la reacción de reducción del oxígeno o la disolución de metales. En particular, el grupo de Epelboin [76-84] realizó grandes contribuciones al análisis de mecanismos de reacción mediante EIS. Aún hoy en día, estos trabajos se consideran los referentes del análisis de espectros EIS mediante modelos físicos. Según esta metodología se deben considerar varios mecanismos alternativos, y ajustarlos todos a los datos experimentales. Mediante la comparación de los resultados de bondad del ajuste, y a partir del sentido físico de los diferentes parámetros, se selecciona el mecanismo más adecuado. Por lo tanto, el proceso de selección del mecanismo más adecuado es esencialmente un proceso de reconocimiento de patrones [5]. Este tipo de métodos tienen una doble ventaja: por una parte, los modelos físicos dan información sobre los fenómenos que ocurren realmente en el sistema; y por otra parte, presentan una menor ambigüedad. Sin embargo, este tipo de métodos presentan varios inconvenientes. El primero de ellos es que se requiere un conocimiento detallado de los fenómenos que ocurren en el sistema. El segundo es que muchas veces los modelos físicos reales son demasiado complicados para poder resolverse. Y el último es que muchas veces es difícil identificar a partir del reconocimiento de patrones los mecanismos implicados en el sistema.

Realmente los dos tipos de métodos de análisis de datos EIS no son más que la típica distinción que se hace en el campo del modelado entre modelos empíricos (i.e. análogos) y modelos teóricos (i.e. modelos físicos). Como se describió en el apartado 2.1.1, en esta Tesis se decidió emplear una estrategia de modelado semiempírico. En el campo de EIS, esto se traduce en emplear circuitos eléctricos equivalentes con un claro sentido mecanístico: cada uno de los elementos del circuito eléctrico equivalente estará asociado a un fenómeno físico-electroquímico real. En este trabajo, los resultados EIS se analizarán mediante circuitos eléctricos equivalentes con sentido mecanístico.

7.7 Ajuste a circuitos eléctricos equivalentes

7.7.1 Elementos constituyentes de los circuitos equivalentes

Los circuitos eléctricos equivalentes empleados en el análisis de datos de espectroscopía de impedancias se componen de elementos constituyentes simples. Los más comunes son las resistencias, los condensadores, las bobinas, y los elementos distribuidos, los principales siendo el elemento de fase constante y el elemento de difusión de Warburg [85]. La figura 7.12 muestra la nomenclatura empleada en este trabajo para representar cada uno de los elementos constituyentes de un circuito eléctrico equivalente.

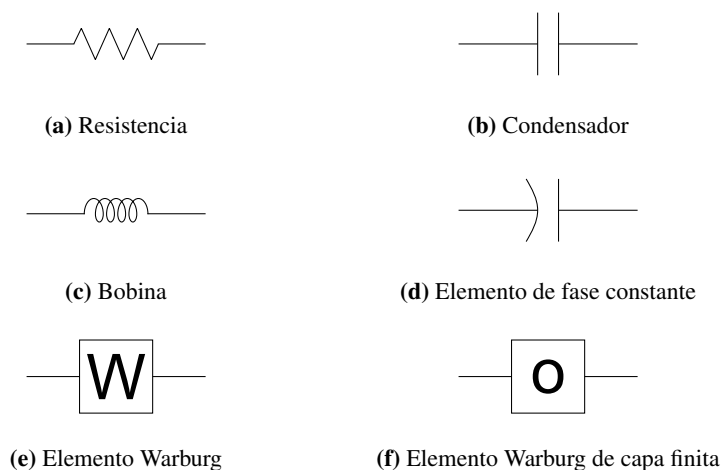


Figura 7.12: Elementos típicos en circuitos equivalentes

7.7.1.1 Resistencia

Una resistencia es un elemento definido por un único parámetro: su resistencia, R . Dicho parámetro se expresa en general en ohmios (Ω). La impedancia de este componente, Z_R , viene dada por la expresión siguiente [85]:

$$Z_R(\omega) = R \quad (7.13)$$

Se deduce de la expresión anterior, que la impedancia de una resistencia es un número real que no depende de la frecuencia. En un diagrama de Nyquist, una resistencia corresponde con un único punto sobre el eje real. Este tipo de elemento se suele emplear para

modelar fenómenos de resistencia óhmica al paso de cargas eléctricas (v.g. resistencia del electrolito), o fenómenos de transferencia de carga (i.e. resistencia farádica) asociados a reacciones electroquímicas [1].

7.7.1.2 Condensador

Un condensador es un elemento definido por un único parámetro: su capacitancia, C . La capacitancia se suele dar en faradios (F). La impedancia de este componente, Z_C , viene dada por la expresión siguiente [85]:

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \quad (7.14)$$

Se deduce de la expresión anterior, que la impedancia de un condensador es un número imaginario puro dependiente de la frecuencia. Se trata de una reactancia capacitiva pura. En un diagrama de Nyquist, una capacitancia aparece como una semirecta vertical en el sentido del eje imaginario negativo. Este elemento se emplea en general para modelar la doble capa: en la interfase electrodo-electrolito, las especies cargadas se acumulan formando un condensador [1].

7.7.1.3 Bobina

Una bobina es un elemento definido por un único parámetro: su inductancia, L , generalmente expresada en henrys (H). La impedancia de este componente, Z_L , viene dada por la expresión siguiente [85]:

$$Z_L(\omega) = j \cdot \omega \cdot L \quad (7.15)$$

Se deduce de la expresión anterior, que la impedancia de una bobina es un número imaginario puro dependiente de la frecuencia. Se trata de una reactancia inductiva pura. En un diagrama de Nyquist, una inductancia aparece como una semirecta vertical en el sentido del eje imaginario positivo. La interpretación física de este elemento en electroquímica es compleja: es difícil imaginar una pequeña bobina en la interfase electrodo-electrolito. Sin embargo, se ha comprobado que la relajación de la concentración superficial de intermedios de reacción puede generar comportamientos inductivos [1]. Otras causas comprobadas de comportamiento inductivo son la adsorción de reactivos sobre una superficie; una distribución de corrientes no uniforme; el cableado del equipo de medida; la respuesta lenta de los electrodos de referencia; y la no idealidad del potencióstato [4].

7.7.1.4 Elemento de fase constante

Un elemento de fase constante se define por dos parámetros: su pseudo-capacitancia, Q_{CPE} ; y su exponente, α_{CPE} . Por una parte, la pseudo-capacitancia tiene unidades de $F \cdot s^{\alpha_{CPE}-1}$; y por otra parte, el exponente del elemento de fase constante es un número adimensional que cumple que $-1 \leq \alpha_{CPE} \leq 1$. La impedancia de este componente, Z_{CPE} , viene dada por la expresión siguiente [85]:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q_{CPE} \cdot (j \cdot \omega)^{\alpha_{CPE}}} \quad (7.16)$$

De la expresión anterior, se deduce que el ángulo de fase de este elemento es constante e igual a $-(90\alpha_{CPE})^\circ$. En consecuencia, en un diagrama de Nyquist, un elemento de fase constante corresponde con una línea recta oblicua que forma un ángulo de $-(90\alpha_{CPE})^\circ$ con el eje real. La resistencia, el condensador y la bobina son casos particulares de elemento de fase constante, para exponentes de $\alpha_{CPE} = 0$, $\alpha_{CPE} = 1$ y $\alpha_{CPE} = -1$ respectivamente. Se trata de un elemento empírico que se emplea, en general, para modelar la no idealidad de los elementos capacitivos del sistema. Dicha no idealidad surge de la heterogeneidad de la superficie del electrodo, que lleva a una distribución de constantes de tiempo.

7.7.1.5 Elemento Warburg

El elemento Warburg es un elemento de un único parámetro: su admitancia, W ; cuyas unidades son $S \cdot s^{1/2}$. La impedancia de este componente, Z_W , viene dada por la expresión siguiente [85]:

$$Z_W(\omega) = \frac{1}{W \cdot \sqrt{j \cdot \omega}} = \frac{1}{W \cdot \sqrt{\omega}} \cdot \left(\frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot j \right) \quad (7.17)$$

Se trata de un elemento de fase constante de exponente $\alpha_{CPE} = 0.5$. En un diagrama de Nyquist, dicho elemento corresponde con una línea recta oblicua que forma un ángulo de -45° con el eje real. Se emplea para modelar la difusión en sistemas electroquímicos. De hecho se trata de uno de los elementos asociados con la difusión más conocidos y empleados en el campo de la electroquímica. Su expresión fue obtenida por Emil Warburg en 1899, al aplicar la segunda ley de Fick en una dimensión considerando la hipótesis de capa de difusión semi-infinita [19]. Existe una relación entre la admitancia de Warburg y los parámetros relacionados con la difusión (v.g. coeficientes de difusión y concentraciones) [86].

En caso de considerar una capa de difusión finita (hipotesis de Nernst) se obtiene la expresión [87]:

$$Z_O(\omega) = \frac{R_{tm}}{j \cdot \omega \cdot \tau_W} \cdot \tanh[j \cdot \omega \cdot \tau_W] \quad (7.18)$$

Se define de esta manera el elemento Warburg de capa de difusión finita. Dicho elemento consta de dos parámetros: la resistencia a la transferencia de materia, R_{tm} , expresada en ohmios (Ω); y τ_W , la constante de tiempo de Warburg, que se expresa en segundos (s).

Muchas veces se considera una generalización empírica de la expresión anterior [88]:

$$Z_O(\omega) = \frac{R_{tm}}{(j \cdot \omega \cdot \tau_W)^{\alpha_W}} \cdot \tanh[(j \cdot \omega \cdot \tau_W)^{\alpha_W}] \quad (7.19)$$

Mediante esta generalización se puede conseguir modelar (empíricamente) la transferencia de materia en su aspecto más amplio, y no solamente la difusión. El elemento Warburg de capa de difusión finita generalizado se define mediante tres parámetros: R_{tm} , τ_W y α_W . Éste último siendo el exponente de Warburg. En caso que $\alpha_W = 0.5$, la transferencia de materia se realiza únicamente por difusión.

7.7.2 Ajuste de datos

Una vez propuesto un circuito equivalente compuesto por una combinación de los elementos constituyentes descritos en el apartado 7.7.1, el siguiente paso es ajustarlo a los datos experimentales. El proceso de ajuste consiste en buscar los parámetros del modelo que minimizan el error del modelo respecto a la nube de datos experimentales. En el mercado existen un gran número de programas comerciales capaces de realizar estos ajustes (v.g. NOVA[®] y Zview[®]). Sin embargo, como se verá en apartados posteriores, estos programas no ofrecen la versatilidad que se requiere en este trabajo. Así por ejemplo, en el método KKT se emplea un circuito de ajuste con un número de elementos variable, que además puede llegar a ser muy elevado. En los programas comerciales mencionados, este tipo de ajuste requeriría modificar el circuito de ajuste manualmente tras cada iteración del algoritmo KKT; lo que los convierte en poco prácticos, o incluso en inaplicables para el presente trabajo. Por esta razón, en el contexto de esta Tesis se decidió desarrollar un programa propio para realizar los ajustes a circuitos equivalentes, con la versatilidad necesaria. El programa se implementó en Labview[®], y en los siguientes apartados se van a describir los detalles de su implementación.

7.7.2.1 Regresión compleja no lineal

Las técnicas de regresión compleja no lineal (CNLS, por sus siglas en inglés, Complex Nonlinear Least-Squares) fueron desarrolladas a finales de los años 1960, como una extensión de la técnica de regresión no lineal (NLS, por sus siglas en inglés) [89]. Dicho método es un método general y muy potente para realizar ajustes con variables dependientes complejas [39], como es el caso de las impedancias [40]. Este método realiza el ajuste considerando simultáneamente ambas componentes de la impedancia compleja; a diferencia de las técnicas NLS que realizan el ajuste considerando únicamente una de las componentes de la impedancia compleja, perdiendo de esta manera la información contenida en la otra [49]. El método CNLS es capaz de trabajar con modelos con un gran número de parámetros (i.e. más de 10 parámetros); y además es capaz de cuantificar la incertidumbre de cada uno de los parámetros estimados, permitiendo comprobar qué parámetros son importantes para el modelo y cuáles no [2]. El método CNLS ponderado fue aplicado a datos de impedancias por primera vez por Macdonald y sus colaboradores [1]. El concepto de ponderación es crítico en EIS, puesto que la impedancia varía significativamente (i.e. varios órdenes de magnitud) con la frecuencia [90].

El método NLS se emplea para resolver el problema de ajuste de N_p puntos experimentales mediante un modelo no lineal con m parámetros de ajuste. En este tipo de problema se considera un conjunto de N_p puntos experimentales, $\{(x_1; y_1), \dots, (x_{N_p}; y_{N_p})\}$; y un modelo $f(x, \vec{a})$. \vec{a} siendo el vector m dimensional de parámetros de ajuste del modelo. En el caso del método NLS, la función f es una función no lineal respecto al vector de parámetros \vec{a} . En el caso del método CNLS, además de lo anterior, la función es una función compleja tal que $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$. Evidentemente, en ese caso $y_i \in \mathbb{C} \forall i \in \{1, 2, \dots, N_p\}$. El objetivo final es obtener el vector \vec{a} que mejor ajusta la nube experimental de puntos. Matemáticamente esto se puede reducir al problema de minimización de la suma de errores cuadráticos del modelo:

$$\min_{\vec{a}} \chi^2(\vec{a}) \quad (7.20)$$

La suma de los residuos al cuadrado, χ^2 , definiéndose como:

$$\chi^2(\vec{a}) = \sum_{i=1}^{N_p} w_i \cdot [y_i - f(x_i, \vec{a})]^2 \quad (7.21)$$

Donde w_i denota el peso del punto i . En el caso del problema del ajuste de un espectro de impedancias experimental a un circuito equivalente se tiene una nube de puntos experimentales $(f; Z)$, donde $Z \in \mathbb{C}$; y una función $g(f, \vec{a})$ no lineal respecto al vector de parámetros de ajuste. Dicha función se define a partir del circuito eléctrico equivalente considerado. Se puede comprobar como el método CNLS se acopla perfectamente al problema del ajuste de un espectro de impedancias experimental a un circuito eléctrico equivalente.

El problema es que Labview[®] no dispone de un algoritmo CNLS. Aunque se podría programar, resulta más fácil emplear un algoritmo NLS (sí disponible en Labview[®]) con un acondicionamiento previo adecuado de los datos experimentales. En lugar de trabajar con la impedancia compleja directamente, se realiza un “splitting”. Dicha técnica consiste en duplicar cada uno de los puntos experimentales: se asigna al primero de los nuevos puntos la parte real de la impedancia; y se asigna la parte imaginaria al segundo de los nuevos puntos. Con esta transformación, la matriz espectral, \mathbf{S} , se convierte en la matriz espectral transformada, \mathbf{S}^* :

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} f_1 & Z'_1 & Z''_1 \\ f_2 & Z'_2 & Z''_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ f_{N_f} & Z'_{N_f} & Z''_{N_f} \end{pmatrix}_{N_f \times 3} \rightarrow \mathbf{S}^* = \begin{pmatrix} f_1 & Z'_1 \\ f_1 & Z''_1 \\ f_2 & Z'_2 \\ f_2 & Z''_2 \\ \vdots & \vdots \\ f_{N_f} & Z'_{N_f} \\ f_{N_f} & Z''_{N_f} \end{pmatrix}_{2N_f \times 2}$$

La transformación anterior se puede implementar muy fácilmente en Labview[®] mediante la rutina *Interleave*. Con esta transformación se pasa de una nube de puntos cuya variable dependiente es compleja, a una nube de puntos cuya variable dependiente es real, sin pérdida de información. De esta manera se ha convertido un problema CNLS en un problema NLS, que sí que se puede resolver directamente con las rutinas disponibles en Labview[®]. Evidentemente, la función de ajuste se debe implementar para que su salida sea compatible con el formato de la matriz espectral transformada. Para ello el VI del modelo del circuito equivalente debe devolver la impedancia calculada en formato intercalado.

En este trabajo, se decidió emplear el algoritmo de Levenberg-Marquardt (LMA) para realizar el ajuste NLS al que se reduce el ajuste de un espectro de impedancias a un circuito equivalente, al aplicar la transformación anterior. Este algoritmo tiene ventajas muy interesantes. En primer lugar, el LMA permite la asignación de pesos a los diferentes puntos; y como se explicó anteriormente, la ponderación es crítica en ajustes de espectros de impedancias. Además, el LMA permite estimar el error de las estimaciones de los diferentes parámetros del modelo. Esta información permite comprobar si alguno de los parámetros del modelo no es significativo para dicho modelo; además permite determinar un intervalo de confianza para cada uno de los parámetros del modelo. Finalmente, el LMA ya está implementado en Labview[®]: en las rutinas *Nonlinear Curve Fit* (sin restricciones sobre los parámetros) y *Constrained Nonlinear Curve Fit* (con restricciones sobre los parámetros). En este caso, se decidió emplear la rutina *Constrained Nonlinear Curve Fit* en el programa de ajuste de circuitos equivalentes, para así poder considerar restricciones para los diferentes parámetros de ajuste (v.g. resistencias positivas).

Algoritmo de Levenberg-Marquardt

El algoritmo de Levenberg-Marquardt (LMA, por sus siglas en inglés), también conocido como método de mínimos cuadrados amortiguado (DLS, por sus siglas en inglés), es un método numérico que se emplea para resolver problemas de mínimos cuadrados no lineales (CNS). El germen de este algoritmo fue publicado por primera vez en 1944 por el estadístico estadounidense Kenneth Levenberg. Posteriormente, en 1963, el estadístico Donald Marquardt, que trabajaba para la empresa DuPont, añadió el término de amortiguamiento al algoritmo propuesto por Levenberg. Dicha versión siendo la que actualmente se conoce como algoritmo de Levenberg-Marquardt. Hoy en día, este algoritmo es extensamente empleado para la resolución de problemas genéricos de ajuste a curvas no lineales.

El LMA es un método intermedio entre el método de Gauss-Newton y el método del gradiente. El LMA es más robusto que el método de Gauss-Newton, lo que implica que puede encontrar la solución incluso comenzando muy lejos del mínimo. Sin embargo, en contrapartida, su velocidad de convergencia es menor. Muchas veces se considera que el LMA es el resultado de aplicar una metodología de regiones de confianza al método de Gauss-Newton. Los métodos de optimización basados en regiones de confianza, conocidos también como métodos de paso restringido, se basan en considerar una región de confianza alrededor de un determinado punto en la que la función objetivo es aproximada por una función modelo, cuyo comportamiento cerca de dicho punto es similar al de la función objetivo. En el caso del LMA la función objetivo es aproximada por una función modelo de tipo cuadrática. Además, el LMA es un algoritmo iterativo. Por lo tanto, dicho algoritmo parte de una inicialización del vector de parámetros de ajuste; y comienza a iterar. En cada iteración, el algoritmo actualiza el vector de parámetros de ajuste:

$$\vec{a}_{n+1} = \vec{a}_n + \vec{\delta}_n$$

El término de corrección, $\vec{\delta}_n$, calculándose mediante la expresión:

$$[\mathbf{J}^T \cdot \mathbf{J} + \lambda \cdot \text{diag}(\mathbf{J}^T \cdot \mathbf{J})] \cdot \vec{\delta}_n = \mathbf{J}^T \cdot [\vec{y}_{\text{exp}} - \vec{f}(\vec{a}_n)]$$

Donde $\text{diag}(\mathbf{A})$ denota la matriz diagonal, cuyos elementos coinciden con los elementos de la diagonal de la matriz \mathbf{A} . Y \mathbf{J} es la matriz Jacobiana. En este caso $\mathbf{J} \in \mathcal{M}_{N_p \times m}$, y viene dada por la expresión:

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial [f(x_1, \vec{a})]}{\partial a_1} & \dots & \frac{\partial [f(x_1, \vec{a})]}{\partial a_m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial [f(x_{N_p}, \vec{a})]}{\partial a_1} & \dots & \frac{\partial [f(x_{N_p}, \vec{a})]}{\partial a_m} \end{pmatrix}$$

7.7.2.2 Cuantificación de la bondad de ajuste

Para poder comparar diferentes ajustes entre sí, o para poder decidir si un ajuste es lo suficientemente bueno para ser aceptado, se deben definir parámetros de cuantificación de la bondad de ajuste. El primer parámetro de bondad de ajuste que se puede considerar es la propia suma de errores cuadráticos del modelo. Como se indicó en el apartado 7.7.2.1, éste es el parámetro objetivo del LMA para la realización del ajuste. Pero evidentemente, una vez calculado el ajuste, se puede emplear el mismo parámetro para cuantificar la bondad del ajuste obtenido. En este trabajo, se consideró una versión de χ^2 un poco más general que la ecuación 7.21. Se consideró que se podía asignar un peso diferente a cada una de las componentes de un punto dado:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_f} \left[w_{\Re_i} \cdot (Z'_i - Z'_{CEE}(f_i))^2 + w_{\Im_i} \cdot (Z''_i - Z''_{CEE}(f_i))^2 \right] \quad (7.22)$$

Donde w_{\Re_i} y w_{\Im_i} corresponden con el peso asignado respectivamente a la parte real y la parte imaginaria del punto i . La generación de estos pesos se describirá de forma detallada en el apartado 7.7.2.3. Z'_i y Z''_i denotan los valores experimentales de la parte real y de la parte imaginaria del punto experimental i ; mientras que $Z'_{CEE}(f_i)$ y $Z''_{CEE}(f_i)$ representan los valores calculados para la parte real y la parte imaginaria para la frecuencia f_i , mediante el circuito equivalente ajustado. El ajuste es mejor cuanto menor sea el valor de χ^2 . El gran inconveniente de este parámetro es que se moverá en un rango de valores u otro en función del sistema estudiado. Por esta razón, este parámetro es poco comparable entre ajustes diferentes. Además, la interpretación de este parámetro no es trivial: ¿a partir de qué valor de χ^2 se puede considerar que un ajuste es aceptable? Finalmente, este parámetro presenta un tercer inconveniente: incorpora la información de los pesos de cada punto. Así por ejemplo, si un punto de bajo peso se desvía mucho, el parámetro χ^2 no se verá prácticamente afectado; y por el contrario, si un punto de alto peso se desvía poco, el parámetro χ^2 se verá muy afectado. Por este motivo, el parámetro χ^2 no cuantifica la bondad absoluta del ajuste (i.e. lo bien o mal que el modelo ajusta los datos experimentales, sin considerar los pesos).

Se requiere definir un parámetro que cuantifique la bondad absoluta del ajuste, que se encuentre siempre en el mismo rango (para poder comparar diferentes ajustes), y que permita definir un criterio claro de aceptación del ajuste. El parámetro que cumple todas estas características es el coeficiente de determinación, R^2 [91]. Dicho parámetro ya fue descrito en el capítulo 4. Este parámetro se define a partir de las sumas de cuadrados total, explicada y residual. En el caso del ajuste de un circuito equivalente a un espectro de impedancias, la suma de cuadrados total, SCT, y la suma de cuadrados residual, SCR, se definen como:

$$\text{SCT} = \sum_{i=1}^{N_f} \left[(Z'_i - \bar{Z}')^2 + (Z''_i - \bar{Z}'')^2 \right] \quad (7.23)$$

$$\text{SCR} = \sum_{i=1}^{N_f} \left[(Z'_i - Z'_{CEE}(f_i))^2 + (Z''_i - Z''_{CEE}(f_i))^2 \right] \quad (7.24)$$

Donde \bar{X} denota la media muestra de la variable X . Obsérvese que la definición de la suma de cuadrados residual coincide con la definición de χ^2 ; solo que en el caso de SCR, no se consideran los pesos de los diferentes puntos. Como se vio en el capítulo 4, el coeficiente de determinación se define como:

$$R^2 = \frac{\text{SCT} - \text{SCR}}{\text{SCT}} \cdot 100 \% \quad (7.25)$$

Este parámetro es un parámetro acotado: su valor siempre se encuentra en el intervalo $[0; 100]$. Un valor de R^2 de 0 % indica que el modelo no consigue explicar nada de la variabilidad de los datos experimentales (i.e. ajuste nulo); mientras que un valor de 100 % indica que el modelo consigue explicar la totalidad de la variabilidad de los datos experimentales (i.e. ajuste perfecto). Independientemente del sistema, los valores de R^2 se mueven siempre en el mismo rango; por lo que este parámetro es muy útil para la comparación de diferentes ajustes. Además, permite definir un criterio claro de aceptación del ajuste. Así por ejemplo, Bevington y Robinson establecen que ajustes con R^2 superiores a 99.99 % se pueden considerar excelentes; aunque se pueden aceptar ajustes con un R^2 de hasta 80.00 %. Por debajo de ese valor, hay que considerar buscar un modelo alternativo [91].

Por todas estas razones, en el presente trabajo, se decidió emplear el parámetro χ^2 únicamente para la realización de los ajustes (es el parámetro objetivo del LMA); pero la bondad de los ajustes se cuantificó mediante el parámetro R^2 . Dicho parámetro se empleó tanto para comparar ajustes entre ellos, como para determinar si un determinado ajuste era aceptable o no.

7.7.2.3 Metodología de generación de pesos

Como se vio en los apartados anteriores, una de las ventajas del LMA, que lo convierten en idóneo para el ajuste de espectros EIS mediante circuitos equivalentes, es que permite la ponderación de los diferentes puntos del espectro. En este trabajo, se consideró la posibilidad de emplear un factor de ponderación diferente para cada una de las componentes de cada punto experimental. El vector de pesos, $\vec{w} \in \mathbb{R}^{2N_f}$, se definió en este trabajo como:

$$\vec{w} = \begin{pmatrix} w_{\Re_1} \\ w_{\Im_1} \\ w_{\Re_2} \\ w_{\Im_2} \\ \vdots \\ w_{\Re_{N_f}} \\ w_{\Im_{N_f}} \end{pmatrix} \quad (7.26)$$

Donde w_{\Re_i} denota el peso asignado a la parte real de la impedancia del punto experimental i ; mientras que w_{\Im_i} representa el peso asignado a la componente imaginaria de dicho punto. Nótese que el vector de pesos así definido es consistente con la forma de la matriz espectral transformada, \mathbf{S}^* .

El pesado uniforme unitario es la opción más sencilla para la asignación de pesos. Según esta estrategia de pesado se asigna el mismo peso (peso unitario) a ambas componentes de todos los puntos experimentales: $w_{\Re_i} = w_{\Im_i} = 1 \quad \forall i \in \{1, 2, \dots, N_f\}$. En ese caso, el vector de pesos queda definido por:

$$\vec{w}_{\text{uni}} = \vec{1}_{2N_f} \quad (7.27)$$

Donde $\vec{1}_{2N_f}$ denota al vector unitario de \mathbb{R}^{2N_f} . Sin embargo, en los casos en los que los datos experimentales varían varios órdenes de magnitud (como suele ser común en espectros de impedancias), únicamente los datos más grandes contribuyen significativamente al ajuste si se emplea esta estrategia de pesado. Esto resulta en una estimación muy deficiente de los parámetros de ajuste; en particular de aquellos relacionados con la parte del espectro con valores menores [2]. En estos casos se requiere el empleo de una estrategia de generación de pesos más elaborada. La forma óptima de estimar los pesos es emplear un estimador de la incertidumbre de cada una de las componentes de cada punto experimental. Un buen estimador de dicha incertidumbre es la desviación típica de cada una de las componentes. En consecuencia, los pesos óptimos corresponden con:

$$w_{\Re_i} = \frac{1}{\sigma_{Z'_i}^2} \quad (7.28)$$

$$w_{\Im_i} = \frac{1}{\sigma_{Z''_i}^2} \quad (7.29)$$

Donde $\sigma_{Z'_i}$ y $\sigma_{Z''_i}$ denotan respectivamente la desviación típica poblacional de la componente real del punto i , y la de su componente imaginaria. Según esta metodología, se

asigna un mayor peso en el ajuste a aquellos datos experimentales con menor incertidumbre (i.e. menor desviación típica poblacional). Por el contrario, se asignan pesos muy pequeños a aquellos puntos con incertidumbres muy grandes (i.e. desviación típica poblacional grande). De esta manera se eliminan del ajuste (o prácticamente no se consideran) aquellos puntos que introducirían mucho ruido en el ajuste a causa de su incertidumbre. El problema de esta estrategia de pesado es que hay que determinar las desviaciones típicas poblacionales de ambas componentes de cada uno de los puntos experimentales. Un buen estimador de la desviación típica poblacional es la desviación típica muestral, siempre que la muestra sea lo suficientemente grande [92]. Por esta razón, el método más riguroso para determinar las incertidumbres poblacionales es la replicación: el espectro se debe replicar N_R veces (en general de 5 a 10 veces), y las desviaciones típicas poblacionales se estiman a partir de las desviaciones típicas muestrales, s :

$$\sigma_{Z'_i} \approx s_{Z'_i} = \sqrt{\frac{1}{N_R - 1} \cdot \sum_{k=1}^{N_R} (Z'_{i_k} - \bar{Z}'_i)^2} \quad (7.30)$$

$$\sigma_{Z''_i} \approx s_{Z''_i} = \sqrt{\frac{1}{N_R - 1} \cdot \sum_{k=1}^{N_R} (Z''_{i_k} - \bar{Z}''_i)^2} \quad (7.31)$$

A pesar de ser el método de asignación de pesos más eficiente y preciso, presenta un grave inconveniente: se requiere replicar el espectro un número significativo de veces, lo que lleva a un aumento sustancial del tiempo de toma de datos [2]. Esta estrategia de pesado es la que se emplea en el método del modelo de medida del grupo de Orazem, que se basa en la identificación de la estructura de errores [54]. Sin embargo, en general no se suele emplear esta estrategia de asignación de pesos; puesto que la obtención de un vector de pesos más adecuado no suele compensar el aumento del tiempo de toma de datos.

En muchos campos de la Ciencia, se cumple la hipótesis de que los errores relativos de las medidas son constantes [91]. Esto equivale a decir que el error absoluto (i.e. desviación típica) es proporcional a la magnitud del dato experimental (i.e. módulo de la impedancia compleja):

$$\sigma_{Z'_i} \approx \sigma_{Z''_i} \propto |Z_i| \quad (7.32)$$

El valor de la constante de proporcionalidad no afecta al ajuste, por lo que se suele tomar igual a la unidad [2]. Introduciendo la expresión anterior en las ecuaciones 7.28 y 7.29 se obtiene que:

$$w_{\Re_i} = w_{\Im_i} = \frac{1}{|Z_i|^2} \quad (7.33)$$

Esta técnica de pesado se conoce como pesado por el inverso del cuadrado del módulo, y es un método ampliamente empleado en la bibliografía para realizar ajustes de espectros EIS [49]. En este trabajo se decidió emplear esta estrategia de pesado, a pesar de no ser el método de ponderación óptimo, puesto que no requiere la replicación de espectros. De esta manera, en este trabajo, se empleó como vector de pesos el vector \vec{w}_{IPCM} :

$$\vec{w}_{\text{IPCM}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{|Z_1|^2} \\ \frac{1}{|Z_1|^2} \\ \frac{1}{|Z_2|^2} \\ \frac{1}{|Z_2|^2} \\ \vdots \\ \frac{1}{|Z_{N_f}|^2} \\ \frac{1}{|Z_{N_f}|^2} \end{pmatrix} \quad (7.34)$$

7.7.2.4 Obtención de la incertidumbre de los parámetros ajustados

La cuantificación de la incertidumbre de los parámetros ajustados del modelo es muy importante. Por una parte, se requiere conocer el error de cada uno de los parámetros para poder construir su intervalo de confianza. Por otra parte, el análisis de la incertidumbre en los parámetros de ajuste puede permitir la identificación de parámetros innecesarios en el modelo. Un buen estimador de la incertidumbre de los parámetros ajustados es el vector de desviaciones típicas de los parámetros del modelo. Se considera un modelo con m parámetros de ajuste, cuyo vector de parámetros de ajuste es \vec{a} . En este trabajo, el vector de desviaciones típicas de los parámetros del modelo, $\vec{\sigma}$, se definió como el vector que contiene la desviación típica de cada uno de los parámetros del modelo, en el mismo orden en el que aparecen en el vector \vec{a} . Por lo tanto, el vector $\vec{\sigma} \in \mathbb{R}^m$, se definió como:

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \vdots \\ \sigma_m \end{pmatrix} \quad (7.35)$$

Donde σ_i denota la incertidumbre (i.e. desviación típica) del parámetro i del modelo.

Una de las grandes ventajas del LMA es que permite la propagación de errores para estimar el error asociado a cada uno de los parámetros del modelo ajustado. El LMA calcula la matriz de covarianzas del vector de parámetros del modelo ajustado, Σ . Se trata de una matriz de entradas reales de dimensión $m \times m$, $\Sigma \in \mathcal{M}_{m \times m}(\mathbb{R})$. El elemento $\Sigma_{i,j}$ corresponde con la covarianza del elemento i del vector \vec{a} , y el elemento j de ese mismo vector. Dicha matriz corresponde con la generalización a varias variables del concepto de varianza de estadística unidimensional. La matriz tiene la forma siguiente:

$$\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & \sigma_{1,2} & \cdots & \sigma_{1,m} \\ \sigma_{2,1} & \sigma_2^2 & \cdots & \sigma_{2,m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{m,1} & \sigma_{m,2} & \cdots & \sigma_m^2 \end{pmatrix} \quad (7.36)$$

Donde $\sigma_{i,j}$ denota la covarianza del parámetro i y del parámetro j ; y σ_i^2 denota la varianza del parámetro i . Por las características de esta matriz, el vector de desviaciones típicas se puede obtener directamente a partir de las raíces cuadradas de los elementos de la diagonal principal de Σ :

$$\sigma_i = \sqrt{\Sigma_{i,i}} \quad \forall i \in \{1, 2, \dots, m\} \quad (7.37)$$

Como se indicó en el apartado 7.7.2.1, en este trabajo los ajustes se realizaron mediante el VI Constrained Nonlinear Curve Fit. Dicho VI genera una matriz de covarianzas como output. Dicha rutina de Labview[®], determina la matriz de covarianzas mediante la inversa de la matriz $\mathbf{J}^T \cdot \mathbf{J}$ [93]. Esa matriz de covarianzas corresponde con la matriz de covarianzas suponiendo que la desviación típica de cada uno de los puntos experimentales (i.e. desviación típica del ruido) es igual a la unidad [91]. Por esta razón, la matriz de covarianzas calculada por Labview[®] no corresponde directamente con la matriz de covarianzas necesaria para calcular el vector de incertidumbres. Para obtener la matriz de covarianzas a partir del resultado de Labview[®] hay que realizar un proceso de escalado: se debe multiplicar la salida del Labview[®] por la desviación típica asociada al ruido experimental [91]:

$$\sigma_i = \sigma_{\text{ruido}} \cdot \sqrt{\Sigma_{\text{Labview},i,i}} \quad \forall i \in \{1, 2, \dots, m\} \quad (7.38)$$

Donde Σ_{Labview} corresponde con la matriz de covarianzas devuelta por el VI de Labview[®]; y σ_{ruido} denota la desviación típica asociada al ruido en los puntos experimentales. De esta manera se consigue corregir el resultado de Labview[®] que supone que la desviación típica de los puntos experimentales es igual a la unidad; lo que no es cierto, puesto que siempre hay cierto ruido en los datos experimentales. Sin embargo, no se conoce la varianza del ruido experimental; y es difícil de obtener. Por ello, se debe buscar un método para estimar

este parámetro. Un estimador que se suele emplear para σ_{ruido} es el error cuadrático medio [93], MSE, que se define como:

$$\text{MSE} = \frac{\chi^2}{N_p} \quad (7.39)$$

Sin embargo, este estimador es un estimador sesgado, que sólo es aplicable a problemas con un número elevado de grados de libertad [91]. Un mejor estimador de la varianza del ruido es [91]:

$$\sigma_{\text{ruido}} \approx \frac{\chi^2}{n_{\text{gl}}} \quad (7.40)$$

Donde n_{gl} denota el número de grados de libertad: $n_{\text{gl}} = N_p - m$. Al introducir este estimador de la incertidumbre asociada al ruido experimental en la expresión 7.38, se obtiene la expresión que se empleó en este trabajo para estimar el vector de incertidumbres:

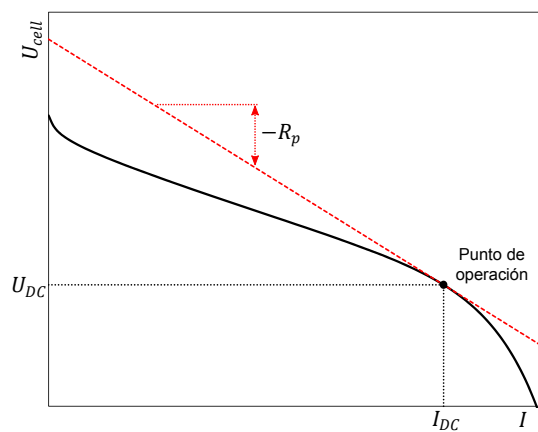
$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\chi^2}{N_p - m}} \cdot \sqrt{\Sigma_{\text{Labview}_{i,i}}} \quad \forall i \in \{1, 2, \dots, m\} \quad (7.41)$$

7.8 Resistencia de polarización

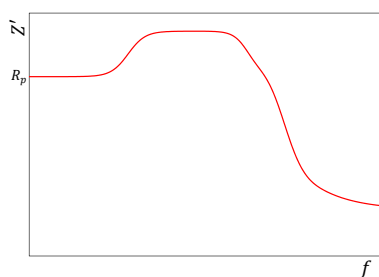
La resistencia de polarización, a veces denominada resistencia DC, se define como la resistencia del sistema en condiciones estacionarias [94]. Como se introdujo en el apartado 6.1, la curva de polarización corresponde con la representación del voltaje frente a la intensidad en condiciones estacionarias. Por la ley de Ohm, la resistencia de polarización corresponde con la pendiente (cambiada de signo, por el convenio de signos introducido en el apartado 5.5.1) de la curva de polarización. Puesto que, en general, la curva de polarización de una pila de combustible es no lineal, su resistencia de polarización será función del punto de operación. Matemáticamente, la resistencia de polarización en un punto de operación dado, $R_p(I_{DC})$, se define como:

$$R_p(I_{DC}) = - \left. \frac{dU}{dI} \right|_{I_{DC}} \quad (7.42)$$

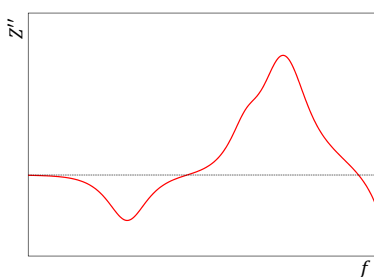
Puesto que las curvas de polarización de pilas de combustible son curvas decrecientes con la corriente; la resistencia de polarización definida mediante la expresión anterior, tiene un valor positivo. La figura 7.13a muestra la interpretación geométrica del concepto de resistencia de polarización.



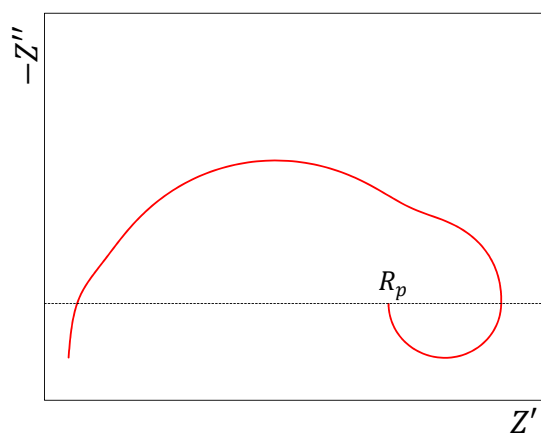
(a) Curva de polarización



(b) Diagrama de componente real



(c) Diagrama de componente imaginaria



(d) Diagrama de Nyquist

Figura 7.13: Resistencia de polarización

Conceptualmente, una perturbación sinusoidal de frecuencia muy pequeña ($f \rightarrow 0$) corresponde con la situación DC [95]. En sistemas que pueden alcanzar estados estacionarios reales (i.e. sistemas para los que tiene sentido hablar de curva de polarización), a frecuencias bajas la impedancia tiende a la resistencia de polarización (i.e. reactancia nula) [1]. En estos sistemas se cumple que:

$$\lim_{f \rightarrow 0} Z' = R_p \quad (7.43)$$

$$\lim_{f \rightarrow 0} Z'' = 0 \quad (7.44)$$

En este tipo de sistemas, la componente real de la impedancia tiende a la resistencia de polarización; mientras que la componente imaginaria tiende a 0. Por este motivo, ambos diagramas de componentes de este tipo de sistemas presentan una asíntota horizontal para $f \rightarrow 0$: en el diagrama de la componente real, la asíntota es $Z' = R_p$; mientras que en el diagrama de la componente imaginaria, la asíntota es $Z'' = 0$. Estas asíntotas se pueden observar en las figuras 7.13b y 7.13c. En el diagrama de Nyquist, el espectro tiende al eje real para $f \rightarrow 0$. La abscisa del punto límite para bajas frecuencias corresponde con la resistencia de polarización. Por este motivo, en ocasiones se conoce a la resistencia de polarización como resistencia de corte para bajas frecuencias; aunque dicha denominación es incorrecta, puesto que al tratarse de un límite no se produce dicho corte. La interpretación geométrica de la resistencia de polarización en el diagrama de Nyquist se puede ver en la figura 7.13d.

Debe notarse que lo expuesto anteriormente no es válido para sistemas en los que no existan estados estacionarios propiamente dichos (v.g. supercondensadores). En este tipo de sistemas, no tiene sentido hablar de curva de polarización; y por lo tanto, el concepto de resistencia de polarización no se puede aplicar a ellos. Así por ejemplo, en el caso del elemento Warburg:

$$\lim_{f \rightarrow 0} Z'_W = \lim_{f \rightarrow 0} \frac{\sqrt{2}}{2 \cdot W \cdot \sqrt{2\pi \cdot f}} = +\infty \quad (7.45)$$

$$\lim_{f \rightarrow 0} Z''_W = \lim_{f \rightarrow 0} -\frac{\sqrt{2}}{2 \cdot W \cdot \sqrt{2\pi \cdot f}} = -\infty \quad (7.46)$$

Esto se debe a que no se puede hablar de estado estacionario real en el caso de un elemento Warburg aislado; por lo que el concepto de resistencia de polarización no es aplicable a dicho elemento.

Chandesris y sus colaboradores demostraron, teóricamente y experimentalmente, que en el caso de pilas de combustible operando con caudales constantes de gases (que como se describió en el apartado 3.8, es el modo de trabajo empleado en esta Tesis) la pendiente de la curva de polarización coincide con el límite para bajas frecuencias de la parte real

de la impedancia [96]. Por lo tanto, en el caso de la monocelda estudiada en este trabajo, se consideró que se cumplía que:

$$R_p(I_{DC}) = - \left. \frac{dU}{dI} \right|_{I_{DC}} = \lim_{f \rightarrow 0} Z' \Big|_{I_{DC}} \quad (7.47)$$

La expresión anterior define la relación existente entre la curva de polarización de la monocelda y sus espectros EIS. En este trabajo, se decidió emplear la información contenida en las curvas de polarización experimentales para reducir el número de grados de libertad de los ajustes de los espectros EIS. Como se verá en el capítulo 12, gracias al límite anterior, la resistencia de polarización se puede relacionar con los diferentes parámetros de un modelo de impedancias. De esta manera, si se determina la resistencia de polarización a partir de la curva de polarización experimental, se puede conseguir una relación entre los diferentes parámetros de ajuste del modelo; reduciendo en uno el número de grados de libertad del ajuste. Por este motivo es importante determinar la resistencia de polarización con una precisión aceptable, a partir de la curva de polarización experimental.

Como se explicará en detalle en el capítulo 14, en este trabajo, las curvas de polarización experimentales se obtuvieron mediante barridos galvanodinámicos lineales. En consecuencia, las curvas de polarización experimentales corresponderán con nubes de N_p puntos discretos, de la forma $(I_i; U_i)$. La figura 7.14a muestra un ejemplo de curva de polarización experimental obtenida en este trabajo. Al tratarse de un conjunto discreto de puntos, y no disponerse de una función analítica, hay que recurrir a la diferenciación numérica para poder estimar la pendiente de la curva de polarización experimental (i.e. resistencia de polarización) para cada una de las intensidades de corriente. Los barridos galvanodinámicos se realizaron con un paso constante, por lo que las nubes de puntos obtenidas están uniformemente espaciadas. El esquema de diferencias finitas es idóneo para mallas uniformemente espaciadas [97]. Por este motivo, en este caso, se decidió emplear dicho esquema. En el esquema mencionado anteriormente, existen dos tipos de aproximaciones numéricas de la derivada: la aproximación mediante diferencias hacia atrás (backward difference) y la aproximación mediante diferencias hacia adelante (forward difference) [98]. Por una parte, la diferencia hacia atrás se define como [99]:

$$\Delta_i^- = \frac{U_i - U_{i-1}}{I_i - I_{i-1}} \quad \forall i \in \{2, 3, \dots, N_p\} \quad (7.48)$$

Y por otro lado, la diferencia hacia adelante se define como [99]:

$$\Delta_i^+ = \frac{U_{i+1} - U_i}{I_{i+1} - I_i} \quad \forall i \in \{1, 2, \dots, N_p - 1\} \quad (7.49)$$

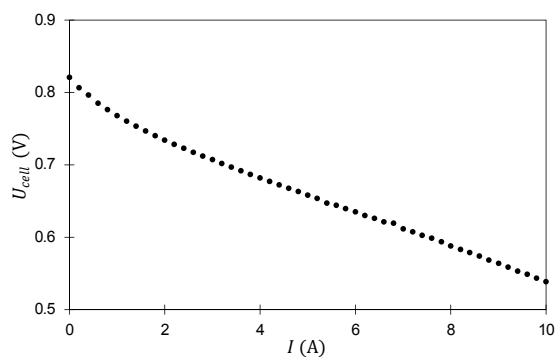
Para minimizar el error numérico de la aproximación de la derivada mediante este método, se suele tomar la media aritmética de ambas aproximaciones (i.e. aproximación

mediante diferencias centrales) [100]. Evidentemente, esto sólo puede hacerse para $i \in \{2, 3, \dots, N_p - 1\}$, puesto que para los puntos extremos sólo se puede calcular una de las dos aproximaciones. Por lo tanto, en este trabajo, se empleó la siguiente expresión para estimar la pendiente de la curva de polarización experimental para cada una de las corrientes:

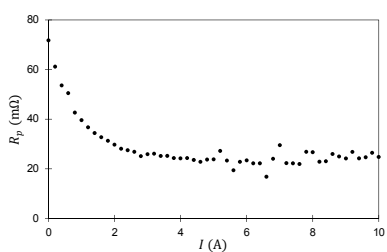
$$\left. \frac{dU}{dI} \right|_{I_i} \approx \begin{cases} \Delta_1^+ & \text{si } i = 1 \\ \frac{\Delta_i^- + \Delta_i^+}{2} & \forall i \in \{2, 3, \dots, N_p - 1\} \\ \Delta_{N_p-1}^- & \text{si } i = N_p - 1 \end{cases} \quad (7.50)$$

La figura 7.14b muestra la resistencia de polarización para cada una de las corrientes, obtenida al aplicar la expresión anterior a la curva de polarización de la figura 7.14a. El problema de este método es que la derivación numérica amplifica el ruido [101]. Así por ejemplo, a pesar de que la curva de polarización de la figura 7.14a no muestra un nivel de ruido significativo, la resistencia de polarización de la figura 7.14b sí lo hace. De emplear estos valores de resistencia de polarización para el ajuste de espectros EIS, se corre el riesgo de introducir ruido adicional en el ajuste. Esto compensaría negativamente los beneficios logrados con la reducción del número de grados de libertad al introducir la resistencia de polarización en el ajuste. Por este motivo, se decidió emplear un método de suavizado para eliminar el ruido generado por la diferenciación numérica. En este caso, se seleccionó como método de suavizado un filtro de Savitzky-Golay.

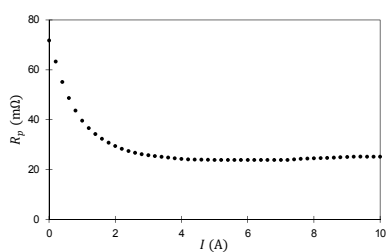
En este trabajo, se decidió emplear la rutina de Matlab® `sgolayfilt` para implementar el filtro de Savitzky-Golay. Dicha rutina tiene 3 inputs: el vector a suavizar, el orden del polinomio de ajuste (k_{SG}), y el tamaño de la ventana (m_{SG}). Se debe cumplir que $k_{SG} < m_{SG}$, y m_{SG} debe ser impar. La rutina `sgolayfilt` sólo suaviza los puntos del vector de datos, cuyo índice i cumple que $0.5(m_{SG} + 1) \leq i \leq N_p - 0.5(m_{SG} - 1)$. En este trabajo, para poder suavizar un mayor número de puntos, se consideró una máscara para el filtro de Savitzky-Golay: se consideró un filtro de Savitzky-Golay de parámetros diferentes para cada uno de los puntos del vector de datos originales. La tabla 7.4 muestra la máscara considerada en este trabajo; tanto para el caso general (tabla 7.4a), como para el caso particular de $N_p = 40$, $m_{SG} = 15$, $k_{SG} = 5$ (tabla 7.4b). En dicha máscara, tanto el primer punto como el último punto no se suavizan. A partir del segundo punto, se incrementan cada uno de los dos parámetros del filtro; hasta llegar al punto de índice $0.5(m_{SG} + 1)$, en el que se aplica el filtro de parámetros nominales (k_{SG} y m_{SG}). Dicho filtro de parámetros nominales se aplica hasta el punto de índice $N_p - 0.5(m_{SG} - 1)$. A partir de dicho punto, se disminuyen los parámetros del filtro; hasta llegar al último punto, al que no se le aplica filtrado alguno.



(a) Curva de polarización



(b) Sin filtrado



(c) Con filtrado

Figura 7.14: Determinación de la resistencia de polarización

Filtro de Savitzky-Golay

El filtro de Savitzky-Golay es un método de suavizado de datos. Se trata de un filtro digital cuyo objetivo es aumentar la relación señal ruido de un conjunto de puntos sin distorsionar su forma. El método fue introducido por Abraham Savitzky y Marcel Golay en su artículo “Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures” *Analytical Chemistry* 36 (1964) 1627–1639. Dicho artículo es uno de los artículos más citados de la revista *Analytical Chemistry*, y se encuentra entre los 10 trabajos más relevantes publicados en dicha revista. Muchos incluso afirman que el trabajo de Savitzky y Golay marcó el inicio de la instrumentación analítica computacional.

El método se basa en aplicar una aproximación local polinómica: se realiza un ajuste polinómico por mínimos cuadrados considerando un subconjunto de datos alrededor del punto a suavizar. El punto suavizado corresponde con la evaluación del polinomio ajustado en el punto a suavizar. Se puede demostrar que el proceso de ajustar un polinomio a un subconjunto de datos, y evaluar el polinomio obtenido en el punto central, es equivalente a una convolución discreta.

Se considera una nube de n puntos $(x_j; y_j)$ con $j \in \{1, 2, \dots, n\}$; un polinomio de grado k ; y una ventana de tamaño m , con m impar. Cuando los puntos de la nube están uniformemente espaciados, el problema de mínimos cuadrados se puede resolver de forma analítica obteniéndose un conjunto único de coeficientes de convolución que se pueden aplicar a los diferentes subconjuntos de datos. En ese caso, el vector suavizado, \vec{s} , se puede calcular como:

$$s_j = (\mathbf{C} \cdot \vec{y})_j = \sum_{i=-0.5(m-1)}^{0.5(m-1)} C_{j,i} \cdot y_{i+j} \quad \forall \frac{m+1}{2} \leq j \leq n - \frac{m-1}{2}$$

La matriz \mathbf{C} siendo la matriz de coeficientes de convolución. El valor de estos coeficientes aparecen tabulados para diferentes m y k , en el trabajo original de Savitzky y Golay. Las tablas originales incluían algunos errores, que han sido corregidos en trabajos posteriores como el de Steinier, Termonia y Deltour: “Smoothing and differentiation of data by simplified least square procedure” *Analytical Chemistry* 44 (1972) 1906-1909. Analíticamente, la matriz de coeficientes de convolución se puede calcular a partir de la matriz \mathbf{Z} :

$$\mathbf{C} = (\mathbf{Z}^T \cdot \mathbf{Z})^{-1} \cdot \mathbf{Z}^T$$

La matriz \mathbf{Z} se define a partir de la variable cambio de variable $z_i \quad \forall i \in \{1, 2, \dots, m\}$ que toma los valores $\left\{ \frac{1-m}{2}, \dots, 0, \dots, \frac{m-1}{2} \right\}$. La matriz \mathbf{Z} se define como:

$$Z_{i,j} = z_i^{j-1} \quad \forall j \in \{1, 2, \dots, k+1\} \quad \forall i \in \{1, 2, \dots, m\}$$



Abraham Savitzky (1919-1999)



Químico analítico estadounidense, nacido en 1919 en New York. En 1941, se graduó en química en la State University of New York (SUNY). Durante la Segunda Guerra Mundial, sirvió en las Fuerzas Aéreas de los EEUU. Tras la guerra, en 1947, obtuvo una maestría en química física por la Universidad de Columbia; y dos años más tarde, obtuvo su doctorado en esa misma universidad. Ese mismo año fue contratado en la Universidad de Columbia como investigador asociado. Durante su estancia en Columbia, co-inventó el espectrofotómetro de Savitzky-Halford, que

posteriormente fue comercializado por la empresa Perkin-Elmer como Modelo 13. En 1950, fue contratado por la empresa Perkin-Elmer como personal científico del departamento de diseño y desarrollo de nuevos instrumentos infrarrojos. Ascendió rápidamente por el escalafón de la empresa: en 1956 fue nombrado coordinador de productos del departamento de instrumentación de Perkin-Elmer; y con los años, fue ganándose un reconocimiento mayor en el seno de la empresa. La mayor parte de su investigación en Perkin-Elmer se centró en la química analítica asistida por ordenador, la reducción de datos, la espectroscopia infrarroja, los sistemas de tiempo compartido, y la representación de datos mediante ordenadores. En 1985, tras 35 años en la empresa, los últimos 10 como investigador principal, se retiró de Perkin-Elmer. Tras su jubilación, Savitzky fue nombrado presidente de Silvermine Resources, una empresa dedicada al desarrollo de sistemas informáticos basados en microprocesadores para instrumentación analítica y gestión de información bibliográfica.

Savitzky se especializó en la informatización de la instrumentación analítica, en particular para el procesamiento digital de espectros infrarrojos. Obtuvo 7 patentes en dicho campo. Además, durante su carrera escribió un gran número de artículos. Entre ellos se encuentra el artículo que escribió junto a Marcel Golay en 1964, donde describieron lo que hoy en día se conoce como filtro digital de Savitzky-Golay. Dicho artículo siendo uno de los más citados en su campo, a día de hoy. En 1996, como reconocimiento por sus numerosos y relevantes logros en los campos de la química analítica y la informática, fue nombrado miembro honorario de la Society for Applied Spectroscopy. Asimismo, Savitzky era miembro de la American Chemical Society, la American Physics Society, y la Optical Society of America, entre otras muchas organizaciones. Finalmente, en 1999, falleció en la ciudad de Naples, en Florida.



Marcel Golay (1902-1989)



Ingeniero eléctrico y físico suizo, nacido en 1902 en Neuchâtel, una ciudad suiza en las orillas del lago homónimo. En 1924, obtuvo el título de ingeniero eléctrico en el Swiss Federal Institute of Technology (ETH, por sus siglas en alemán) de Zürich. Tras graduarse, Golay fue contratado en los laboratorios Bell. Cuatro años más tarde, comenzó sus estudios de doctorado en física en la Universidad de Chicago. En 1931, obtuvo el título de doctor por su tesis sobre física atómica. Tras doctorarse, se alistó en el ejército de los EEUU. Fue destinado a los U.S. Signal Corps en Fort

Monmouth, New Jersey, donde se dedicó al desarrollo de nuevos sistemas de radar. Permaneció en Fort Monmouth casi 25 años, en los que se convirtió en el investigador jefe de la división de materiales. Durante la Segunda Guerra Mundial, viajó a Suiza para llevar a EEUU a físicos alemanes que huían del nazismo. En su estancia en Fort Monmouth, desarrolló lo que hoy se conoce como detector de infrarrojos de Golay. Inicialmente, este dispositivo se empleó para la detección de aeronaves; pero más tarde, se empleó como detector en espectroscopia de infrarrojos. En 1955, su oposición a la Guerra de Vietnam le hizo dejar el ejército, y convertirse en consultor externo de la compañía Perkin-Elmer, a la que se unió en 1963 como investigador senior. Permaneció en la empresa hasta su muerte en 1989.

Golay trabajó en una gran cantidad de problemas. Los campos en los que realizó avances relevantes fueron el de la teoría de la información, la cromatografía de gases y la espectroscopia óptica. Golay fue un inventor prolífico, que participó en la concepción de más de 50 patentes. Por una parte, entre sus muchas contribuciones a la teoría de la información se encuentran los hoy conocidos como códigos de Golay, un tipo de código de corrección de errores empleado hoy en día en comunicaciones digitales; y las secuencias complementarias, que todavía se emplean en los sistemas de navegación Loran C, y en varios protocolos de comunicación 3G y WiFi. Por otra parte, en cromatografía de gases, sentó las bases teóricas de la cromatografía de gases de columna capilar. Finalmente, su trabajo junto a Abraham Savitzky sobre el método de filtrado digital, hoy conocido como filtro de Savitzky-Golay, se ha convertido en uno de los trabajos más citados en química analítica. Fue nominado dos veces al Premio Nobel, en 1982 y en 1985, pero no lo consiguió ninguna de las dos veces. Muchos consideran que no lo ganó a causa de sus opiniones políticas sobre la Guerra de Vietnam.

Tabla 7.4: Máscara empleada para el filtro de Savitzky-Golay

(a) Caso general			(b) Caso particular		
Punto	k	m	$N_p = 40, m_{SG} = 15, k_{SG} = 5$		
Punto	k	m	Punto	k	m
1	0	1	1	0	1
2	1	3	2	1	3
\vdots	\vdots	\vdots	3	2	5
k_{SG}	$k_{SG} - 1$	$2k_{SG} - 1$	4	3	7
$k_{SG} + 1$	k_{SG}	$2k_{SG} + 1$	5	4	9
\vdots	\vdots	\vdots	6	5	11
$0.5(m_{SG} - 1)$	k_{SG}	$m_{SG} - 2$	7	5	13
$0.5(m_{SG} + 1)$	k_{SG}	m_{SG}	8	5	15
$0.5(m_{SG} + 3)$	k_{SG}	m_{SG}	9	5	15
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$N_p - 0.5(m_{SG} + 1)$	k_{SG}	m_{SG}	32	5	15
$N_p - 0.5(m_{SG} - 1)$	k_{SG}	m_{SG}	33	5	15
$N_p - 0.5(m_{SG} - 3)$	k_{SG}	$m_{SG} - 2$	34	5	13
\vdots	\vdots	\vdots	35	5	11
$N_p - k_{SG}$	k_{SG}	$2k_{SG} + 1$	36	4	9
$N_p - k_{SG} + 1$	$k_{SG} - 1$	$2k_{SG} - 1$	37	3	7
$N_p - k_{SG} + 2$	$k_{SG} - 2$	$2k_{SG} - 3$	38	2	5
\vdots	\vdots	\vdots	39	1	3
$N_p - 2$	2	5	40	0	1
$N_p - 1$	1	3			
N_p	0	1			

El filtro de Savitzky-Golay con máscara descrito anteriormente se implementó en un programa de Matlab[®], basado en la rutina `sgolayfilt`. Además de la máscara, el programa implementado también dispone de una función de filtrado múltiple: el programa realiza N_{SG} filtrados sucesivos de los datos. Dicho programa toma 4 inputs: el vector de datos originales, los valores nominales de los parámetros del filtro (k_{SG} y m_{SG}), y el número de iteraciones de filtrado (N_{SG}); y devuelve un output único: el vector de datos suavizados.

La figura 7.14c muestra el resultado de aplicar el programa de filtrado a la resistencia de polarización (figura 7.14b). Se empleó un filtro de polinomio cúbico ($k_{SG} = 3$), de tamaño de ventana $m_{SG} = 9$, y con un número de iteraciones $N_{SG} = 5$. Al comparar la figura 7.14b con la figura 7.14c se puede observar como el filtro implementado es capaz de eliminar el ruido generado por la diferenciación numérica en el cálculo de la resistencia de polarización. Por este motivo, en este trabajo, las resistencias de polarización para las diferentes corrientes de operación se determinaron a partir de la diferenciación numérica de la curva de polarización experimental, y del posterior suavizado de la curva de resistencias de polarización, mediante el programa de filtrado descrito en este apartado.

7.9 Figuras de Lissajous

7.9.1 Introducción histórica

Las figuras de Lissajous, también conocidas como curvas de Lissajous o curvas de Bowditch, son una familia de curvas estudiada inicialmente por Nathaniel Bowditch, en 1815; y posteriormente, por Jules Antoine Lissajous, en 1857.

En 1815, Nathaniel Bowditch publicó un estudio sobre las figuras de Lissajous creadas por el movimiento de un péndulo fijado en dos puntos, conocido como péndulo de Bowditch. La figura 7.15 muestra dicho péndulo. Este péndulo tiene dos modos de oscilación distintos: en el plano ortogonal al plano formado por los dos cables; y en el plano formado por los dos cables. En ambos casos, el movimiento es un movimiento oscilatorio simple (i.e. péndulo simple); pero la longitud efectiva, y por lo tanto la frecuencia del movimiento, varía de un modo a otro [102].

Por su parte, en 1855, Jules Antoine Lissajous estaba especialmente interesado en el movimiento ondulatorio. Para estudiarlo desarrolló lo que hoy se conoce como aparato de Lissajous. Dicho aparato, representado en la figura 7.16, consta de dos espejos en direcciones ortogonales, cada uno fijado a un diapasón. Se hace reflejar un rayo de luz en ambos espejos, para luego proyectarlo sobre una pantalla negra. En 1857, Lissajous publicó un estudio en el que presentó las figuras que había obtenido en función de la frecuencia y el desfase de la vibración de cada uno de los diapasones [103]. Dicha familia de figuras son las que se conocen actualmente como figuras de Lissajous.



Figura 7.15: Péndulo de Bowditch

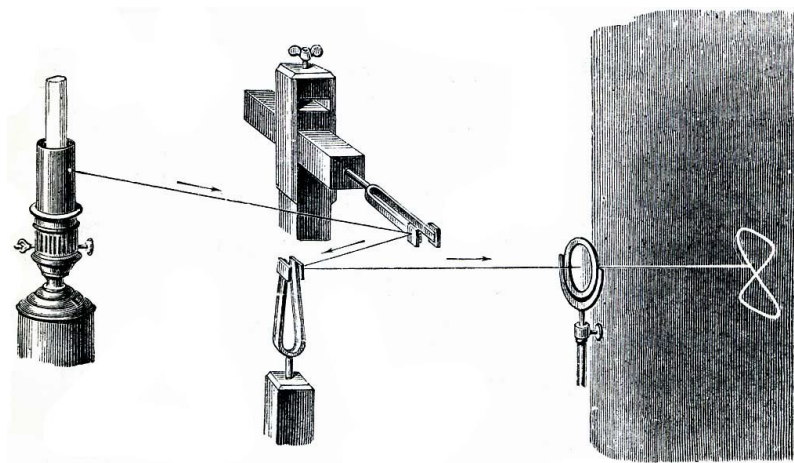


Figura 7.16: Aparato de Lissajous



Nathaniel Bowditch (1773-1838)



Matemático y capitán de navío estadounidense, nacido en 1773 en Salem, Massachusetts; en una familia muy humilde. Tuvo que dejar la escuela a los 10 años, para ayudar a su padre en la tonelería. A los 12 años, entró como aprendiz de contable en un cerero de buques. En 1786, comenzó a estudiar álgebra y cálculo por su cuenta; y en 1790, aprendió latín y francés de forma autodidacta. A los 18 años, comenzó a traducir algunas de las obras científicas más importantes de la época. Así por ejemplo, tradujo la obra “*Mécanique céleste*” de Pierre-Simon de Laplace. Esta traducción fue fundamental para el desarrollo de la astronomía en Estados Unidos.

Entre 1795 y 1803, Bowditch participó en cinco largos viajes marítimos; el último como capitán de un barco con destino a Sumatra. Durante estos viajes continuó con sus estudios autodidactas en matemáticas, astronomía y física. Al retirarse del mar en 1804, Bowditch entró en el mundo de los negocios: se convirtió en el primer actuario de seguros en Estados Unidos, como presidente de la compañía Essex Fire and Marine Insurance. Bajo su dirección, la empresa prosperó a pesar de las condiciones políticas adversas y la guerra de 1812. En 1815, tras numerosas contribuciones científicas en astronomía, matemáticas y física, obtuvo una posición preponderante. En 1799, fue nombrado miembro de la American Academy of Arts and Sciences; y en 1809, miembro de la American Philosophical Society. Asimismo, recibió ofertas de cátedras en universidades tan prestigiosas como Harvard, pero las rechazó todas. En 1819, su reputación internacional había crecido tanto, que fue nombrado miembro de las Royal Societies de Edimburgo y Londres; y de la Royal Irish Academy. En 1823, Bowditch dejó la empresa Essex Fire and Marine Insurance, y se convirtió en actuario en la compañía Massachusetts Hospital Life Insurance Company, en Boston, donde trabajó como gestor de inversiones de personas adineradas. Permaneció en este puesto hasta su muerte en 1838, a causa de un cáncer de estómago.

Algunos de sus trabajos más notables fueron el estudio de una explosión de meteorito, el estudio sobre las órbitas de los cometas y un estudio sobre las figuras de Lissajous creadas por el movimiento de un péndulo suspendido por dos puntos. Su obra más importante siendo su libro “*The American Practical Navigator*”, publicado en 1802. Se trata de un valioso manual sobre oceanografía y meteorología, que contiene una gran cantidad de tablas. En 1866, el United States Hydrographic Office compró los derechos del libro; y desde entonces ha seguido publicándolo en continuo hasta el día de hoy. Además, publicó cartas navales de varios puertos, entre ellos el de Salem. El barco de investigación oceanográfica, USNS Bowditch; y el catamarán de alta velocidad entre Boston y Salem, Nathaniel Bowditch; llevan ese nombre en su honor. Al igual que el cráter lunar Bowditch, situado en el lado oculto de la Luna.



Jules Antoine Lissajous (1822-1880)



Físico francés, nacido en Versailles en 1822. En 1841, ingresó en l'École Normale Supérieure de Paris. En 1847, obtuvo una plaza de profesor de matemáticas en el Lycée Saint-Louis de París, puesto que ocupó hasta 1874. En 1850, obtuvo su doctorado en matemáticas gracias a su tesis sobre las vibraciones en barras metálicas. En dicha tesis determinó las posiciones nodales de las vibraciones mediante el procedimiento Chladni del patrón de arena. En 1874, Lissajous abandonó el Lycée Saint-Louis, para ocupar el cargo de rector de la Academia de Chambéry. El año

siguiente, fue nombrado rector de la Academia de Besançon.

Como otros muchos físicos de su época, Lissajous estaba muy interesado en desarrollar un método para poder visualizar vibraciones. En un primer momento, estudió las ondas producidas por un diapasón en contacto con el agua, estudiando las ondas que generaba sobre el agua. En 1850, publicó sus resultados en su trabajo "Sur la position des noeuds dans les lames qui vibrent transversalement". Posteriormente, en 1855, desarrolló el hoy conocido como aparato de Lissajous. Dicho aparato era un sistema óptico capaz de combinar vibraciones de dos fuentes diferentes, al reflejar un rayo de luz gracias a un espejo fijado a dos fuentes vibratorias. A causa de la persistencia de la imagen en el ojo humano, con dicho aparato se podían obtener las hoy conocidas como figuras de Lissajous. Con anterioridad, Jean-Marie Duhamel había tratado de obtener este tipo de oscilaciones mediante conexiones mecánicas entre dos fuentes de vibración. Sin embargo, los resultados obtenidos no fueron satisfactorios. Gracias a su aparato óptico, Lissajous consiguió evitar el problema de la conexión mecánica. Lissajous publicó dos trabajos en los que describía sus experimentos con el aparato óptico: "Sur un cas particulier de stéréoscopie fourni par l'étude optique des mouvements vibratoires" (1856); y su trabajo principal, "Mémoire sur l'étude optique des mouvements vibratoires" (1857). El trabajo de Lissajous fue alabado por sus contemporáneos; y en 1873, fue galardonado con el Premio Lacaze, por su observación óptica de la vibración y, en particular, por sus bellos experimentos. En 1867, los experimentos de Lissajous fueron exhibidos en la Exposición Universal de París. Rápidamente, las figuras de Lissajous se convirtieron en un tema habitual de los libros de física. Así por ejemplo, Lord Rayleigh discutió las figuras de Lissajous en su tratado clásico sobre acústica; y Hermann von Helmholtz empleó el aparato de Lissajous para su estudio sobre vibraciones. Hoy en día, las figuras generadas por la superposición de dos movimientos oscilatorios se denominan figuras de Lissajous, en su honor.

Las figuras de Lissajous describen el movimiento armónico compuesto, como por ejemplo el movimiento del péndulo de Bowditch o el del aparato de Lissajous. Antiguamente, la obtención de estas figuras se conseguía gracias a medios mecánicos (v.g. armonógrafos). Pero desde el desarrollo de la electrónica moderna, se pueden obtener también mediante el empleo de un osciloscopio alimentado con dos señales sinusoidales.

A pesar de tener alguna aplicación mecánica, como por ejemplo, su uso en la década de 1900 en el mecanismo de las lámparas de haz oscilatorio de los ferrocarriles; en la actualidad, sus principales campos de aplicación son el de la electrónica y el sonido. En el campo del diseño, este tipo de figuras se ha empleado en el diseño de logos, como por ejemplo, el logo del laboratorio Lincoln del MIT (figura 7.17a), el de la Corporación Australiana de Radiodifusión (figura 7.17b), o el de la Universidad Japonesa de Electrocomunicaciones (figura 7.17c).

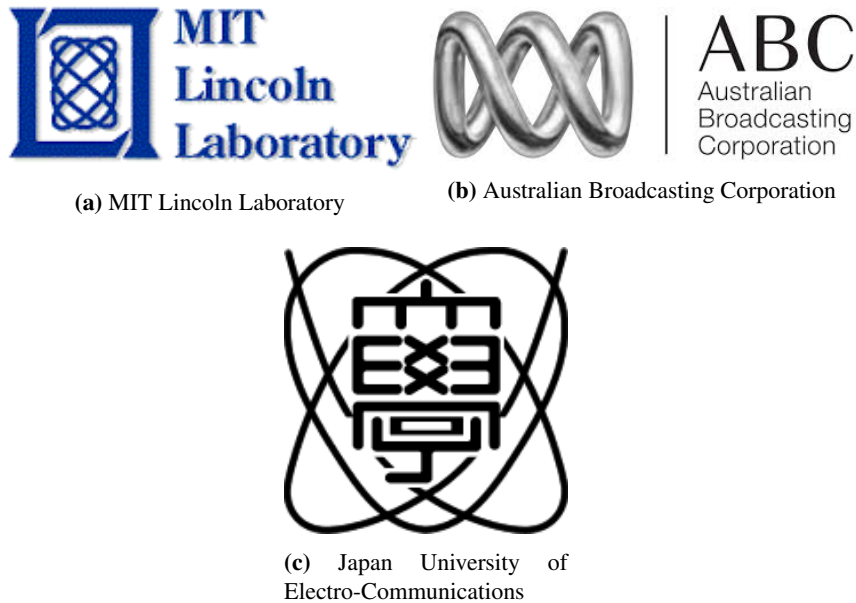


Figura 7.17: Logos que contienen figuras de Lissajous

7.9.2 Base matemática

7.9.2.1 Caso general

De un punto de vista matemático, las figuras de Lissajous corresponden con la gráfica asociada al siguiente sistema de ecuaciones paramétricas:

$$\begin{cases} x(t) = A_x \cdot \sin(\omega_x \cdot t) \\ y(t) = A_y \cdot \sin(\omega_y \cdot t + \varphi) \end{cases} \quad (7.51)$$

Donde $x(t)$ e $y(t)$ denotan funciones sinusoidales dependientes de un parámetro t . A_x y A_y representan la amplitud de cada una de las funciones; φ corresponde con el desfase entre ambas funciones; y finalmente, $\omega_x = 2\pi \cdot f_x$ y $\omega_y = 2\pi \cdot f_y$ denotan las frecuencias angulares de dichas funciones. Este tipo de sistemas de ecuaciones paramétricas aparece en sistemas mecánicos en movimiento armónico compuesto (como los descritos en el apartado anterior), en los que el movimiento puede definirse como la composición de dos movimientos ondulatorios simples ($x(t)$ e $y(t)$). También aparece al alimentar dos señales eléctricas sinusoidales a un osciloscopio.

La forma de la figura depende del ratio de frecuencias (ω_y/ω_x), del ratio de amplitudes (A_y/A_x), y del desfase (φ); mientras que el tamaño de la figura depende de las amplitudes propiamente dichas (A_x y A_y). Así por ejemplo, la figura obtenida para $\omega_y = \omega_x$ es una elipse. Los casos particulares del caso anterior son la recta ($\varphi = 0$ rad), y el círculo ($A_y = A_x$ y $\varphi = \pi/2$ rad). La figura 7.18 muestra algunas de las figuras de Lissajous más representativas, para el caso $A_y = A_x = 1$.

El ratio de frecuencias determina el número de lóbulos de la figura; mientras que el ratio de amplitudes determina la relación entre la altura y la anchura de la figura. Se puede considerar que la figura se obtiene mediante la proyección de una figura generatriz tridimensional sobre un plano. El ángulo de desfase corresponde con el ángulo de rotación aparente de la figura generatriz antes de la proyección [104]. Así por ejemplo, las figuras para $\omega_y = \omega_x$ se forman por proyección de una figura generatriz circular girada un determinado ángulo de desfase respecto al plano de proyección. Por una parte, en el caso de un desfase nulo o de π rad, la proyección corresponde con una línea recta (figura generatriz ortogonal al plano de proyección). Por otra parte, para un desfase de $\pm\pi/2$ rad, la proyección da lugar a un círculo (figura generatriz en paralelo al plano de proyección). Y finalmente, para desfases diferentes a los anteriores, se obtiene una elipse (figura generatriz formando un ángulo oblicuo con el plano de proyección).

La tabla 7.5 recopila las propiedades de las figuras de Lissajous, en función del ratio de frecuencias y del ángulo de desfase. La demostración matemática de cada una de estas propiedades puede consultarse en el trabajo de Tong [104]. Dichas propiedades se pueden observar en las diferentes figuras de Lissajous representadas en la figura 7.18.

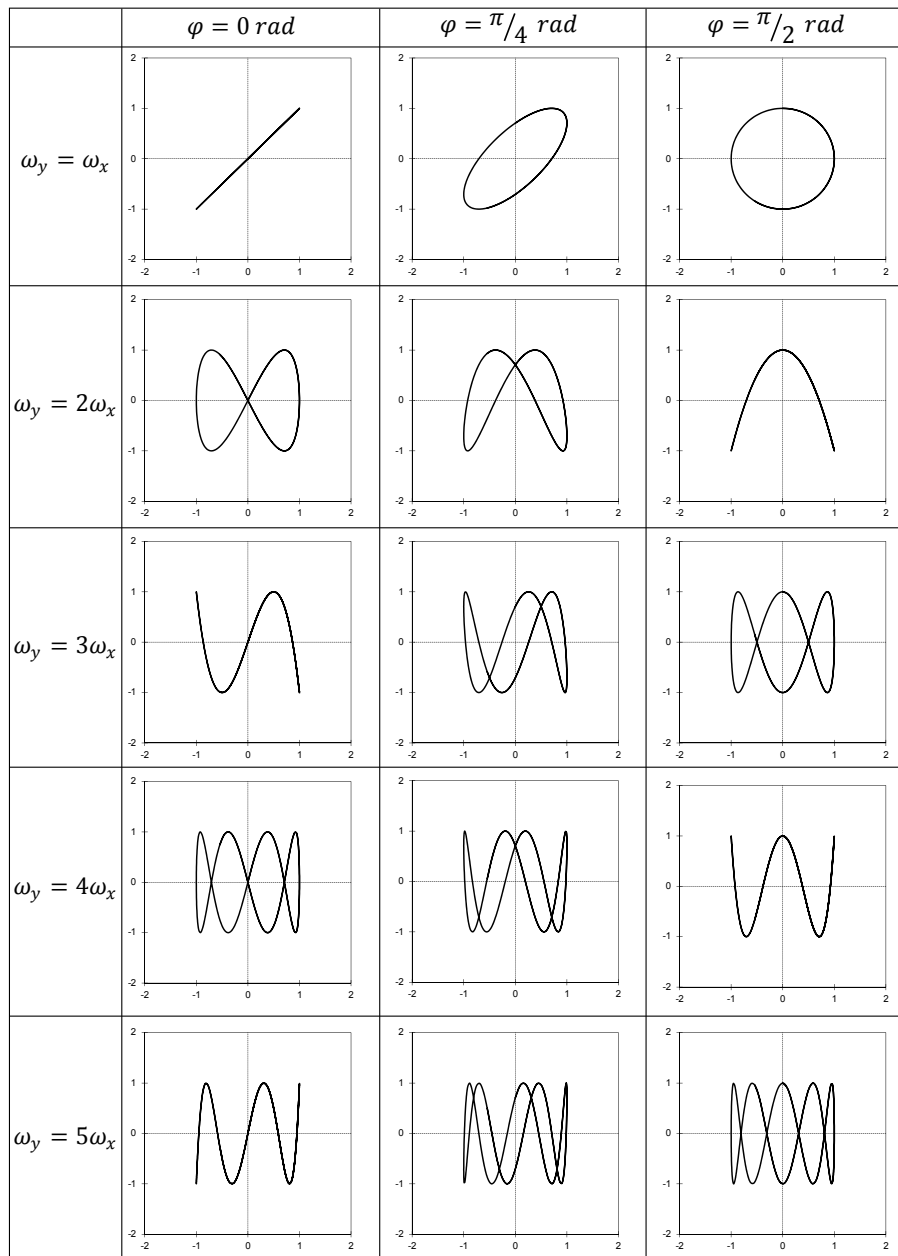


Figura 7.18: Figuras de Lissajous representativas

Tabla 7.5: Propiedades de las figuras de Lissajous

$\omega_{\max}/\omega_{\min}$	Par			Impar		
	$2\pi k$	$(2k+1)\frac{\pi}{2}$	Otro	$2\pi k$	$(2k+1)\frac{\pi}{2}$	Otro
Presencia de bucles	✓	×	✓	×	✓	✓
Simetría respecto al eje x	✓	×	×	×	✓	×
Simetría respecto al eje y	✓	✓	✓	×	✓	×
Simetría respecto al origen	✓	×	×	✓	✓	✓

Con $k \in \mathbb{Z}$

7.9.2.2 Caso particular $\omega_x = \omega_y$

Un caso particular de gran relevancia es el caso en el que ambos movimientos armónicos simples (o ambas señales eléctricas) tienen la misma frecuencia [105]. Se trata del caso $\omega_y = \omega_x = \omega$, asociado al sistema de ecuaciones paramétricas:

$$\begin{cases} x(t) = A_x \cdot \sin(\omega \cdot t) \\ y(t) = A_y \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \end{cases} \quad (7.52)$$

Como se introdujo en el subapartado anterior, las figuras de Lissajous asociadas a este tipo de sistema de ecuaciones paramétricas son elipses. La excentricidad y el sentido de rotación de la figura vienen determinados por el ratio de amplitudes y el ángulo de desfase [105]. La figura 7.19, adaptada del trabajo de Pavlic [105], muestra la figura de Lissajous obtenida para los diferentes ángulos de desfase para el caso $\omega_x = \omega_y$ y $A_x = A_y$. Obsérvese que en dicha figura se han considerado únicamente ángulos de desfase negativos: esto se debe a que los sistemas físicos son causales, y provocan retrasos. Sin embargo, un determinado ángulo de desfase tiene infinitos ángulos equivalentes:

$$\varphi = \varphi + 2k\pi \quad \forall k \in \mathbb{Z} \quad (7.53)$$

En este trabajo se define el ángulo de desfase principal φ^* como el único ángulo equivalente del ángulo de desfase φ que se encuentra en el rango $[-2\pi; 0]$.

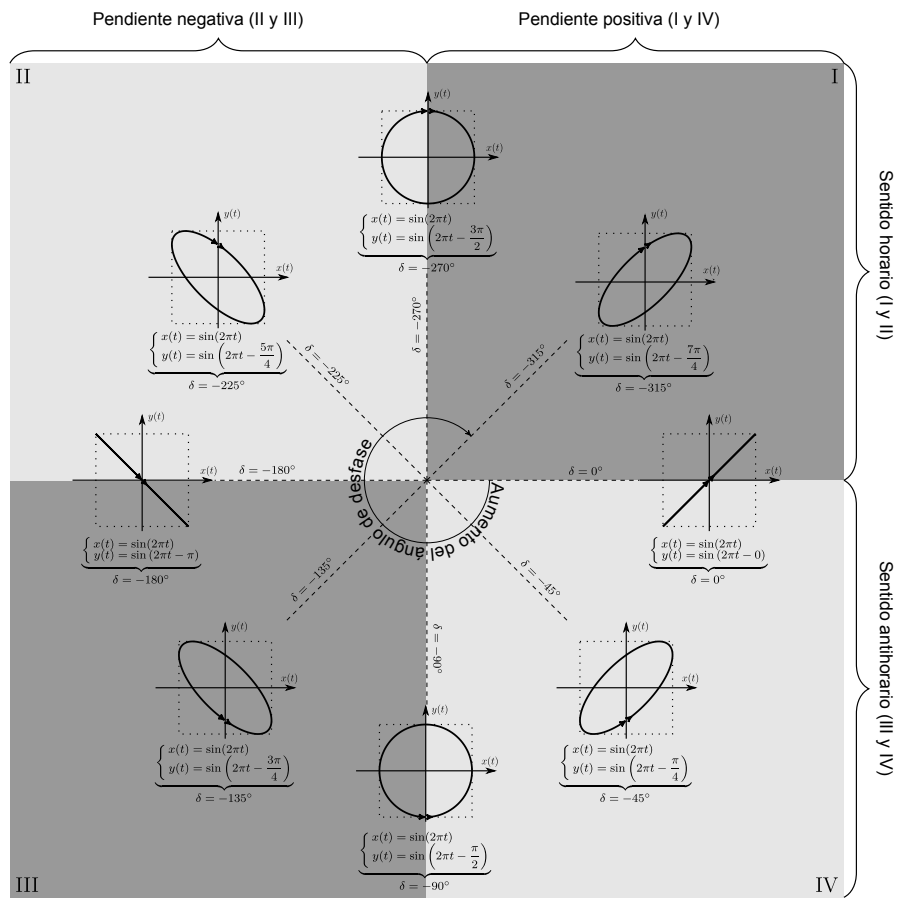


Figura 7.19: Figuras de Lissajous para $\omega_x = \omega_y$ y $A_x = A_y$, en función del ángulo de desfase δ

En función del ángulo de desfase principal se pueden definir 4 cuadrantes:

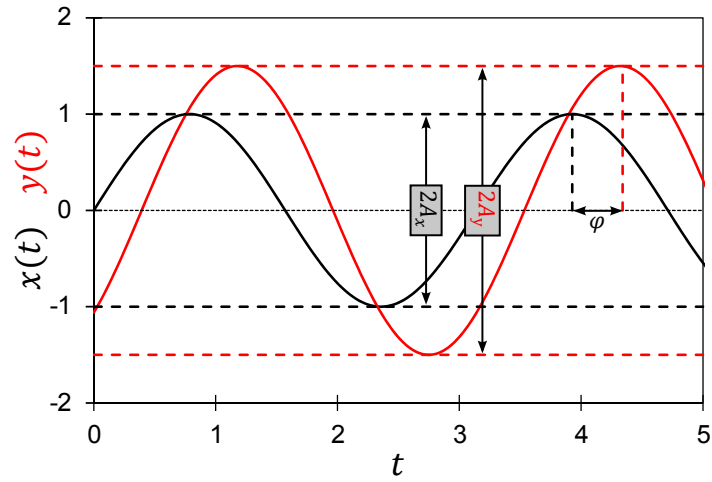
- (QI): $\varphi^* \in \left] -2\pi; -\frac{3\pi}{2} \right[$
- (QII): $\varphi^* \in \left] -\frac{3\pi}{2}; -\pi \right[$
- (QIII): $\varphi^* \in \left] -\pi; -\frac{\pi}{2} \right[$
- (QIV): $\varphi^* \in \left] -\frac{\pi}{2}; 0 \right[$

Obsérvese que las fronteras no están incluidas en los propios cuadrantes. Para definir completamente el plano, se necesita considerar las 4 regiones de frontera entre los cuadrantes. Dichas fronteras también se pueden definir en función del ángulo de desfase principal:

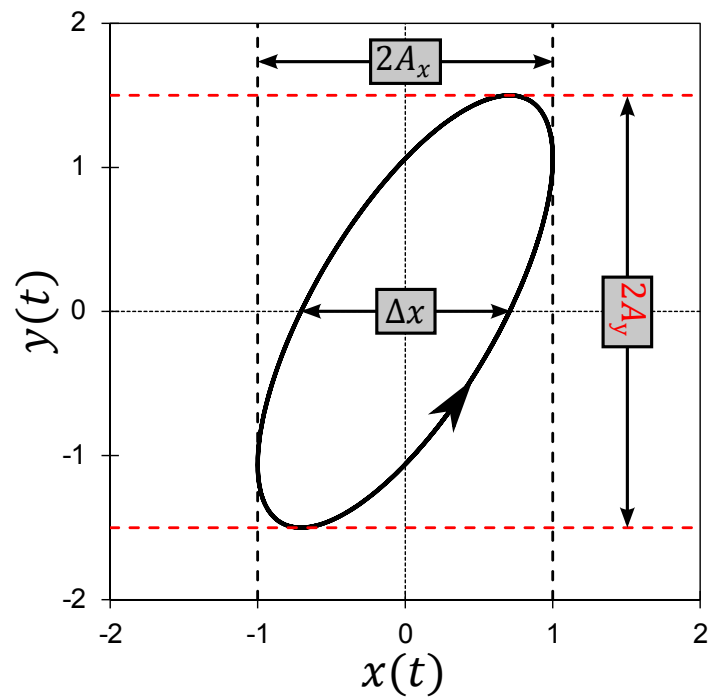
- (FI): $\varphi^* = 0$
- (FII): $\varphi^* = -\frac{3\pi}{2}$
- (FIII): $\varphi^* = -\pi$
- (FIV): $\varphi^* = -\frac{\pi}{2}$

En la figura 7.19 se observa como las figuras de Lissajous en los 4 cuadrantes son elipses: en los cuadrantes (QI) y (QIV) son elipses cuyo eje principal tiene pendiente positiva; mientras que en los cuadrantes (QII) y (QIII) son elipses cuyo eje principal tiene pendiente negativa. El sentido de giro es horario en los cuadrantes (QI) y (QII); y es anti horario en los otros dos cuadrantes. Las fronteras corresponden con casos particulares de elipses. Por un lado, en las fronteras (FI) y (FIII) la figura de Lissajous es una línea recta: de pendiente positiva en el caso de (FI); y de pendiente negativa en el caso de (FIII). Por otro lado, en las fronteras (FII) y (FIV) la figura de Lissajous es un círculo: de sentido horario en el caso de (FII); y de sentido anti horario en el caso de (FIV).

En el caso $\omega_x = \omega_y$, se puede obtener fácilmente la relación de amplitudes y el ángulo de desfase a partir de las figuras de Lissajous. La figura 7.20a muestra dos señales sinusoidales ejemplo, en el dominio del tiempo; mientras que la figura 7.20b corresponde con la figura de Lissajous construida a partir de las dos señales de la figura 7.20a. Se ha considerado un caso general, y por lo tanto, se tiene una figura de Lissajous elíptica. En el ejemplo considerado, se tiene un ángulo de desfase del cuadrante (QIV), y por ello se tiene una figura de Lissajous con eje principal de pendiente positiva, y en sentido anti horario.



(a) Señales en el dominio temporal



(b) Figura de Lissajous

Figura 7.20: Interpretación geométrica de los diferentes parámetros

A continuación, se va a proceder a determinar la relación entre el ángulo de desfase entre las dos señales y la distancia Δx , definida sobre la figura 7.20b. Se parte del sistema de ecuaciones paramétricas que define la figura de Lissajous en el caso $\omega_x = \omega_y$:

$$\begin{cases} x(t) = A_x \cdot \sin(\omega \cdot t) \\ y(t) = A_y \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \end{cases} \quad (7.54)$$

Se consideran los instantes t_1 y t_2 para los que la señal $y(t)$ es nula: $y(t_1) = y(t_2) = 0$. Para obtener t_1 y t_2 , se considera la ecuación trigonométrica siguiente:

$$A_y \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) = 0 \quad (7.55)$$

La ecuación trigonométrica anterior tiene infinitas soluciones:

$$t = \frac{0 + k\pi - \varphi}{\omega} \quad \text{con } k \in \mathbb{Z} \quad (7.56)$$

Considerando el criterio de definición de ángulos principales descrito anteriormente, se determina que las dos soluciones de interés en el presente caso son las soluciones asociadas a $k = 0$ y $k = -1$:

$$t_1 = -\frac{\varphi}{\omega} \quad (7.57)$$

$$t_2 = -\frac{\pi + \varphi}{\omega} \quad (7.58)$$

Por la definición gráfica de Δx :

$$\Delta x = |x(t_1) - x(t_2)| \quad (7.59)$$

Introduciendo la definición de $x(t)$ en la ecuación anterior, y sustituyendo las expresiones obtenidas para t_1 y t_2 se obtiene:

$$\Delta x = \left| A_x \cdot \sin \left[\omega \cdot \left(-\frac{\varphi}{\omega} \right) \right] - A_x \cdot \sin \left[\omega \cdot \left(-\frac{\pi + \varphi}{\omega} \right) \right] \right| \quad (7.60)$$

Simplificando los términos ω , y aplicando las propiedades de la función seno, se obtiene que:

$$\Delta x = |-2A_x \cdot \sin(\varphi)| \quad (7.61)$$

Por las propiedades del valor absoluto:

$$\Delta x = |-2| \cdot |A_x| \cdot |\sin(\varphi)| = 2A_x \cdot |\sin(\varphi)| \quad (7.62)$$

Se considera una reducción del ángulo general φ a su ángulo asociado del primer cuadrante φ' :

$$\varphi' = \begin{cases} \varphi & \text{si } \varphi \in (\text{QI}) \cup (\text{FI}) \cup (\text{FII}) \\ \pi - \varphi & \text{si } \varphi \in (\text{QII}) \\ \varphi - \pi & \text{si } \varphi \in (\text{QIII}) \cup (\text{FIII}) \cup (\text{FIV}) \\ -\varphi & \text{si } \varphi \in (\text{QIV}) \end{cases} \quad (7.63)$$

El ángulo φ' así definido se encuentra siempre en el cuadrante (QI), o sobre las fronteras (FI) o (FII). Por las propiedades del seno se tiene que:

$$\sin(\varphi) = \begin{cases} \sin(\varphi') & \text{si } \varphi \in (\text{QI}) \cup (\text{QII}) \cup (\text{FI}) \cup (\text{FII}) \\ -\sin(\varphi') & \text{si } \varphi \in (\text{QIII}) \cup (\text{QIV}) \cup (\text{FIII}) \cup (\text{FIV}) \end{cases} \quad (7.64)$$

Por lo tanto, $|\sin(\varphi)| = |\sin(\varphi')|$. Por definición, φ' es un ángulo del primer cuadrante, por lo que: $|\sin(\varphi')| = \sin(\varphi')$. Al introducir estas simplificaciones en la expresión 7.62, y despejar el ángulo φ' se obtiene:

$$\varphi' = \arcsin\left(\frac{\Delta x}{2A_x}\right) \quad (7.65)$$

Por la definición de la función arcoseno, $\varphi' \in [0; \pi/2]$. Mediante la definición del ángulo φ' , se puede determinar el valor del ángulo de desfase principal en función del cuadrante al que pertenezca φ :

$$\varphi^* = \begin{cases} \varphi' - 2\pi & \text{si } \varphi \in (\text{QI}) \\ -\varphi' - \pi & \text{si } \varphi \in (\text{QII}) \cup (\text{FII}) \\ \varphi' - \pi & \text{si } \varphi \in (\text{QIII}) \cup (\text{FIII}) \\ -\varphi' & \text{si } \varphi \in (\text{QIV}) \cup (\text{FIV}) \\ \varphi' & \text{si } \varphi \in (\text{FI}) \end{cases} \quad (7.66)$$

Por una parte, se pueden obtener gráficamente Δx y $2A_x$ a partir de la figura de Lissajous (ver figura 7.20b). A partir de ambas magnitudes se puede obtener el ángulo asociado al ángulo de desfase en el primer cuadrante, φ' , empleando la ecuación 7.65. Por otra

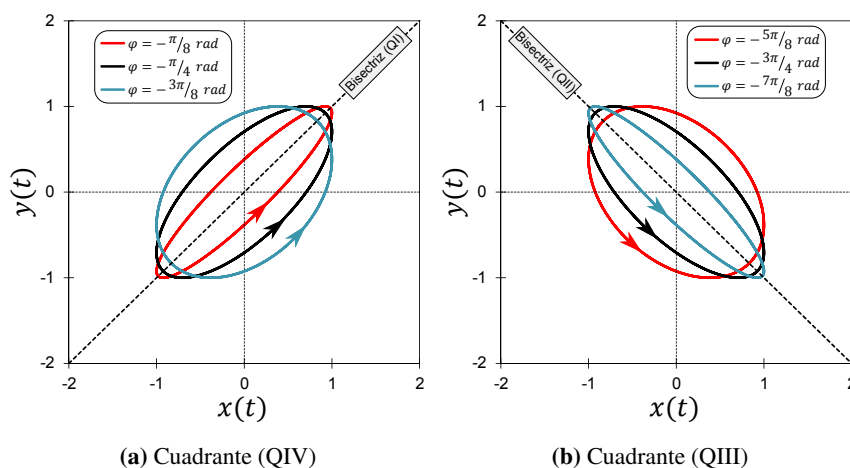


Figura 7.21: Efecto del ángulo de desfase sobre la figura de Lissajous para $A_x = A_y$

parte, se puede determinar a que cuadrante (o frontera) pertenece el ángulo de desfase a partir de la forma de la figura de Lissajous, del signo de la pendiente de su eje principal y del sentido de rotación (ver figura 7.19). Conociendo el ángulo φ' , y el cuadrante (o frontera) al que pertenece φ , se puede determinar el ángulo de desfase principal entre las dos señales mediante la ecuación 7.66.

La figura 7.21 muestra las figuras de Lissajous para $A_x = A_y$, para tres ángulos de desfase diferentes en el cuadrante (QIV) (figura 7.21a) y en el cuadrante (QIII) (figura 7.21b). Por una parte, en la figura 7.21a se puede observar que en el cuadrante (QIV) un aumento del valor absoluto del ángulo de desfase se traduce en un descenso de la excentricidad de la elipse. La elipse pasa de tener una excentricidad de 1 (recta) en la frontera (FI), a tener una excentricidad nula (círculo) en la frontera (FIV). Esto se cumple también en el cuadrante (QI). Por otra parte, en la figura 7.21b se puede observar como en el cuadrante (QIII) un aumento del valor absoluto del ángulo de desfase se traduce en un aumento de la excentricidad de la elipse. La elipse pasa de tener una excentricidad nula (círculo) en la frontera (FIV), a tener una excentricidad unitaria (recta) en la frontera (FIII). Esto también es cierto en el cuadrante (QII).

Finalmente, el valor absoluto de la pendiente del eje mayor, $\text{pdte}_{\text{eje mayor}}$, está directamente relacionada con el ratio de amplitudes:

$$|\text{pdte}_{\text{eje mayor}}| = \frac{2A_y}{2A_x} = \frac{A_y}{A_x} \quad (7.67)$$

Se deduce que para un ángulo de desfase dado, diferente de $\pi/2$ rad, un aumento del ratio de amplitudes se traduce en un aumento del valor absoluto de la pendiente del eje mayor

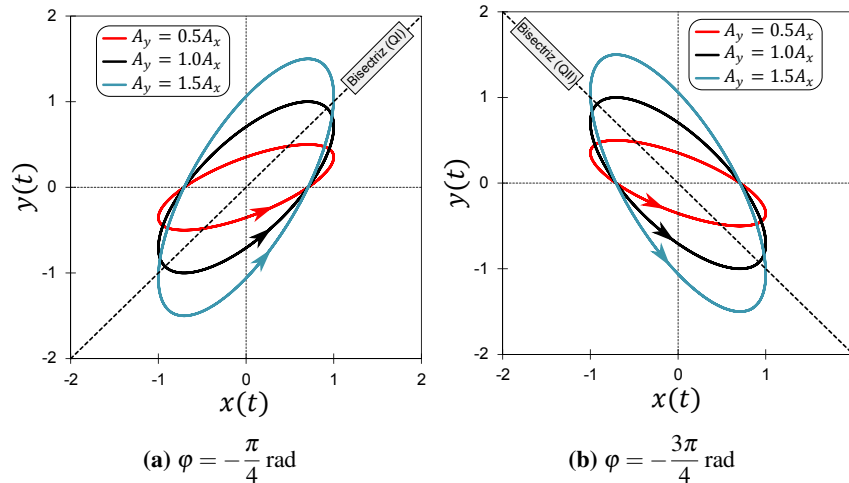


Figura 7.22: Efecto del ratio de amplitudes sobre la figura de Lissajous, para un ángulo de desfase dado

de la elipse (i.e. recta más vertical); mientras que una disminución del ratio de amplitudes se traduce en un descenso del valor absoluto de la pendiente del eje mayor de la elipse (i.e. recta más horizontal). En el caso que $A_y = A_x$, el eje mayor corresponderá con la bisectriz del primer cuadrante o la del segundo cuadrante, en función del valor del ángulo de desfase. Para un ángulo de desfase de $\pi/2$ rad, la figura de Lissajous es un círculo; por lo que en ese caso, no tiene sentido hablar de eje mayor.

La figura 7.22 muestra las figuras de Lissajous para tres ratios de amplitudes diferentes, para dos ángulos de desfase dados; uno asociado a una figura elíptica con eje mayor de pendiente positiva, y el otro asociado a una figura elíptica con eje mayor de pendiente negativa. Se puede observar como para $A_y = A_x$, el eje mayor de la elipse coincide con la bisectriz del cuadrante correspondiente. Para ratios de amplitudes mayores a la unidad, el eje mayor tiene una pendiente mayor en valor absoluto, lo que se traduce en un eje mayor más cercano al eje de las ordenadas; mientras que para ratios de amplitudes menores a la unidad, el eje mayor tiene una pendiente menor en valor absoluto, lo que se traduce en un eje mayor más cercano al eje de las abscisas.

En resumen, las figuras de Lissajous obtenidas para señales de misma frecuencia son figuras elípticas (la línea recta y el círculo, siendo dos casos particulares de elipses). Por un lado, para un ratio de amplitudes dado, el signo de la pendiente del eje mayor de la elipse, el sentido de rotación y la excentricidad de la elipse dependen del ángulo de desfase. Por otro lado, para un ángulo de desfase dado, el ratio de amplitudes marca el valor absoluto de la pendiente del eje mayor de la elipse: ratios de amplitudes mayores llevan a elipses con ejes principales de pendientes mayores en valor absoluto, más cercanos al eje de las ordenadas.

7.9.3 Figuras de Lissajous en EIS

Como se explicó en el apartado 7.3, la determinación de la impedancia se realiza mediante la aplicación de una señal eléctrica (voltaje o corriente) sinusoidal de frecuencia dada, y registrando la señal respuesta del sistema (corriente o voltaje). Si se cumple la condición de linealidad, la señal respuesta es una señal sinusoidal de la misma frecuencia que la señal sinusoidal excitatriz. Por lo tanto, en caso de cumplirse dicha condición, se tienen dos señales sinusoidales de misma frecuencia: $I_{AC}(t)$ y $U_{AC}(t)$. Los subíndices *AC* indican que la señal considerada es únicamente la parte variable de la señal correspondiente, sin considerar su parte continua. Por lo tanto, se tiene un sistema de señales de la forma siguiente:

$$\begin{cases} I_{AC}(t) = \Delta I \cdot \sin(\omega \cdot t) \\ U_{AC}(t) = \Delta U \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \end{cases} \quad (7.68)$$

En este caso, φ corresponde con el ángulo de desfase de la señal $U_{AC}(t)$ respecto a la señal $I_{AC}(t)$. Dicho ángulo corresponde con el ángulo $(0; \vec{I}; \vec{U})$ del diagrama vectorial complejo de tensiones y corrientes, introducido en el apartado 7.3.

Como se ha visto en los apartados anteriores, los sistemas de la forma del sistema 7.68 generan figuras de Lissajous. Este es el motivo por el que las figuras de Lissajous se emplean con bastante frecuencia en el campo de las impedancias electroquímicas [1]. Además si se cumple la condición de linealidad, las figuras de Lissajous que se obtienen en EIS son figuras de Lissajous con $\omega_x = \omega_y$, descritas en detalle en el apartado 7.9.2.2. Por definición, el sistema 7.68 corresponde con la figura de Lissajous U_{AC} vs I_{AC} . Sin embargo, por convención, en electroquímica se trabaja con la figura de Lissajous I_{AC} vs U_{AC} [1]. Dicha figura de Lissajous está asociada al sistema alternativo:

$$\begin{cases} U_{AC}(t) = \Delta U \cdot \sin(\omega \cdot t) \\ I_{AC}(t) = \Delta I \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi_1) \end{cases} \quad (7.69)$$

Donde φ_1 denota el ángulo de desfase de la señal $I_{AC}(t)$ respecto a la señal $U_{AC}(t)$. Dicho ángulo corresponde con el ángulo $(0; \vec{U}; \vec{I})$ del diagrama de Argand de tensiones y corrientes. Por las propiedades angulares, se cumple que $\varphi_1 = -\varphi$. En el presente trabajo se decidió trabajar con la figura de Lissajous estándar en electroquímica: I_{AC} vs U_{AC} .

Como se vio en el apartado 7.3, el módulo de la impedancia compleja y su argumento vienen dados por:

$$|Z| = \frac{\Delta U}{\Delta I} \quad (7.70)$$

$$\arg(Z) = \varphi \quad (7.71)$$

Se deduce que el plano de impedancias Z'' vs Z' está asociado con el ángulo de desfase φ . En dicho plano, los cuadrantes (QI) y (QII) corresponden con la zona inductiva; mientras que los cuadrantes (QIII) y (QIV) corresponden con la zona capacitiva. Sin embargo, como se vio en el apartado 7.6.1, en electroquímica se trabaja con el plano de impedancias $-Z''$ vs Z' , que equivale a trabajar con el conjugado de la impedancia compleja. Por las propiedades del operador conjugado, dicho operador conserva el módulo y cambia de signo el argumento. Por lo tanto, el plano de impedancias $-Z''$ vs Z' estará asociado al ángulo de desfase φ_1 ; en lugar de con el ángulo φ , al que estaba asociado el plano Z'' vs Z' . Se deduce que el plano $-Z''$ vs Z' toma como referencia para la medida de los ángulos de desfase el vector \vec{U} ; al igual que la figura de Lissajous I_{AC} vs U_{AC} . Por este motivo, la figura de Lissajous I_{AC} vs U_{AC} está asociada al plano de impedancias $-Z''$ vs Z' . Ésta siendo la razón por la que se emplea por convención la figura de Lissajous I_{AC} vs U_{AC} en electroquímica. Por las propiedades de las figuras de Lissajous introducidas en el apartado 7.9.2.2, se puede deducir la forma de la figura de Lissajous asociada a la medida de la impedancia de un sistema en función de la posición del punto en el plano de Nyquist electroquímico, obteniéndose la figura 7.23.

Como se puede observar en la figura 7.23, las figuras de Lissajous obtenidas en medidas de impedancias de sistemas electroquímicos, que cumplen la condición de linealidad, son elipses (teniendo como casos particulares, la línea recta y el círculo). Por una parte, las impedancias resistivas puras (i.e. ángulo de desfase nulo) están asociadas a figuras de Lissajous lineales (i.e. elipses de excentricidad unitaria); mientras que las impedancias reactivas puras (i.e. ángulo de desfase de $\pm\pi/2$) están asociadas a figuras de Lissajous circulares (i.e. elipses de excentricidad nula). Por otra parte, las impedancias de la zona capacitiva están asociadas con figuras de Lissajous con sentido de rotación horario; mientras que las impedancias de la zona inductiva están asociadas a figuras de Lissajous con sentido de rotación anti horario. Finalmente, las impedancias de sistemas convencionales (i.e. impedancias con parte real positiva) están asociadas a figuras de Lissajous elípticas de eje principal de pendiente positiva; mientras que las impedancias ocultas (i.e. impedancias con parte real negativa) dan lugar a figuras de Lissajous elípticas de eje principal de pendiente negativa. Obsérvese que en caso de considerar la figura de Lissajous alternativa, U_{AC} vs I_{AC} , todas las propiedades anteriores siguen siendo válidas, salvo la del sentido de rotación: para ese tipo de figuras de Lissajous, la zona capacitiva está asociada a figuras con rotación anti horaria y la zona inductiva a figuras con rotación horaria.

El ratio de amplitudes, que corresponde con el módulo de la impedancia compleja, determina el valor absoluto de la pendiente del eje principal de la figura de Lissajous. Por lo tanto, cuanto mayor sea el módulo de la impedancia compleja, mayor será el valor absoluto de la pendiente del eje principal de la figura de Lissajous correspondiente (i.e. eje principal más próximo al eje de las ordenadas).

Para ilustrar estas propiedades se va a proceder a presentar algunas figuras de Lissajous obtenidas experimentalmente. La figura 7.24 corresponde con un espectro EIS del sistema estudiado en este trabajo, determinado experimentalmente. Sobre dicho espectro se han

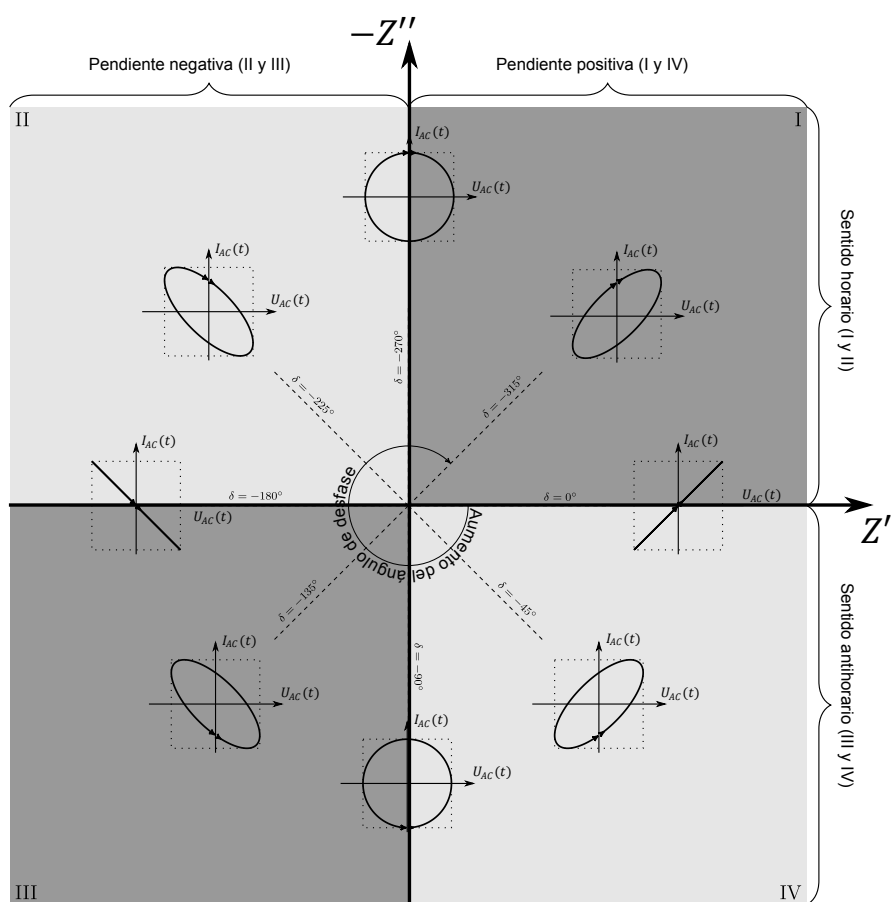


Figura 7.23: Figuras de Lissajous y plano de Nyquist electroquímico

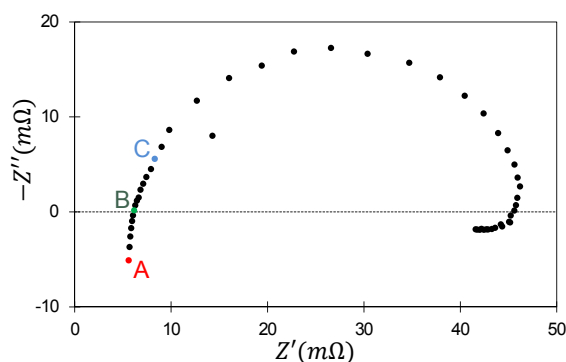


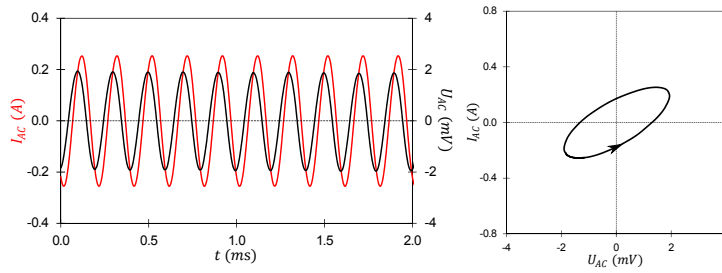
Figura 7.24: Puntos considerados del espectro

identificado tres puntos: A, B y C. La figura 7.25 muestra las señales AC en el dominio del tiempo y las figuras de Lissajous obtenidas para cada uno de los tres puntos identificados.

Puesto que el sistema estudiado tiene únicamente impedancias con parte real positiva, todas las figuras de Lissajous asociadas a dicho sistema tendrán ejes principales de pendiente positiva, como se puede apreciar en las figuras 7.25a, 7.25b y 7.25c. Por un lado, el punto A es un punto de la zona inductiva. En la figura 7.25a se puede apreciar como la figura de Lissajous asociada a ese punto, es una elipse anti horaria. Esto equivale a una señal $I_{AC}(t)$ “adelantada” con respecto a la señal $U_{AC}(t)$ en el dominio temporal. Por otro lado, el punto B es un punto resistivo puro. En la figura 7.25b se puede apreciar como la figura de Lissajous asociada a ese punto, es una línea recta. Esto equivale a una señal $I_{AC}(t)$ “en fase” con respecto a la señal $U_{AC}(t)$ en el dominio temporal. Finalmente, el punto C es un punto de la zona capacitiva. En la figura 7.25c se puede apreciar como la figura de Lissajous asociada a dicho punto, es una elipse horaria. Esto equivale a una señal $I_{AC}(t)$ “retrasada” con respecto a la señal $U_{AC}(t)$ en el dominio temporal.

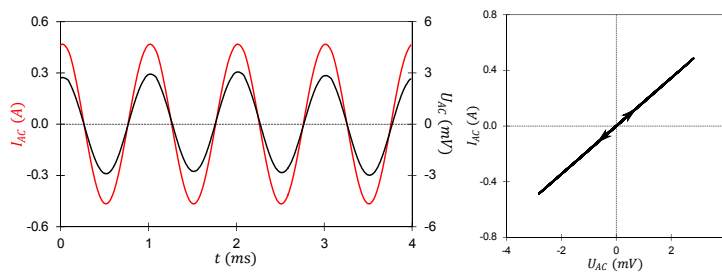
Las figuras de Lissajous se pueden emplear para obtener experimentalmente la impedancia del sistema para una frecuencia dada, empleando la metodología explicada en el apartado 7.9.2.2 para determinar el ratio de amplitudes y el ángulo de desfase a partir de una figura de Lissajous asociada a un ratio de frecuencias de 1. Sin embargo, este uso de las figuras de Lissajous en el campo de las impedancias electroquímicas está obsoleto y ha sido reemplazado por otros métodos más precisos [1]. En la actualidad, las figuras de Lissajous se emplean en el campo EIS como verificación experimental de las hipótesis de linealidad y estacionalidad; que como se comentó en el apartado 7.4, son dos de las hipótesis fundamentales sobre las que se basa la espectroscopia de impedancias electroquímicas [2].

Por una parte, el no cumplimiento de la hipótesis de linealidad (por el uso de una perturbación de amplitud demasiado elevada) se traduce en la aparición de armónicos en la señal respuesta. La presencia de estos armónicos provoca que la señal respuesta ya no sea



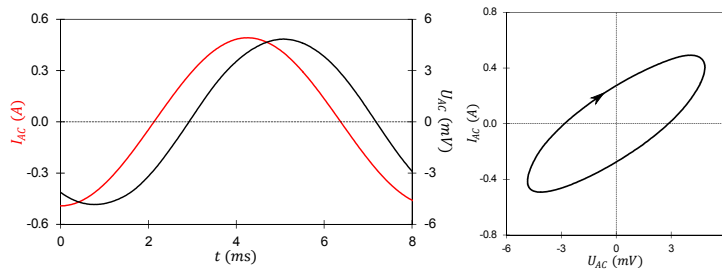
(a1) Señales AC en el dominio del tiempo (a2) Figura de Lissajous

(a) Punto A



(b1) Señales AC en el dominio del tiempo (b2) Figura de Lissajous

(b) Punto B



(c1) Señales AC en el dominio del tiempo (c2) Figura de Lissajous

(c) Punto C

Figura 7.25: Figuras de Lissajous experimentales

una señal sinusoidal pura de la misma frecuencia que la señal perturbación. Esto provoca que ya no se cumpla la condición de ratio de frecuencias unitario: y esto se traduce en una desviación de la figura de Lissajous de la forma elíptica descrita anteriormente [1]. La figura 7.26, obtenida experimentalmente, muestra el efecto de la no linealidad sobre la figura de Lissajous. En dicha figura se han representado las figuras de Lissajous obtenidas para un mismo sistema para una amplitud de la perturbación menor al umbral de no linealidad (descrito con detalle en el capítulo 8); y para otra amplitud, mayor al umbral de no linealidad. Se puede observar como la figura obtenida en condiciones de linealidad presenta la forma elíptica, descrita en los apartados anteriores. Sin embargo, la figura obtenida en condiciones de no linealidad se desvía claramente de dicha forma elíptica, apareciendo una forma de “perfil aerodinámico”. Esto permite comprobar experimentalmente si se cumple la condición de linealidad de la medida de la impedancia electroquímica para una frecuencia dada: en caso de obtener una figura de Lissajous que se aleje de la forma elíptica, se puede deducir que la condición de linealidad no se cumple; y por lo tanto, que el punto del espectro obtenido para esa frecuencia no es válido.

Por otro lado, las figuras de Lissajous también son sensibles al incumplimiento de la condición de estacionalidad del sistema. En caso de que el punto de operación del sistema varíe durante la medida de la impedancia de una frecuencia individual, el punto inicial de la figura de Lissajous no coincidirá con su punto final [2]. Esto llevará a figuras de Lissajous que no se “cierran”. La figura 7.27 muestra dos ejemplos de figuras de Lissajous asociadas a la medida de EIS en un sistema no estacionario. Se puede observar como en lugar de obtener figuras cerradas, como las mostradas en la figura 7.25, se obtienen figuras en las que los extremos inicial y final no coinciden a causa del drift del sistema en el transcurso de la medida para dicha frecuencia. Nótese que las figuras de Lissajous dan información del cumplimiento de la condición de estacionalidad durante la medida de una frecuencia dada; pero sin embargo, no dan información completa sobre el cumplimiento de la condición de estacionalidad durante la medida del espectro completo. Evidentemente si la condición de estacionalidad no se cumple para alguna de las frecuencias del espectro, se puede deducir que la condición de estacionalidad del espectro completo no se cumple tampoco. Sin embargo, lo contrario no es cierto: que se cumpla la condición de estacionalidad para todas las frecuencias medidas, no garantiza que se cumpla la condición de estacionalidad del espectro completo. A pesar de ser improbable, es posible que el sistema sea estacionario durante cada una de las frecuencias individuales; pero que haya un drift temporal del sistema de la medida de una frecuencia a la siguiente.

Finalmente, además de información sobre el cumplimiento de las condiciones de linealidad y estacionalidad para una frecuencia dada, las figuras de Lissajous también dan información sobre el nivel de ruido presente en las señales excitatriz y respuesta [1]. La presencia de ruido se traduce por la superposición de una señal de ruido blanco más o menos significativa sobre la figura de Lissajous, como se muestra en la figura 7.28. Se observa como el ruido también deforma la forma elíptica de la figura; pero a diferencia del caso de no linealidad, en el caso del ruido no se rompe la simetría de la figura respecto

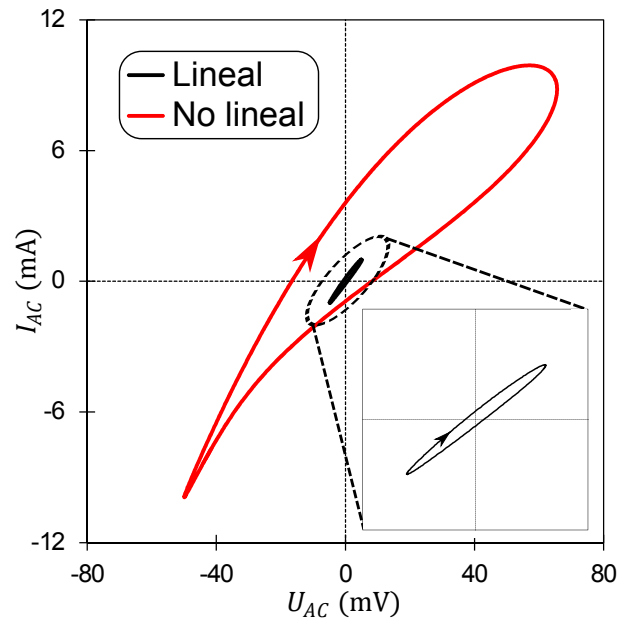


Figura 7.26: Efecto de la no linealidad del sistema sobre la figura de Lissajous

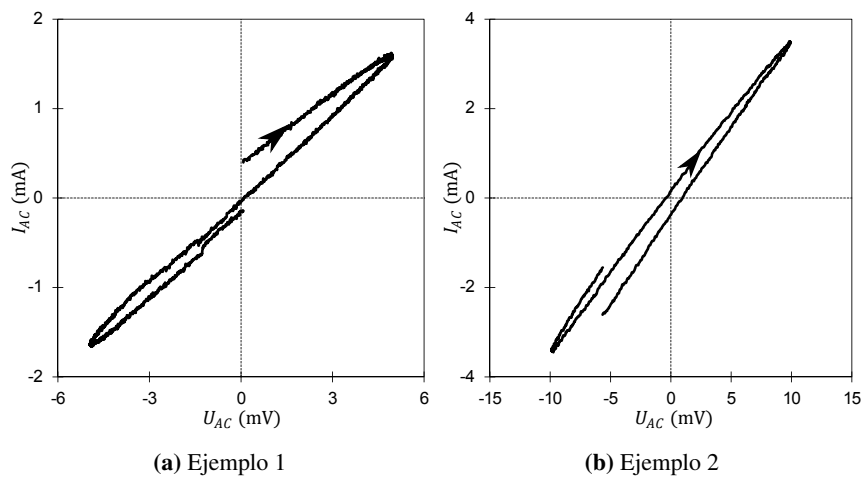


Figura 7.27: Efecto de la no estacionariedad del sistema sobre la figura de Lissajous

al origen. Por lo tanto, las figuras de Lissajous permiten determinar cualitativamente el ratio señal/ruido de la medida EIS.

Existe un tipo particular de ruido: el acople con la red. A pesar de que los equipos Autolab[®] empleados en el presente trabajo tienen sistemas de aislamiento de la red eléctrica; en ocasiones, en particular para señales de pequeña amplitud, se produce un acople del sistema de medida con la red eléctrica durante la medida de impedancia para frecuencias cercanas a la frecuencia de la red eléctrica. Dicha frecuencia es de 50 Hz en España [106]. Por lo tanto, el acople con la red se producirá durante la medida de impedancias para frecuencias próximas a dicho valor. La figura 7.29 muestra las figuras de Lissajous obtenidas en caso de acoplamiento de la medida con la red eléctrica. Se observa una deformación severa de la forma elíptica, aunque no se rompe significativamente la simetría central respecto al origen, como ya se observó en el caso del ruido en general.

Los ejemplos presentados en este apartado, demuestran que las figuras de Lissajous son muy útiles para comprobar el cumplimiento de las hipótesis de linealidad y estacionalidad del sistema, para cada una de las frecuencias medidas. Por una parte, la no linealidad lleva a figuras de Lissajous deformadas respecto a la forma elíptica que deben presentar en este tipo de sistemas. En dichas figuras deformadas se rompe la simetría central respecto al origen, apareciendo formas de “perfil aerodinámico”. Por otro lado, la no estacionalidad del sistema durante la medida de una frecuencia dada lleva a figuras abiertas, en las que no coinciden el punto inicial y el final. Por lo tanto, mediante la búsqueda de estos patrones en las figuras de Lissajous obtenidas experimentalmente, es posible detectar el incumplimiento de las condiciones de no linealidad y no estacionalidad durante la medida de la impedancia para una frecuencia dada. En paralelo, la presencia de ruido en la señal se traduce en una deformación, más o menos severa, de la forma elíptica característica; conservándose la simetría central de la figura respecto al origen. Esto puede ser empleado como método cualitativo de determinación del nivel de ruido en la medida, y por lo tanto, como una medida indirecta de la fiabilidad del punto del espectro obtenido.

En el presente trabajo, se decidió emplear las figuras de Lissajous como método de verificación experimental del cumplimiento de las condiciones de linealidad y estacionalidad para cada una de las frecuencias individuales. Además se emplearon para realizar una estimación cualitativa del nivel de ruido de la medida; y para comprobar si se había producido un acople con la red eléctrica para medidas asociadas a frecuencias próximas a la frecuencia de la red. Si bien las figuras de Lissajous permiten realizar una comprobación cualitativa del cumplimiento de las diferentes hipótesis, no son un método cuantitativo riguroso. Por este motivo, en esta Tesis se decidió desarrollar métodos rigurosos de validación cuantitativa de espectros EIS: los métodos FFT y KKT que se presentaran en los capítulos siguientes.

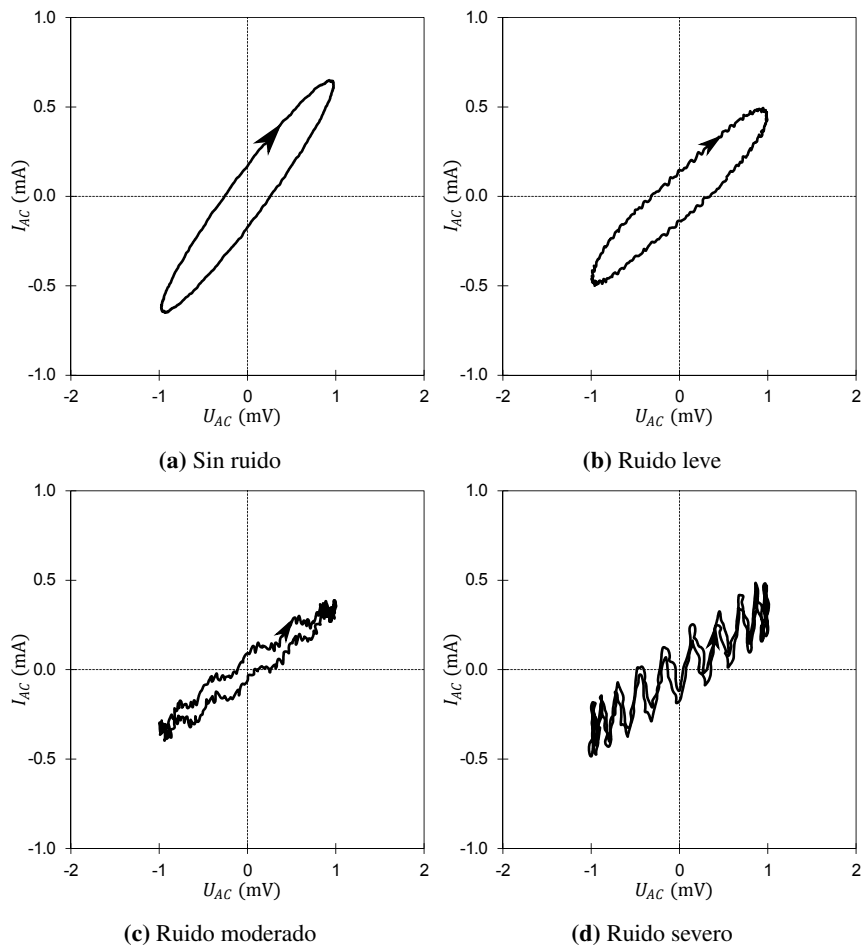


Figura 7.28: Efecto del ruido en la medida sobre la figura de Lissajous

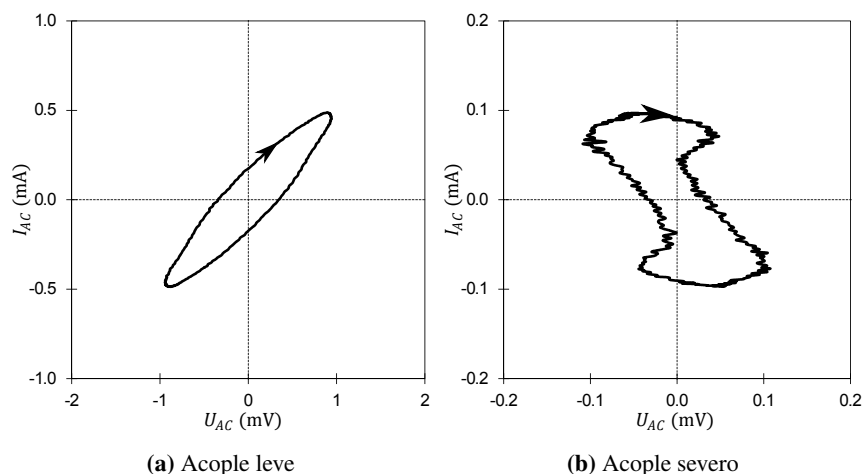


Figura 7.29: Efecto del acople del sistema de medida con la red sobre la figura de Lissajous

Referencias

- [1] M. E. Orazem y B. Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- [2] E. Barsoukov y J. R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy: theory, experiment, and applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
- [3] X. Z. R. Yuan y col. *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*. London: Springer Science & Business Media, 2009.
- [4] A. Lasia. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications*. New York: Springer, 2014.
- [5] D. D. Macdonald. "Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy". *Electrochimica Acta* 51.8 (2006), págs. 1376-1388.
- [6] V. F. Lvovich. *Impedance Spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. New York: John Wiley & Sons, 2012.
- [7] J. R. Scully y D. C. Silverman. *Electrochemical Impedance: analysis and interpretation*. Hoboken: ASTM International, 1993.
- [8] J. G. Saxe. *The Poetical Works of John Godfrey Saxe*. Boston: Houghton, Mifflin & Co., 1892.
- [9] O. Heaviside. *Electrical papers in two volumes*. New York: Cambridge University Press, 2011.
- [10] S. Goldman. *Transformation calculus and electrical transients*. New York: Prentice Hall, 1949.

- [11] A. A. Pilla. "A Transient Impedance Technique for the Study of Electrode Kinetics Application to Potentiostatic Methods". *Journal of the Electrochemical Society* 117.4 (1970), págs. 467-477.
- [12] H. B. Sierra-Alcazar, A. N. Fleming y J. A. Harrison. "A rapid on-line computer method for electrochemical investigations". *Surface Technology* 6.1 (1977), págs. 61-67.
- [13] C. Wheatstone. "The Bakerian lecture: An account of several new instruments and processes for determining the constants of a voltaic circuit". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 133 (1843), págs. 303-327.
- [14] W. Nernst. "Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten". *Zeitschrift für Elektrochemie* 14 (1894), págs. 622-663.
- [15] J. Hopkinson y E. Wilson. "On the capacity and residual charge of dielectrics as affected by temperature and time". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 189 (1897), págs. 109-135.
- [16] J. Dewar y J. A. Fleming. "A Note on Some Further Determinations of the Dielectric Constants of Organic Bodies and Electrolytes at Very Low Temperatures". *Proceedings of the Royal Society of London* 62 (1897), págs. 250-266.
- [17] C. H. Ayres. "Measurement of the Internal Resistance of Galvanic Cells". *Physical Review* 14.1 (1902), págs. 17-37.
- [18] A. Finkelstein. "Über Passives Eisen". *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 39 (1902), págs. 91-110.
- [19] E. Warburg. "Über das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom". *Annalen der Physik* 303.3 (1899), págs. 493-499.
- [20] A. Fick. "Über diffusion". *Poggendorff's Annalen der Physik* 94 (1855), págs. 59-86.
- [21] F. Kruger. "Über Polarisationskapazität". *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 45 (1903), págs. 1-74.
- [22] E. Warburg. "Über die polarisationscapazität des platins". *Annalen der Physik* 311.9 (1901), págs. 125-135.
- [23] R. E. Remington. "The high frequency Wheatstone bridge as a tool in cytological studies; with some observations on the resistance and capacity of the cells of the beet root". *Protoplasma* 5.1 (1928), págs. 338-399.
- [24] H. Fricke y S. Morse. "The electric resistance and capacity of blood for frequencies between 800 and 41/2 million cycles". *The Journal of General Physiology* 9.2 (1925), págs. 153-167.
- [25] H. Fricke. "The electric capacity of suspensions with special reference to blood". *The Journal of General Physiology* 9.2 (1925), págs. 137-152.
- [26] K. S. Cole. "Electric phase angle of cell membranes". *The Journal of General Physiology* 15.6 (1932), págs. 641-649.

- [27] K. S. Cole. "Electric impedance of suspensions of spheres". *The Journal of General Physiology* 12.1 (1928), págs. 29-36.
- [28] H. Fricke. "The theory of electrolytic polarization". *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 14.90 (1932), págs. 310-318.
- [29] K. S. Cole y R. H. Cole. "Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics". *The Journal of Chemical Physics* 9.4 (1941), págs. 341-351.
- [30] A. Frumkin. "The study of the double layer at the metal solution interface by electrokinetic and electrochemical methods". *Transactions of the Faraday Society* 35 (1940), págs. 117-127.
- [31] D. C. Grahame. "The electrical double layer and the theory of electrocapillarity". *Chemical Reviews* 41.3 (1947), págs. 441-501.
- [32] A. N. Frumkin, P. Dolin y B. V. Ershler. "Kinetics of Processes on the Platinum Electrode. II. The Rate of Discharge of H-Ions and the Rate of the Overall Process of Hydrogen Evolution on Platinum". *Acta Physicochimica URSS* 13 (1940), págs. 779-792.
- [33] J. E. B. Randles. "Kinetics of rapid electrode reactions". *Discussions of the Faraday Society* 1 (1947), págs. 11-19.
- [34] H. Gerischer y W. Mehl. "Zum mechanismus der kathodischen wasserstoffabscheidung an quecksilber, silber und kupfer". *Zeitschrift für Elektrochemie* 59.10 (1955), págs. 1049-1059.
- [35] I. Epelboin y G. Loric. "Sur un Phenomène de Resonance observé en Basse Frequence au Cours des Electrolyses Accompagnées d'une Forte Surtension Anodique". *Journal de Physique et le Radium* 21 (1960), págs. 74-76.
- [36] R. De Levie. "Electrochemical response of porous and rough electrodes". *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* 6 (1967), págs. 329-397.
- [37] J. Newman. "Frequency dispersion in capacity measurements at a disk electrode". *Journal of the Electrochemical Society* 117.2 (1970), págs. 198-203.
- [38] R. J. Sheppard. "The least-squares analysis of complex weighted data with dielectric applications". *Journal of Physics* 6.6 (1973), págs. 790-794.
- [39] J. R. Macdonald y J. A. Garber. "Analysis of impedance and admittance data for solids and liquids". *Journal of the Electrochemical Society* 124.7 (1977), págs. 1022-1030.
- [40] J. R. Macdonald, J. Schoonman y A. P. Lehen. "Applicability and power of complex nonlinear least squares for the analysis of impedance and admittance data". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 131 (1982), págs. 77-95.
- [41] B. A. Boukamp. "A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems". *Solid State Ionics* 20.1 (1986), págs. 31-44.
- [42] F. Mansfeld, M. W. Kendig y S. Tsai. "Corrosion kinetics in low conductivity media". *Corrosion Science* 22.5 (1982), págs. 455-471.

- [43] R. L. Kronig. "On the theory of dispersion of x-rays". *Journal of the Optical Society of America and Review of Scientific Instruments* 12.6 (1926), págs. 547-557.
- [44] H. A. Kramers. "Die dispersion und absorption von Röntgenstrahlen". *Physik Zeitschrift* 30 (1929), págs. 522-523.
- [45] D. D. Macdonald y M. Urquidi-Macdonald. "Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Systems. I. Polarization Resistance". *Journal of the Electrochemical Society* 132.10 (1985), págs. 2316-2319.
- [46] M. Urquidi-Macdonald, S. Real y D. D. Macdonald. "Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Impedance Data. II. Transformations in the Complex Plane". *Journal of the Electrochemical Society* 133.10 (1986), págs. 2018-2024.
- [47] P. Agarwal, M. E. Orazem y L. H. Garcia-Rubio. "Measurement models for electrochemical impedance spectroscopy. I. Demonstration of applicability". *Journal of the Electrochemical Society* 139.7 (1992), págs. 1917-1927.
- [48] P. Agarwal y col. "Application of measurement models to impedance spectroscopy. II. determination of the stochastic contribution to the error structure". *Journal of the Electrochemical Society* 142.12 (1995), págs. 4149-4158.
- [49] P. Agarwal, M. E. Orazem y L. H. Garcia-Rubio. "Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy. III. Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations". *Journal of the Electrochemical Society* 142.12 (1995), págs. 4159-4168.
- [50] P. Agarwal, M. E. Orazem y L. H. Garcia-Rubio. "The influence of error structure on interpretation of impedance spectra". *Electrochimica Acta* 41.7 (1996), págs. 1017-1022.
- [51] M. E. Orazem, J. M. Esteban y O. C. Moghissi. "Practical applications of the Kramers-Kronig relations". *Corrosion* 47.4 (1991), págs. 248-259.
- [52] M. E. Orazem y col. "Application of measurement models to electrohydrodynamic impedance spectroscopy". *Journal of the Electrochemical Society* 143.3 (1996), págs. 948-960.
- [53] M. E. Orazem, P. Shukla y M. A. Membrino. "Extension of the measurement model approach for deconvolution of underlying distributions for impedance measurements". *Electrochimica Acta* 47.13 (2002), págs. 2027-2034.
- [54] M. E. Orazem. "A systematic approach toward error structure identification for impedance spectroscopy". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 572.2 (2004), págs. 317-327.
- [55] P. K. Shukla, M. E. Orazem y O. D. Crisalle. "Validation of the measurement model concept for error structure identification". *Electrochimica Acta* 49.17 (2004), págs. 2881-2889.
- [56] M. E. Orazem y B. Tribollet. "An integrated approach to electrochemical impedance spectroscopy". *Electrochimica Acta* 53.25 (2008), págs. 7360-7366.

- [57] C. Deslouis y col. "Impédance électromécanique obtenue au courant limite de diffusion à partir d'une modulation sinusoïdale de la vitesse de rotation d'une électrode à disque". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 82.1 (1977), págs. 251-269.
- [58] C. Deslouis y col. "Relationship between the electrochemical impedance and the electrohydrodynamical impedances measured using a rotating disc electrode". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 107.1 (1979), págs. 193-195.
- [59] C. Gabrielli y B. Tribollet. "A transfer function approach for a generalized electrochemical impedance spectroscopy". *Journal of the Electrochemical Society* 141.5 (1994), págs. 1147-1157.
- [60] F. Dion y A. Lasia. "The use of regularization methods in the deconvolution of underlying distributions in electrochemical processes". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 475.1 (1999), págs. 28-37.
- [61] Z. Stoyanov. "Differential Impedance Analysis: An Insight into the Experimental Data". *Polish Journal of Chemistry* 71.8 (1997), págs. 1204-1210.
- [62] D. Vladikova, Z. Stoyanov y L. Ilkov. "Differential impedance analysis on single crystal and polycrystalline Yttrium iron garnets". *Polish Journal of Chemistry* 71.8 (1997), págs. 1196-1203.
- [63] Z. B. Stoyanov y B. S. Savova-Stoyanov. "Impedance study of non-stationary systems: four-dimensional analysis". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 183.1 (1985), págs. 133-144.
- [64] H. Trentelman, A. A. Stoorvogel y M. Hautus. *Control theory for linear systems*. London: Springer Science & Business Media, 2012.
- [65] D. D. Macdonald, E. Sikora y G. Engelhardt. "Characterizing electrochemical systems in the frequency domain". *Electrochimica Acta* 43.1 (1998), págs. 87-107.
- [66] J. L. Polo y col. "An impedance study on corrosion of AISI 316L stainless steel in the passive and pitting regions". *Revista de Metalurgia* 35.6 (1999), págs. 368-378.
- [67] J. Pearl. *Causality*. New York: Cambridge University Press, 2009.
- [68] T. Kailath. *Linear systems*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1980.
- [69] W. Aperador, J. H. Bautista Ruiz y O. Pardo Cuervo. "Electrochemical Behaviour of Thin Films of CrN/Cr Obtained Varying the Bias Potential". *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 11.1 (2012), págs. 145-154.
- [70] S. K. Roy, H. Hagelin Weaver y M. E. Orazem. "Application of complementary analytical tools to support interpretation of polymer-electrolyte-membrane fuel cell impedance data". *Journal of Power Sources* 196.8 (2011), págs. 3736-3742.
- [71] A. T. Tran y col. "Artefacts in electrochemical impedance measurement in electrolytic solutions due to the reference electrode". *Electrochimica Acta* 56.23 (2011), págs. 8034-8039.

- [72] M. Balabajew y B. Roling. "Artefacts in Electrochemical Impedance Measurements Due to Stray Capacitances". *ECS Meeting Abstracts*. 30. The Electrochemical Society. 2015, págs. 1708-1708.
- [73] A. Battistel y col. "Analysis and mitigation of the artefacts in electrochemical impedance spectroscopy due to three-electrode geometry". *Electrochimica Acta* 135 (2014), págs. 133-138.
- [74] P. I. Dolin y B. V. Ershler. "The kinetics of discharge and ionization of hydrogen adsorbed at Pt-electrode". *Acta Physicochimica URSS* 13 (1940), pág. 747.
- [75] B. A. Boukamp. "A package for impedance/admittance data analysis". *Solid State Ionics* 18 (1986), págs. 136-140.
- [76] I. Epelboin y M. Keddam. "Faradaic impedances: diffusion impedance and reaction impedance". *Journal of the Electrochemical Society* 117.8 (1970), págs. 1052-1056.
- [77] I. Epelboin y R. Wiart. "Mechanism of the electrocrystallization of nickel and cobalt in acidic solution". *Journal of the Electrochemical Society* 118.10 (1971), págs. 1577-1582.
- [78] I. Epelboin, M. Keddam y H. Takenouti. "Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion". *Journal of Applied Electrochemistry* 2.1 (1972), págs. 71-79.
- [79] I. Epelboin y M. Keddam. "Kinetics of formation of primary and secondary passivity in sulphuric aqueous media". *Electrochimica Acta* 17.2 (1972), págs. 177-186.
- [80] I. Epelboin, M. Keddam y J. C. Lestrade. "Faradaic impedances and intermediates in electrochemical reactions". *Faraday Discussions of the Chemical Society* 56 (1973), págs. 264-275.
- [81] I. Epelboin, M. Ksouri y R. Wiart. "On a model for the electrocrystallization of zinc involving an autocatalytic step". *Journal of the Electrochemical Society* 122.9 (1975), págs. 1206-1214.
- [82] I. Epelboin y col. "A model of the anodic behaviour of iron in sulphuric acid medium". *Electrochimica Acta* 20.11 (1975), págs. 913-916.
- [83] J. Amblard y col. "Inhibition and nickel electrocrystallization". *Journal of Applied Electrochemistry* 9.2 (1979), págs. 233-242.
- [84] I. Epelboin, M. Jousselein y R. Wiart. "Impedance measurements for nickel deposition in sulfate and chloride electrolytes". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 119.1 (1981), págs. 61-71.
- [85] J. P. Diard, B. Le Gorrec y C. Montella. *Handbook of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Paris: Bio-Logic, 2009.
- [86] I. D. Raistrick y R. A. Huggins. "The transient electrical response of electrochemical systems containing insertion reaction electrodes". *Solid State Ionics* 7.3 (1982), págs. 213-218.
- [87] P. Drossbach y J. Schulz. "Elektrochemische untersuchungen an kohleelektroden-I: Die überspannung des wasserstoffs". *Electrochimica Acta* 9.11 (1964), págs. 1391-1404.

- [88] A. A. Shah y col. "The effects of water and microstructure on the performance of polymer electrolyte fuel cells". *Journal of Power Sources* 160.2 (2006), págs. 1251-1268.
- [89] R. J. Sheppard, B. P. Jordan y E. H. Grant. "Least squares analysis of complex data with applications to permittivity measurements". *Journal of Physics D: Applied Physics* 3.11 (1970), págs. 1759-1764.
- [90] M. E. Orazem y col. "Development of physico-chemical models for electrochemical impedance spectroscopy". *Electrochimica Acta* 38.14 (1993), págs. 1903-1911.
- [91] P. R. Bevington y D. K. Robinson. *Data reduction and error analysis*. New York: McGraw-Hill, 2003.
- [92] G. Casella y R. L. Berger. *Statistical inference*. Hawai: Duxbury Pacific Grove, 2002.
- [93] *Labview® 2010 User Manual*. National Instruments. Austin, 2010.
- [94] G. Maranzana y col. "A proton exchange membrane fuel cell impedance model taking into account convection along the air channel: On the bias between the low frequency limit of the impedance and the slope of the polarization curve". *Electrochimica Acta* 83 (2012), págs. 13-27.
- [95] M. Chandesris, C. Robin e Y. Bultel. "A simple physic-based model to analyse the difference between the low frequency limit of the impedance and the slope of the polarization curve". *6th International Conference on Fundamentals and Developments of Fuel Cells (FDFC2015)*. Toulouse, 2015.
- [96] M. Chandesris y col. "Investigation of the difference between the low frequency limit of the impedance spectrum and the slope of the polarization curve". *Electrochimica Acta* 180 (2015), págs. 581-590.
- [97] J. N. Reddy. *An Introduction to Nonlinear Finite Element Analysis: with applications to heat transfer, fluid mechanics, and solid mechanics*. Oxford: Oxford University Press, 2014.
- [98] J. N. Reddy. *An introduction to the finite element method*. New York: McGraw-Hill, 1993.
- [99] S. C. Chapra y R. P. Canale. *Numerical methods for engineers*. New York: McGraw-Hill, 2012.
- [100] T. J. R. Hughes. *The finite element method: linear static and dynamic finite element analysis*. London: Courier Corporation, 2012.
- [101] I. Knowles y R. J. Renka. "Methods for numerical differentiation of noisy data". *Electronic Journal of Differential Equations* 21 (2014), págs. 235-246.
- [102] T. B. Greenslade. "The double-elliptic harmonograph". *The Physics Teacher* 36.2 (1998), págs. 90-91.
- [103] T. B. Greenslade. "All about Lissajous Figures". *The Physics Teacher* 31.6 (1993), págs. 364-70.

- [104] E. Y. C. Tong. "Lissajous figures". *The Physics Teacher* 35.8 (1997), págs. 491-493.
- [105] T. P. Pavlic. *Lissajous figures. ECE 209 documentation*. Inf. téc. Columbus: Ohio State University, 2009.
- [106] J. G. Trasancos. *Instalaciones eléctricas en media y baja tensión*. Madrid: Editorial Paraninfo, 2006.

*“Research is to see what everybody else
has seen, and to think what nobody else
has thought.”*

Albert Szent-Györgyi

Capítulo 8

Método FFT

8.1 Introducción

8.1.1 Necesidad de un método de evaluación de la linealidad

Como se introdujo en el apartado 7.4, una de las condiciones fundamentales que deben cumplirse para que el concepto de impedancia esté perfectamente definido es la condición de linealidad: la ley de Ohm generalizada sólo se puede aplicar a sistemas lineales [1]. Si dicha condición no se cumple, los espectros EIS obtenidos pueden presentar deformaciones significativas, y su análisis puede conducir a resultados sesgados y conclusiones erróneas sobre el sistema estudiado [2]. Por esta razón, una de las verificaciones que se deben hacer para validar medidas EIS es comprobar que se cumple la condición de linealidad.

En general, los sistemas electroquímicos presentan una no linealidad bastante marcada (v.g. ecuación de Butler-Volmer) [3]. Por ello, para garantizar el cumplimiento de la condición de linealidad en este tipo de sistemas, hay que trabajar con una señal perturbación de amplitud lo suficientemente pequeña [4]. Sin embargo, señales perturbación pequeñas llevan a ratios señal-ruido bajos [5]. La calidad de la medida de impedancias de sistemas electroquímicos está determinada por un compromiso entre el cumplimiento de la condición de linealidad y el ratio señal-ruido [6]: perturbaciones de amplitud muy baja

garantizan la linealidad del sistema pero conducen a medidas con un gran error debido a un ratio señal-ruido bajo; mientras que perturbaciones de amplitud muy alta llevan a ratios señal-ruido altos pero deslinealizan el sistema, lo que introduce un error sistemático en la medida de la impedancia debido al no cumplimiento de la condición de linealidad. La amplitud óptima corresponde con la amplitud para la que se maximiza el ratio señal-ruido sin deslinealizar significativamente el sistema [7]. Para poder obtener dicha amplitud óptima se requiere una herramienta que permita cuantificar la linealidad del sistema.

Por lo tanto, en este trabajo, se requiere una herramienta para la evaluación de la linealidad del sistema, tanto para la determinación de la amplitud óptima de la perturbación, como para la validación de las medidas EIS experimentales. En el presente capítulo, se va a desarrollar y validar un método de evaluación de la linealidad para cumplir con los cometidos citados anteriormente.

8.1.2 Métodos de evaluación de la linealidad


Comúnmente, la linealidad se comprueba experimentalmente mediante el empleo de las figuras de Lissajous [5]. En el apartado 7.9, se presentaron dichas figuras y se discutió el efecto de la no linealidad sobre ellas. Dicha técnica presenta dos inconvenientes principales. En primer lugar, se obtiene una figura de Lissajous para cada una de las frecuencias medidas para obtener el espectro. Por lo tanto, habría que analizar una por una cada una de las figuras de Lissajous obtenidas (que para un espectro típico, puede ser un conjunto de unas 50 figuras). Esto provoca que el análisis de linealidad por figuras de Lissajous requiera de bastante tiempo. En segundo lugar, el análisis de linealidad por figuras de Lissajous es un análisis cualitativo: permite detectar no linealidades de forma cualitativa pero no permite cuantificar el grado de no linealidad. Además, si bien la deformación de las figuras de Lissajous a causa de no linealidades severas es fácilmente reconocible; la deformación de las figuras debidas a no linealidades moderadas y bajas puede llegar a no ser tan fácil, y su identificación está sujeta a la subjetividad de la persona que analiza la figura [8]. Por lo tanto, el análisis de linealidad por figuras de Lissajous es una técnica cualitativa sujeta a la subjetividad del analista para casos no extremos de no linealidad. Por estas razones, en el presente trabajo se desechó el uso de las figuras de Lissajous como método de evaluación de la no linealidad. Dichas figuras se emplearon como método de validación secundario, como se explicó en el apartado 7.9.

Otro método para la evaluación de la linealidad del sistema es el análisis de la respuesta del sistema en el dominio de la frecuencia [9]. Al someter un sistema lineal a una perturbación sinusoidal mono-frecuencia, se obtiene una respuesta sinusoidal de la misma frecuencia. Sin embargo, en el caso de sistemas no lineales la respuesta es una señal compuesta [10]. Por lo tanto, en impedancias electroquímicas, en caso de no cumplirse la condición de linealidad la señal respuesta tendrá señales de diferentes frecuencias superpuestas a la señal fundamental, cuya frecuencia coincide con la frecuencia de la señal perturbación [11]. Existen numerosos trabajos teóricos que demuestran la aparición de

armónicos no fundamentales como consecuencia de la no linealidad del sistema durante la medida de impedancias electroquímicas, como por ejemplo, los trabajos de Darowicki y Smulko [3, 12, 13], los trabajos del equipo de Diard [14-18], los trabajos del equipo de Van Gheem [19, 20], y el trabajo de Victoria y Ramanathan [21]. En todos ellos, se ha demostrado que el efecto principal del no cumplimiento de la condición de linealidad es la generación de armónicos no fundamentales en la señal de salida. Estos armónicos no fundamentales causan una distorsión del espectro EIS. Montella y Diard implementaron un proyecto de demostración Wolfram® [22] que ilustra muy claramente los efectos de la no linealidad de un sistema de Tafel sobre las medidas EIS de dicho sistema [23].

Los métodos de evaluación de la linealidad basados en el análisis de la respuesta del sistema en el dominio de la frecuencia, cuantifican la linealidad del sistema a partir de la cuantificación del contenido en armónicos no fundamentales de la respuesta del sistema. En la literatura se pueden encontrar algunos ejemplos de este tipo de métodos de evaluación de la linealidad, como el método desarrollado por Popkirov y Schindler [2, 10], y el método del equipo de Pintelon [24, 25]. Este tipo de métodos de evaluación de la linealidad tiene una doble ventaja sobre los otros tipos de métodos de evaluación de la linealidad: son métodos cuantitativos, capaces de cuantificar el nivel de no linealidad de manera objetiva; y tienen una gran sensibilidad a la no linealidad.

Por los motivos enunciados en el apartado anterior, en este trabajo se requiere un método de evaluación de la linealidad cuantitativo, capaz de detectar de forma objetiva (eliminando así la subjetividad del analista) cualquier grado de no linealidad, incluso no linealidades leves. Por esta razón, se decidió desarrollar un método basado en el análisis de la respuesta del sistema en el dominio de la frecuencia para emplearlo como método principal de evaluación de la linealidad en esta Tesis.

 **Aclaración sobre nomenclatura: ϑ y f**

En este trabajo, la variable independiente del dominio de la frecuencia se denota por ϑ . A pesar de representar una frecuencia, no debe confundirse con la frecuencia a la que se mide la impedancia, representada por f . Así por ejemplo, $f = 25 \text{ Hz}$ indica que la frecuencia de la señal perturbación es de 25 Hz; mientras que $\vartheta = 25 \text{ Hz}$ se refiere a la componente de 25 Hz de la señal en el dominio de la frecuencia.

8.2 Transformada de Fourier y FFT

8.2.1 Introducción

Como se explicó en el apartado 8.1.2, el método de evaluación de la linealidad desarrollado en el presente trabajo se basa en el análisis de las señales en el dominio de la frecuencia. Durante la medida de la impedancia, las señales (de intensidad y voltaje) se obtienen en el dominio del tiempo. Por lo tanto, el primer paso del método de evaluación de la linealidad consiste en convertir dichas señales del dominio temporal al dominio de la frecuencia.

La transformación matemática más ampliamente empleada para transformar señales del dominio temporal al dominio de la frecuencia, y viceversa, es la transformación de Fourier [26]. Dicha transformación lleva el nombre del matemático y físico francés Jean Baptiste Joseph Fourier, pionero del análisis armónico. Sus investigaciones en dicho campo se centraron en el desarrollo de las series de Fourier y su aplicación a problemas de transferencia de calor y vibraciones.

En la actualidad, la transformación de Fourier se emplea en numerosos campos, como por ejemplo, en los campos de la electrónica, las comunicaciones, el tratamiento de imagen y la acústica [27]. En la mayoría de las aplicaciones, la transformada de Fourier se emplea para transformar una señal en el dominio del tiempo al dominio de la frecuencia, donde se puede obtener una gran cantidad de información sobre dicha señal, que difícilmente se puede extraer directamente de la señal en el dominio del tiempo [28]. Otra aplicación de la transformación de Fourier es la resolución de ecuaciones diferenciales: mediante la transformada de Fourier se pueden convertir las ecuaciones diferenciales en ecuaciones algebraicas, generalmente más sencillas de resolver que las ecuaciones diferenciales originales [29]. Una vez resueltas las ecuaciones algebraicas, se puede recuperar la solución del problema original mediante el teorema de inversión.

8.2.2 Transformada de Fourier

La transformación de Fourier es una extensión de las series de Fourier. Dichas series constituyen un método para descomponer cualquier función (o señal) periódica en una suma infinita (serie) de funciones seno y coseno [27]. Conceptualmente esto es equivalente a la descomposición de una función periódica arbitraria en una combinación de señales sinusoidales simples. Por ello, las series de Fourier son muy útiles para el estudio de señales periódicas. Sin embargo, dichas señales no son tan frecuentes en la práctica como lo son las señales aperiódicas [30]. En consecuencia, se requiere una generalización de las series de Fourier a las funciones aperiódicas. La transformada de Fourier corresponde con la extensión del concepto de serie de Fourier al caso de una función periódica de periodo infinito (i.e. función aperiódica) [29].


Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830)


Matemático y físico francés nacido en 1768, en Auxerre. Hijo de un sastre humilde, quedó huérfano a los 9 años. A partir de ese momento, Fourier fue acogido y educado por la Orden Benedictina del convento de San Marcos, por orden del obispo de Auxerre. En 1780, ingresó en l'École Royale Militaire de Auxerre, donde inicialmente mostró un gran talento para la literatura; pero muy pronto, a los 13 años, las matemáticas se convirtieron en su verdadero interés. En 1789, tomó parte activa en la Revolución Francesa, durante la que perteneció al comité revolucionario local.

En 1790, se convirtió en profesor de l'École Militaire Real de Auxerre, donde había estudiado. Mostró su disconformidad con el Terror que resultó de la Revolución Francesa, y por este motivo fue encarcelado y condenado a ser guillotinado en 1794. La caída de Robespierre le salvó de la guillotina. Más tarde ese mismo año, ingresó en l'École Normale de París; y posteriormente, en 1797, sucedió a Joseph-Louis Lagrange en la cátedra de análisis y mecánica de l'École Polytechnique. En 1798, Fourier participó como asesor científico en la expedición de Napoleón Bonaparte a Egipto. A finales de ese año fue nombrado gobernador del Bajo Egipto. Tras las victorias británicas y la capitulación francesa en 1801, Fourier volvió a Francia donde fue nombrado prefecto del departamento de Isère en Grenoble. Fue en este momento en que comenzó sus investigaciones sobre la propagación del calor. Se trasladó a Inglaterra en 1816; para regresar posteriormente a París, donde permaneció hasta su muerte en 1830.

En 1822, publicó su tratado "Théorie analytique de la chaleur" en el que estableció la ecuación diferencial en derivadas parciales que hoy se conoce como ecuación de Fourier. Dicha ecuación gobierna la difusión del calor y está basada en la ley de enfriamiento de Newton. En el mismo tratado, Fourier empleó series infinitas de funciones trigonométricas para resolver la ecuación en derivadas parciales de difusión del calor. Hoy en día, dichas series se conocen como series de Fourier, y son la base del análisis matemático. Además, en los años 1820, Fourier calculó que un objeto como la Tierra a la distancia del Sol, debe ser considerablemente más frío de lo que lo es en realidad la Tierra, si fuera calentado únicamente por los efectos de la radiación solar entrante. Fourier examinó diversas posibles causas para esta desviación. Entre ellas contempló la radiación interestelar y que la atmósfera actúe como aislante térmico. Ésta siendo la primera explicación científica del efecto invernadero que se conoce.

En honor a sus grandes aportaciones, su nombre es uno de los 72 nombres inscritos en la Torre Eiffel. Además, uno de los cráteres de la parte suroeste de la cara visible de la Luna fue bautizado en su honor; así como un asteroide descubierto en 1992, el (10101) Fourier.

La transformación de Fourier se puede aplicar a cualquier función integrable $g(t)$, sin necesidad de que sea periódica. Dicha transformación asocia a la función en el dominio temporal, $g(t)$, su análoga en el dominio de la frecuencia, $\hat{g}(\vartheta)$. La función $\hat{g}(\vartheta)$ se denomina transformada de Fourier de la función g ; también denotada por $\mathfrak{F}\{g\}$. Existen varias definiciones aceptadas para la transformada de Fourier, pero la más empleada es [31]:

$$\mathfrak{F}\{g\} : \vartheta \rightarrow \hat{g}(\vartheta) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(t) \cdot e^{-2\pi \cdot j \cdot \vartheta \cdot t} dt \quad (8.1)$$

Donde t denota la variable independiente del dominio temporal y ϑ representa la variable independiente del dominio de la frecuencia. Obsérvese como la función original al estar en el dominio temporal es función del tiempo, $g(t)$; mientras que su transformada al estar en el dominio de la frecuencia es función de la frecuencia, $\hat{g}(\vartheta)$. Una alternativa común a la expresión anterior, es la transformada de Fourier expresado en términos de la frecuencia angular, ω [27]:

$$\mathfrak{F}\{g\} : \omega \rightarrow \hat{g}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(t) \cdot e^{-\omega \cdot j \cdot t} dt \quad (8.2)$$

En el caso general, la transformada de Fourier es compleja [28]. Por lo tanto, se puede expresar en forma exponencial compleja como:

$$\mathfrak{F}\{g\}(\vartheta) = A_{\mathfrak{F}}(\vartheta) \cdot e^{j \cdot \Theta_{\mathfrak{F}}(\vartheta)} \quad (8.3)$$

Donde, por un lado, $A_{\mathfrak{F}}(\vartheta)$ denota la amplitud espectral, la amplitud de la señal sinusoidal simple de frecuencia ϑ tras la descomposición de la señal original en señales sinusoidales simples. Y por otro lado, $\Theta_{\mathfrak{F}}(\vartheta)$ representa la fase espectral, el ángulo de fase de la señal sinusoidal simple de frecuencia ϑ tras la descomposición de la señal original en señales sinusoidales simples.

La interpretación de la transformada de Fourier de una señal es el espectro de frecuencias de dicha señal: la descomposición de la señal original en una combinación de señales senoidales simples de diferentes frecuencias, como se muestra en la figura 8.1. En dicha figura, la señal original en el dominio del tiempo está representada en rojo; mientras que la amplitud espectral (i.e. módulo de la transformada de Fourier) en el dominio de la frecuencia está representada en azul. Se puede observar como la señal original es descompuesta en señales sinusoidales simples de diferentes frecuencias, que se traducen en la aparición de picos para dichas frecuencias en la representación de la amplitud espectral en el dominio de la frecuencia. La altura de dichos picos corresponde con la amplitud de la señal senoidal asociada a cada una de las frecuencias.

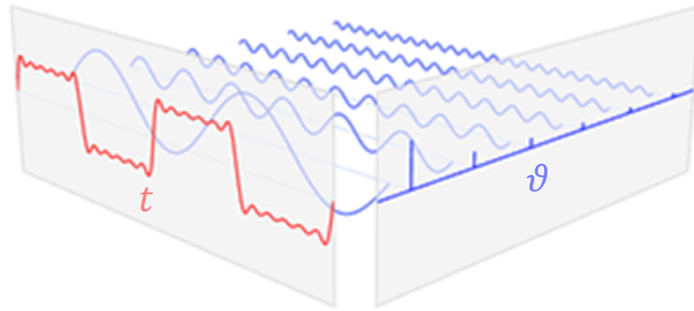


Figura 8.1: Señal en el dominio temporal y amplitud de la transformada de Fourier

8.2.3 Transformada de Fourier discreta y FFT

Como se describió en el apartado anterior, la condición que debe cumplir una función para poder aplicarle la transformación de Fourier es que sea una función integrable y, por lo tanto, continua. En el presente trabajo se emplean sistemas de adquisición digitales: la señal medida es digitalizada para poder ser almacenada y manipulada por el ordenador de control de los instrumentos de medida. La figura 8.2 muestra un esquema del proceso de digitalización al que se somete la señal analógica que se está midiendo.

La primera etapa del proceso de digitalización corresponde con la etapa de muestreo: la señal analógica continua se muestrea, obteniéndose la señal muestreada. Dicha señal muestreada es una señal discreta en el tiempo: se tienen únicamente los valores de la señal para un conjunto finito de tiempos [32]. Matemáticamente, la señal analógica puede considerarse como una función continua; mientras que la señal muestreada corresponde con una sucesión numérica. Por lo tanto, las señales que se obtienen de los equipos de medida digitales son señales discretizadas temporalmente, y al ser discontinuas, no se les puede aplicar la transformación de Fourier. Para trabajar con este tipo de señales discretizadas en el tiempo existe un tipo de transformación armónica discreta: la transformación discreta de Fourier [26]. Dicha transformación es equivalente a la transformación de Fourier para señales continuas, pero se aplica a señales discretizadas temporalmente [27].

Se considera una señal discretizada temporalmente, $\{x_i\}$. Dicha señal corresponde con una sucesión numérica: se dispone de los valores de la señal para un conjunto discreto de

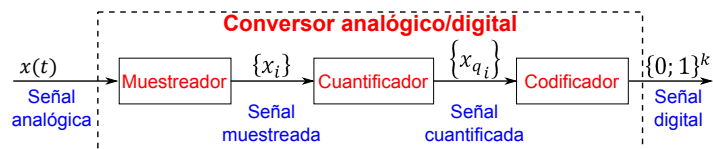


Figura 8.2: Proceso de digitalización de una señal

tiempos. La transformada discreta de Fourier transforma la sucesión $\{x_i\}$ en una sucesión N-periódica $\{\hat{x}_k\}$, según la expresión:

$$\hat{x}_k = \sum_{i=1}^N x_i \cdot e^{-2\pi \cdot j \cdot \frac{k \cdot i}{N}} \quad \forall k \in \mathbb{Z} \quad (8.4)$$

Por lo tanto, la transformada discreta de Fourier convierte una lista finita de muestras de una señal (la sucesión $\{x_i\}$) en la lista de coeficientes de una combinación finita de señales sinusoidales complejas, ordenada por frecuencias [30]. La sucesión $\{\hat{x}_k\}$ corresponde con la transformada de Fourier discretizada: los valores de la transformada de Fourier de la señal original para un conjunto finito de frecuencias [28]. Su interpretación es muy similar a la interpretación de la transformada de Fourier presentada en el apartado 8.2.2. Al igual que en el caso de la transformada de Fourier, los valores de la sucesión generada por la transformación de Fourier discreta son complejos:

$$\hat{x}_k = |\hat{x}_k| \cdot e^{j \cdot \arg(\hat{x}_k)} \quad (8.5)$$

Donde $|\hat{x}_k|$ tiene una interpretación análoga a la de la magnitud espectral de la transformada de Fourier; y $\arg(\hat{x}_k)$ es equivalente a la fase espectral de la transformada de Fourier. Ambos conceptos fueron introducidos en el apartado anterior. En consecuencia, la transformación discreta de Fourier es análoga a la transformación de Fourier, con la única diferencia que se aplica a señales discretizadas en el tiempo, como las que se obtienen con los instrumentos de medida digitales empleados en el presente trabajo.

La transformación discreta de Fourier puede expresarse en forma matricial:

$$\vec{\hat{x}} = \mathbf{W} \cdot \vec{x} \quad (8.6)$$

Donde, por un lado, \vec{x} denota el vector de la señal discretizada en el dominio del tiempo. Cada elemento de dicho vector corresponde con un elemento de la sucesión $\{x_i\}$. Por otro lado, $\vec{\hat{x}}$ representa el vector de la transformada discreta de Fourier de la señal. Cada elemento de dicho vector corresponde con un elemento de la sucesión $\{\hat{x}_k\}$. Y finalmente, \mathbf{W} corresponde con la matriz de la transformación discreta de Fourier. Dicha matriz es una matriz cuadrada $N_p \times N_p$, donde N_p denota el número de puntos de la señal discretizada, que coincide con el tamaño del vector \vec{x} . La matriz \mathbf{W} viene dada por la expresión siguiente [27]:

$$\mathbf{W} = \frac{1}{\sqrt{N_p}} \cdot \mathbf{V}_{\omega_{N_p}} \quad (8.7)$$

Donde $N_p^{-1/2}$ corresponde con un factor de normalización. Dicho factor es necesario para que la transformación sea unitaria [27], es decir, para que se conserve la potencia del dominio temporal en el dominio de la frecuencia. $\mathbf{V}_{\tilde{\omega}_{N_p}}$ denota la matriz de Vandermonde para las raíces N_p -ésimas complejas de la unidad, $\tilde{\omega}_{N_p}$. Dicha matriz corresponde con la siguiente matriz cuadrada $N_p \times N_p$:

$$\mathbf{V}_{\tilde{\omega}_{N_p}} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & \cdots & 1 \\ 1 & \tilde{\omega}_{N_p} & \tilde{\omega}_{N_p}^2 & \tilde{\omega}_{N_p}^3 & \cdots & \tilde{\omega}_{N_p}^{N_p-1} \\ 1 & \tilde{\omega}_{N_p}^2 & \tilde{\omega}_{N_p}^4 & \tilde{\omega}_{N_p}^6 & \cdots & \tilde{\omega}_{N_p}^{2(N_p-1)} \\ 1 & \tilde{\omega}_{N_p}^3 & \tilde{\omega}_{N_p}^6 & \tilde{\omega}_{N_p}^9 & \cdots & \tilde{\omega}_{N_p}^{3(N_p-1)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \tilde{\omega}_{N_p}^{N_p-1} & \tilde{\omega}_{N_p}^{2(N_p-1)} & \tilde{\omega}_{N_p}^{3(N_p-1)} & \cdots & \tilde{\omega}_{N_p}^{(N_p-1) \cdot (N_p-1)} \end{pmatrix} \quad (8.8)$$

Donde $\tilde{\omega}_{N_p}$ denota la raíz primitiva N_p -ésima de la unidad siguiente:

$$\tilde{\omega}_{N_p} = e^{\frac{2\pi \cdot j}{N_p}} \quad (8.9)$$

La FFT (Fast Fourier Transform) es el principal algoritmo empleado actualmente para calcular la transformada de Fourier discreta [28]. Su uso está ampliamente extendido en los campos de la Ciencia y la Ingeniería, y fue bautizado como el “algoritmo numérico más importante de la historia” por Strang [33]. Existe una gran cantidad de variantes del algoritmo FFT, pero la idea general de todos ellos es factorizar la matriz \mathbf{W} en producto de factores dispersos [34]. Por lo tanto, la FFT lleva exactamente al mismo resultado que la transformación de Fourier discreta, pero en un tiempo mucho menor. El número de operaciones a realizar (y por lo tanto, el tiempo) es proporcional a N_p^2 en el caso de aplicar directamente la definición de transformación de Fourier discreta; mientras que en el caso de la FFT es proporcional a $N_p \cdot \log(N_p)$ [28]. Esto se traduce en un aumento importante de la velocidad de computación al emplear el algoritmo FFT, sobre todo para conjuntos de datos grandes. Esta es la razón por la que es muy común emplear el algoritmo FFT para calcular la transformada de Fourier discreta de una señal discretizada en el tiempo.

Raíces n-esimas complejas de la unidad

Las raíces n-esimas complejas de la unidad, ω_n , también denominadas números de De Moivre, son las soluciones en \mathbb{C} de la ecuación $z^n = 1$. Por el teorema fundamental del álgebra, existen exactamente n raíces n-esimas de la unidad:

$$\omega_n = e^{2\pi \cdot j \cdot \frac{k}{n}} \quad \text{con } k \in \{0; 1; \dots; n-1\}$$

Se puede demostrar que los números de De Moivre (para $n > 2$) están localizados sobre el círculo unitario del plano complejo, y que forman los vértices de un polígono regular de n lados con un vértice sobre el punto $1 + 0j$ de dicho plano.

Las raíces n-esimas complejas de la unidad corresponden con un grupo cíclico de orden n : el conjunto de las raíces n-esimas complejas de la unidad pueden expresarse como las n primeras potencias de un generador. Dicho generador, se denomina raíz primitiva n-esima de la unidad. Las raíces primitivas n-esimas de la unidad vienen dadas por la expresión anterior para el caso en que k y n son coprimos:

$$e^{2\pi \cdot j \cdot \frac{k}{n}} \quad \text{con } \text{mcd}(k; n) = 1$$

Así por ejemplo, el caso $k = 1$ corresponde con una raíz primitiva n-esima de la unidad. Esta raíz primitiva tiene una gran relevancia en el contexto de la transformación discreta de Fourier. Dicha raíz primitiva se define como:

$$\tilde{\omega}_n = e^{\frac{2\pi \cdot j}{n}}$$

Por tratarse de un generador del grupo cíclico (al ser raíz primitiva), el conjunto de las raíces n-esimas de la unidad corresponde con el conjunto de las n primeras potencias de $\tilde{\omega}_n$: $\{1; \tilde{\omega}_n; \tilde{\omega}_n^2; \dots; \tilde{\omega}_n^{n-1}\}$.

Matriz de Vandermonde

En álgebra lineal se define la matriz de Vandermonde como una matriz en la que los elementos de cada fila corresponden con los n primeros elementos de una progresión geométrica de primer término 1 y razón α_i . Este tipo de matrices fue bautizado en honor al matemático francés Alexandre Théophile Vandermonde; y se emplean principalmente en la interpolación polinómica de Hermite, y en la transformada discreta de Fourier. En este tipo de matrices se tiene que $V_{i,j} = \alpha_i^{j-1}$. Así por ejemplo, en el caso de una matriz de Vandermonde $m \times n$:

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} 1 & \alpha_1 & \alpha_1^2 & \dots & \alpha_1^{n-1} \\ 1 & \alpha_2 & \alpha_2^2 & \dots & \alpha_2^{n-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \alpha_m & \alpha_m^2 & \dots & \alpha_m^{n-1} \end{pmatrix}$$



Abraham De Moivre (1667-1754)



Matemático francés nacido en 1667 en Vitry-le-François, un pueblo del noreste de Francia. Hijo de Daniel De Moivre, un cirujano protestante. A pesar de su religión, su primer colegio fue una escuela católica en Vitry. A los 11 años, ingresó en una academia protestante en Sedan. En 1682, la academia protestante de Sedan fue cerrada, y de Moivre se trasladó a Saumur, donde estudió lógica durante 2 años. A pesar de que las matemáticas no formaban parte del temario, De Moivre leyó varios trabajos sobre matemáticas por su propia cuenta. En 1684, De Moivre se trasladó a París para estudiar física. En 1685, el rey Luis XIV promulgó el Edicto de Fontainebleau, por el cual revocó el Edicto de Nantes. A partir de ese momento la persecución religiosa de los protestantes se intensificó dramáticamente. De Moivre fue enviado a la Prieuré de Saint-Martin, una escuela a la que las autoridades enviaban a los niños protestantes para su adoctrinamiento en el catolicismo. En 1687, De Moivre abandonó Francia, y se trasladó a Londres. Cuando llegó a Londres, De Moivre ya era un matemático competente con un buen conocimiento de los textos estándar de la época. Para ganarse la vida, trabajó de profesor particular. En paralelo, continuó con sus estudios, centrandose su interés en el libro que acababa de publicar Isaac Newton, "Principia Mathematica". En 1697 ingresó como miembro de la Royal Society. A pesar de sus grandes éxitos, De Moivre no pudo obtener una cátedra de matemáticas en ninguna universidad, lo que le habría liberado de su dependencia de dar clases particulares. Por esta razón, De Moivre fue pobre toda su vida. En 1712, fue designado como miembro de la comisión creada para analizar las alegaciones de Newton y Leibniz sobre quién descubrió el cálculo.

Sus trabajos en matemáticas se centraron fundamentalmente en torno a dos temas: la teoría de la probabilidad y el aspecto analítico de la trigonometría. En 1718, publicó su libro "The Doctrine of Chance", en el que aparece la primera definición de la independencia estadística. En esa misma obra, aparece por primera vez la curva normal descrita por Gauss cincuenta años después. De Moivre había llegado a la famosa campana a través del estudio de los juegos de azar. En 1733, De Moivre propuso la hoy conocida como fórmula de Stirling que permitía aproximar $n!$. Además, De Moivre presentó los primeros resultados sobre la distribución de probabilidad de Poisson. Por ello, algunos autores consideran que la distribución de Poisson debería denominarse distribución de De Moivre. Fue el primero en postular el teorema del límite central, la piedra angular de la teoría de probabilidades actual. Finalmente, su otra gran aportación fue la actualmente conocida como fórmula de De Moivre, que empleó por primera vez en 1707. Dicha fórmula introdujo la trigonometría en el análisis, y fue crucial para el desarrollo de la aritmética de los números complejos. Empleó esta fórmula para determinar las raíces n -ésimas complejas de la unidad.



Alexandre Théophile Vandermonde (1735-1796)



Músico, matemático y químico francés nacido en 1735 en París. Hijo de un médico de origen flamenco que había pasado 12 años en Oriente, y que había establecido una consulta médica en París. Desde una edad muy temprana, Vandermonde mostró un gran interés por la música en general, y por el violín en particular; que fue fervientemente alentado por su padre. Vandermonde no mostró ningún interés especial por las matemáticas, hasta los 35 años. En 1771, fue elegido miembro de l'Académie des Sciences, a pesar de haber publicado un único trabajo matemático. Entre

1771 y 1772 publicó sus únicos 4 artículos matemáticos. A partir de esa fecha, se dedicó a trabajar en otros campos de la Ciencia. Así por ejemplo, en 1777 publicó los resultados de los experimentos que realizó con Etienne Bezout y Antoine Laurent Lavoisier sobre el efecto de las bajas temperaturas. Dichos estudios fueron motivados por la investigación de los efectos de una helada severa que se había producido en 1776. Diez años más tarde, publicó dos trabajos con Gaspard Monge y Claude Louis Berthollet sobre la fabricación de acero. El objetivo de estos estudios era mejorar el acero empleado para las bayonetas. En 1778 y en 1780, Vandermonde publicó sus dos obras sobre la teoría de la música. En 1782, fue nombrado director del Conservatoire des Arts et Métiers. Al igual que su gran amigo Gaspard Monge, fue un firme partidario de la Revolución Francesa desde su comienzo en 1789. En 1792, fue nombrado jefe del Bureau de l'Habillement des Armées; y en 1795, fue nombrado miembro de l'Institut National. Tuvo una mala salud toda su vida, hasta su muerte en 1796 en París.

A pesar de que sus estudios abarcan un gran abanico de campos, hoy en día es especialmente conocido por sus trabajos en matemáticas. En su primer trabajo matemático, "Mémoire sur la résolution des équations", aborda el problema de las funciones simétricas y la resolución de polinomios ciclotómicos, anticipando lo que posteriormente se conocería como teoría de Galois. Su segunda obra, "Remarques sur des problèmes de situation", introduce conceptos clave para el desarrollo del campo de la topología. En este trabajo, Vandermonde estudió los entramados de cuerdas desde un punto de vista cuasi-topológico. En su tercer trabajo, "Mémoire sur des irrationnelles de différents ordres avec une application au cercle", abordó la combinatoria; y en su cuarto trabajo matemático, "Mémoire sur l'élimination" introdujo algunos conceptos fundamentales de la Teoría de los Determinantes. Hoy en día, su nombre se asocia principalmente a dicha teoría. Lo curioso es que si bien actualmente el nombre de Vandermonde se relaciona principalmente con el determinante de Vandermonde, dicho concepto no aparece explícitamente en ninguno de sus trabajos. De hecho, en aquella época el concepto de matriz no estaba ni siquiera definido; por lo que obviamente el concepto de matriz de Vandermonde no fue introducido por Vandermonde, aunque esté bautizado en su honor.

8.2.4 Implementación práctica

Como se introdujo en el apartado 8.1.2, el método desarrollado en este trabajo para la evaluación de la linealidad del sistema es un método basado en el análisis de la respuesta del sistema en el dominio de la frecuencia. Como se explicó en el apartado anterior, en este caso se trabaja con señales digitalizadas. Por esta razón, en el presente trabajo se empleó la transformación discreta de Fourier, y en particular el algoritmo FFT, para convertir las señales medidas en el dominio temporal al dominio de la frecuencia.

El software Nova[®], empleado para el control del galvanostato-potenciostato durante las medidas de impedancias, lleva incorporado el algoritmo FFT: permite obtener directamente las señales (tanto de intensidad como de voltaje) en el dominio de la frecuencia. Por lo tanto, en el presente trabajo no se implementó el algoritmo FFT, sino que se empleó el algoritmo FFT incorporado en el software Nova[®]. Durante el proceso de medida, tras la medida para cada una de las frecuencias, el programa va construyendo por anexión un archivo .txt con los resultados de la aplicación del algoritmo FFT a las señales de intensidad y voltaje medidas en el dominio temporal para esa frecuencia. Se genera un bloque de resultados por cada frecuencia excitada. El archivo de texto final generado por Nova[®] está compuesto por N_f bloques:

Bloque asociado a f_1
 Bloque asociado a f_2
 ⋮
 Bloque asociado a f_{N_f}

Donde f_i denotan las componentes del vector de frecuencias excitadas, \vec{f} . El archivo contiene tres columnas:

- Columna 1: Valores de la variable independiente del dominio de la frecuencia para los que se ha calculado la transformada de Fourier discreta de las señales.
- Columna 2: Valor de la transformada de Fourier discreta de la señal intensidad para cada valor de la variable independiente.
- Columna 3: Valor de la transformada de Fourier discreta de la señal voltaje para cada valor de la variable independiente.

Por lo tanto, cada línea de un bloque corresponde con un valor diferente de la variable independiente del dominio de la frecuencia, y de los valores de las transformadas de Fourier discretas de ambas señales (intensidad y voltaje) para ese valor de la variable independiente. Cada línea del archivo de texto generado tiene el siguiente formato:

String_tipo1\tString_tipo2\tString_tipo2\n

Donde \t denota el carácter de tabulación y \n representa el carácter salto de línea. El String_tipo1 es un string numérico típico; mientras que el String_tipo2 es un string de la forma:

$$(\text{String_tipo1} \pm I * \text{String_tipo1})$$

Así por ejemplo, una línea del archivo de texto es de la forma:

$$624.99 \quad (1.57E - 08 - I * 9.97E - 09) \quad (1.76E - 07 - I * 2.65E - 08)$$

Mediante las rutinas de lectura de archivos de texto y manipulación de strings de Labview[®], se puede cargar dicho archivo de texto al Labview[®] para el posterior procesado de los resultados. La matriz numérica generada por Labview[®] al cargar el archivo de texto FFT creado por el Nova[®] se denominará matriz FFT, y se denotará por \mathbf{F} :

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \vec{\vartheta} & \vec{I} & \vec{U} \end{pmatrix} \quad (8.10)$$

Donde $\vec{\vartheta}$ denota el vector de valores de la variable independiente del dominio de la frecuencia; \vec{I} y \vec{U} representan los vectores de valores de las transformadas de Fourier discretas de las señales intensidad y voltaje respectivamente. Como se explicó en los apartados anteriores, las transformadas de Fourier son complejas. Como se puede ver en el formato del String_tipo2, dichos valores complejos vienen dados en forma binómica. La fase espectral no aporta información sobre la no linealidad del sistema [9], por lo que el parámetro relevante para la evaluación de la linealidad es la amplitud espectral. Por esta razón, el primer paso es extraer las amplitudes espectrales de la matriz FFT:

$$|\hat{I}_i| = \sqrt{(\Re[\hat{I}_i])^2 + (\Im[\hat{I}_i])^2} \quad (8.11)$$

$$|\hat{U}_i| = \sqrt{(\Re[\hat{U}_i])^2 + (\Im[\hat{U}_i])^2} \quad (8.12)$$

Donde $|\hat{I}_i|$ denota la amplitud espectral de la transformada de Fourier de la señal intensidad; y $|\hat{U}_i|$ representa la amplitud espectral de la transformada de Fourier de la señal voltaje. Se obtienen de esta manera los vectores de amplitudes espectrales, $\vec{|\hat{I}_i|}$ y $\vec{|\hat{U}_i|}$. Se puede definir la matriz de amplitudes espectrales como la matriz:

$$\mathbf{A}_{\mathfrak{F}} = \begin{pmatrix} \vec{\vartheta} & \vec{|\hat{I}_i|} & \vec{|\hat{U}_i|} \end{pmatrix} \quad (8.13)$$

Como se ha explicado anteriormente, el archivo de texto a partir del que se ha construido la matriz FFT y posteriormente la matriz de amplitudes espectrales, esta formado por N_f bloques. Cada uno de estos bloques corresponde con los resultados obtenidos para una determinada frecuencia excitada. Por lo tanto, la matriz de amplitudes espectrales estará formada por N_f submatrices:

$$\mathbf{A}_{\mathfrak{F}} = \begin{pmatrix} \mathbf{A}_{\mathfrak{F}_1} \\ \mathbf{A}_{\mathfrak{F}_2} \\ \vdots \\ \mathbf{A}_{\mathfrak{F}_{N_f}} \end{pmatrix} \quad (8.14)$$

Donde $\mathbf{A}_{\mathfrak{F}_i}$ denota la submatriz de amplitudes espectrales asociada a la frecuencia excitada i -ésima. Cada una de estas submatrices de amplitudes espectrales tiene la forma siguiente:

$$\mathbf{A}_{\mathfrak{F}_i} = \begin{pmatrix} \vartheta_{i_1} & |\hat{I}|_{i_1} & |\hat{U}|_{i_1} \\ \vartheta_{i_2} & |\hat{I}|_{i_2} & |\hat{U}|_{i_2} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vartheta_{i_{m_i}} & |\hat{I}|_{i_{m_i}} & |\hat{U}|_{i_{m_i}} \end{pmatrix} \quad (8.15)$$

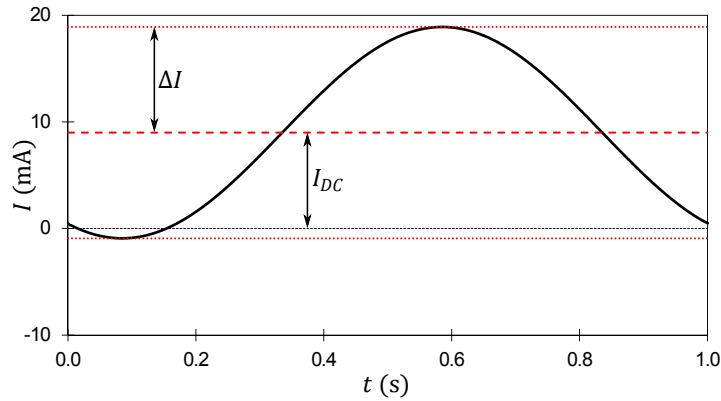
Los subíndices i indican que se trata de la submatriz de amplitudes espectrales asociada al elemento i -ésimo del vector de frecuencias excitadas. m_i denota el número de valores de la variable independiente del dominio de la frecuencia consideradas al aplicar el algoritmo FFT a las señales asociadas a la frecuencia excitada i -ésima. Se tiene que $\mathbf{A}_{\mathfrak{F}_i} \in \mathcal{M}_{m_i \times 3}(\mathbb{R}) \quad \forall i \in \{1; 2; \dots; N_f\}$. El primer valor de la variable independiente del dominio de la frecuencia, para todas las frecuencias excitadas, es el elemento nulo (componente DC). Por lo tanto:

$$\vartheta_{i_1} = 0 \quad \forall i \in \{1; 2; \dots; N_f\} \quad (8.16)$$

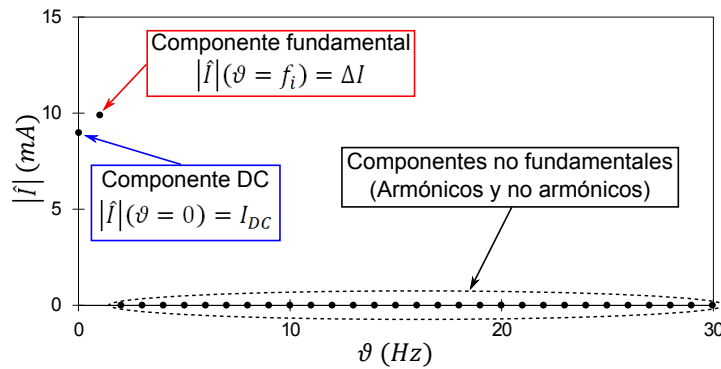
Esta propiedad se empleó para la extracción de las diferentes submatrices de amplitudes espectrales de la matriz de amplitudes espectrales. Puesto que a priori no se conoce los valores de m_i para las diferentes frecuencias excitadas, no se puede realizar la descomposición a partir del número de filas de cada submatriz. Por esta razón, en este trabajo, la identificación de las diferentes submatrices se implementó mediante la búsqueda de elementos nulos en la primera columna de la matriz de amplitudes espectrales. Este procedimiento no puede dar lugar a una mala identificación de las submatrices puesto que únicamente se puede tener un elemento nulo en la primera columna para la primera línea

de cada submatriz (no hay posibilidad de tener elementos nulos en la primera columna, en las filas interiores de cada submatriz).

La figura 8.3 muestra un ejemplo de los resultados que se obtienen. Dicha figura corresponde con la señal perturbación para una frecuencia excitada de 1 Hz, en el dominio del tiempo (figura 8.3a); y su amplitud espectral en el dominio de la frecuencia (figura 8.3b). El valor nulo de la variable independiente del dominio de la frecuencia, $\vartheta = 0$, corresponde con la componente DC de la señal; mientras que la componente fundamental se obtiene para un valor de la variable independiente del dominio de la frecuencia igual a la frecuencia excitada, $\vartheta = f_i$. Los demás valores de la variable independiente del dominio de la frecuencia corresponden con frecuencias no fundamentales. Los ϑ múltiplos de la frecuencia fundamental corresponden con los armónicos no fundamentales de la señal.



(a) Dominio temporal



(b) Amplitud espectral en el dominio de la frecuencia

Figura 8.3: Señal perturbación para $f = 1$ Hz en el dominio del tiempo, y su amplitud espectral en el dominio de la frecuencia

Como se introdujo en el capítulo 7, al emplear el método monoseno para la medición de impedancias electroquímicas, se aplica una señal perturbación senoidal simple de una frecuencia determinada (i.e. frecuencia excitada). Dicho tipo de señales tienen transformadas de Fourier del tipo mostrado en la figura 8.3: los únicos valores de amplitud espectral no despreciables son la componente DC ($\vartheta = 0$) y la componente fundamental ($\vartheta = f_i$). La amplitud espectral para los demás valores de ϑ tiene valores despreciables, en caso de que el nivel de ruido en la señal sea lo suficientemente bajo. En caso de que el sistema sea lineal, la señal respuesta es también una señal senoidal simple: que por lo tanto, tiene una gráfica de la amplitud espectral en el dominio de la frecuencia del mismo tipo que el descrito para la señal perturbación. En caso de que no se cumpla la condición de linealidad del sistema, las amplitudes espectrales de las componentes no fundamentales aumentan hasta convertirse en no despreciables frente a la componente fundamental [9]. Por lo tanto, a partir de la representación de las amplitudes espectrales de la señal respuesta en el dominio de la frecuencia se puede evaluar la linealidad del sistema: en caso de que las componentes no fundamentales sean despreciables frente a la componente fundamental, se puede deducir que se cumple la condición de linealidad; mientras que en el caso contrario, se puede deducir que no se cumple dicha condición.

La evaluación de la linealidad directamente a partir de la representación de las amplitudes espectrales de la señal respuesta en el dominio de la frecuencia presenta un inconveniente principal: el exceso de información. Se obtiene uno de estos gráficos por cada frecuencia excitada, que deben analizarse uno a uno por separado. El objetivo de este trabajo es construir indicadores que consigan sintetizar toda la información del conjunto de gráficos de amplitudes espectrales en un número reducido de parámetros, que permitan la evaluación de la linealidad del sistema.

8.3 Indicadores de síntesis de información

8.3.1 Ratio señal-componente

La submatriz de amplitudes espectrales asociada a la frecuencia excitada i -ésima se definió mediante la expresión 8.15. En dicha expresión, las amplitudes espectrales de las señales vienen dadas en las unidades de medida de las propias señales: en amperios y voltios respectivamente. Sin embargo, para magnitudes que se extienden sobre rangos relativamente amplios (como es el caso de las amplitudes espectrales de las señales intensidad y voltaje) es preferible emplear la unidad logarítmica decibelio, dB. Se trata de una unidad ratio que facilita la comparación de valores de órdenes de magnitud diferentes [32].

Sea X una señal genérica (de voltaje o intensidad). La señal X en escala de decibelios, se denota por $\mathcal{L}X$, y viene dada por la expresión:

$$\vartheta X = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{X}{X_{\text{ref}}} \right) \quad (8.17)$$

Donde X denota el valor medido de la señal; y X_{ref} representa el valor de referencia. Por lo tanto, la conversión de una magnitud a escala de decibelios requiere la elección de un valor de referencia. Así por ejemplo, en acústica, campo en el que se emplea extensamente la escala del decibelio, se toma el umbral de audición humano como referencia. Como se ha explicado anteriormente, se quiere comparar la componente fundamental con las componentes no fundamentales de las señales. Por lo tanto, en este caso, lo lógico es tomar como valor de referencia para cada frecuencia excitada la componente fundamental de cada una de las dos señales (intensidad y voltaje) para dicha frecuencia excitada.

Para cada frecuencia excitada i , la componente fundamental se encontrará en una posición diferente de la submatriz de amplitudes espectrales correspondiente. Se define el índice s_i , para la frecuencia excitada i -ésima, como el índice de posición de la componente fundamental en la submatriz de amplitudes espectrales i -ésima: la línea de la submatriz i para la que la variable independiente del dominio de la frecuencia es igual a la frecuencia excitada i -ésima. Por lo tanto, el subíndice s_i corresponde con el subíndice que cumple:

$$\vartheta_{i_{s_i}} = f_i \quad (8.18)$$

Las amplitudes espectrales de la componente fundamental corresponden con las amplitudes espectrales asociadas a ϑ igual a la frecuencia excitada correspondiente. Por la definición del subíndice s_i , se tiene que las amplitudes espectrales de la componente fundamental para la frecuencia excitada i -ésima, $|\widehat{I}|_{i_{\text{señal}}}$ y $|\widehat{U}|_{i_{\text{señal}}}$, vienen dadas por las expresiones:

$$|\widehat{I}|_{i_{\text{señal}}} = |\widehat{I}|_{i_{s_i}} \quad (8.19)$$

$$|\widehat{U}|_{i_{\text{señal}}} = |\widehat{U}|_{i_{s_i}} \quad (8.20)$$

Estos son los valores que se toman como referencia para la definición de las escalas relativas en decibelios para cada una de las señales. Por lo que, las escalas relativas de decibelios para las amplitudes espectrales de la intensidad y el voltaje para cada una de las frecuencias excitadas se definen mediante las expresiones:

$$\vartheta I_k = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{|\widehat{I}|_{i_k}}{|\widehat{I}|_{i_{\text{señal}}}} \right) = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{A_{\mathfrak{F}_{i_k,2}}}{A_{\mathfrak{F}_{i_{s_i},2}}} \right) \quad \forall k \in \{2; 3; \dots; m_i\} \quad (8.21)$$

$$\wp U_{i_k} = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{|\widehat{U}|_{i_k}}{|\widehat{U}|_{i_{\text{señal}}}} \right) = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{A_{\mathfrak{F}_{i_k,3}}}{A_{\mathfrak{F}_{i_s,3}}} \right) \quad \forall k \in \{2; 3; \dots; m_i\} \quad (8.22)$$

Obsérvese que el caso $k = 1$ no se ha incluido en las expresiones anteriores. Como se mencionó anteriormente, el subíndice $k = 1$ corresponde con la componente DC de la señal. Dicha componente no debe compararse con la componente fundamental, puesto que la componente DC no aporta ninguna información para la evaluación de la linealidad del sistema [35]. Como se verá a continuación, se va a emplear el operador máximo. En consecuencia, una manera de excluir a la componente DC del análisis, es emplear las siguientes definiciones arbitrarias:

$$\wp I_{i_1} = -\infty \quad (8.23)$$

$$\wp U_{i_1} = -\infty \quad (8.24)$$

Labview[®] permite la implementación práctica de estas definiciones, por tener definido el infinito. En caso de querer implementar el método en algún otro lenguaje de programación que no permitiera la asignación del valor infinito a las variables, habría dos maneras de implementar las definiciones anteriores de forma práctica. En primer lugar, se podría asignar a estas variables un valor extremadamente pequeño, como por ejemplo -10^{1000} ; que pese a no ser estrictamente $-\infty$, en la práctica es equivalente. En segundo lugar, se podría eliminar la primera fila de la matriz. De emplear este método, la matriz que se va a definir a continuación no tendría una equivalencia de índices con la matriz $\mathbf{A}_{\mathfrak{F}}$; y debería realizarse un mapeo de índices, para convertir los índices de la matriz $\mathbf{A}_{\mathfrak{F}}$ en los índices correspondientes de la nueva matriz, y viceversa.

Por otro lado, en el caso $k = s_i$ se tiene:

$$\wp I_{i_{s_i}} = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{A_{\mathfrak{F}_{i_{s_i},2}}}{A_{\mathfrak{F}_{i_{s_i},2}}} \right) = 0 \quad (8.25)$$

$$\wp U_{i_{s_i}} = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{A_{\mathfrak{F}_{i_{s_i},3}}}{A_{\mathfrak{F}_{i_{s_i},3}}} \right) = 0 \quad (8.26)$$

Por lo que para $\vartheta_{i_{s_i}} = f_i$, $\wp I_{i_{s_i}}$ y $\wp U_{i_{s_i}}$ son nulos: las componentes fundamentales de ambas señales (intensidad y voltaje) para cada frecuencia excitada son nulas al convertirlas a la escala relativa en decibelios. Esto es lógico puesto que dichas componentes fundamentales son las que se emplean como referencia para la definición de las escalas relativas.

Se define la submatriz de amplitudes espectrales en escala relativa asociada a la frecuencia excitada i -ésima, $\mathbf{A}_{\text{dB},i}$, como la matriz:

$$\mathbf{A}_{dB_i} = \begin{pmatrix} 0 & -\infty & -\infty \\ \vartheta_{i_2} & \wp I_{i_2} & \wp U_{i_2} \\ \vartheta_{i_3} & \wp I_{i_3} & \wp U_{i_3} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vartheta_{i_{s_i-1}} & \wp I_{i_{s_i-1}} & \wp U_{i_{s_i-1}} \\ \vartheta_{i_{s_i}} & 0 & 0 \\ \vartheta_{i_{s_i+1}} & \wp I_{i_{s_i+1}} & \wp U_{i_{s_i+1}} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vartheta_{i_{m_i}} & \wp I_{i_{m_i}} & \wp U_{i_{m_i}} \end{pmatrix} \quad (8.27)$$

Al igual que las submatrices de amplitudes espectrales en escala absoluta, las submatrices de amplitudes espectrales en escala relativa tienen m_i filas, por lo que $\mathbf{A}_{dB_i} \in \mathcal{M}_{m_i \times 3}(\mathbb{R}) \quad \forall i \in \{1; 2; \dots; N_f\}$. Las matrices \mathbf{A}_{dB_i} son equivalentes a las matrices \mathbf{A}_{\wp_i} . La única diferencia es que las primeras están en escala relativa, mientras que las segundas están en escala absoluta. Por lo tanto, la transformación anterior corresponde con una transformación de escala: la información se conserva, no se produce una síntesis de la información. Tras esta transformación se siguen teniendo N_f matrices con m_i líneas.

La figura 8.4 muestra un ejemplo de las amplitudes espectrales en escala absoluta (figura 8.4a) y en escala relativa (figura 8.4b) para una señal respuesta para una frecuencia excitada de 1 Hz. Se observa que la componente principal, que se emplea como referencia, corresponde con la amplitud espectral asociada a $\vartheta = 1$ Hz (la frecuencia excitada): para dicha ϑ , la amplitud espectral en escala relativa es nula. Nótese que se puede realizar una comparación mucho más eficiente en escala relativa que en escala absoluta: en escala absoluta no es posible diferenciar adecuadamente las componentes no fundamentales, por ser de órdenes de magnitud diferentes a los de la componente DC y la componente fundamental; sin embargo, en escala relativa sí que es posible distinguirlas. Esta es la razón por la que se debe realizar la transformación de escala absoluta a escala relativa antes de sintetizar la información.

A continuación, se quiere sintetizar la información contenida en cada submatriz. La no linealidad del sistema se traduce por el aumento de las componentes no fundamentales del sistema. Por esta razón, interesan las componentes no fundamentales con mayor amplitud espectral: el valor más representativo de cada submatriz (para cada una de las dos señales) corresponderá con la amplitud espectral de componente no fundamental máxima. Se definen por lo tanto los parámetros $\wp I_{max_i}$ y $\wp U_{max_i}$, para cada submatriz i :

$$\wp I_{max_i} = \max_{\substack{k \in \{1; 2; \dots; m_i\} \\ k \neq s_i}} \wp I_{i_k} = \max_{\substack{k \in \{1; 2; \dots; m_i\} \\ k \neq s_i}} A_{dB_{i,k,2}} \quad (8.28)$$

$$\wp U_{max_i} = \max_{\substack{k \in \{1; 2; \dots; m_i\} \\ k \neq s_i}} \wp U_{i_k} = \max_{\substack{k \in \{1; 2; \dots; m_i\} \\ k \neq s_i}} A_{dB_{i,k,3}} \quad (8.29)$$

La interpretación geométrica de estos parámetros es que corresponden con la distancia en términos relativos de la componente fundamental de cada señal (voltaje e intensidad para cada frecuencia excitada) a la componente no fundamental más importante de dicha señal. En la figura 8.4b se muestra la definición del parámetro $\wp U_{max}$ sobre la representación de las amplitudes espectrales en escala relativa en el dominio de la frecuencia para una frecuencia excitada de 1 Hz. Evidentemente, el parámetro $\wp I_{max}$ tiene una definición análoga.

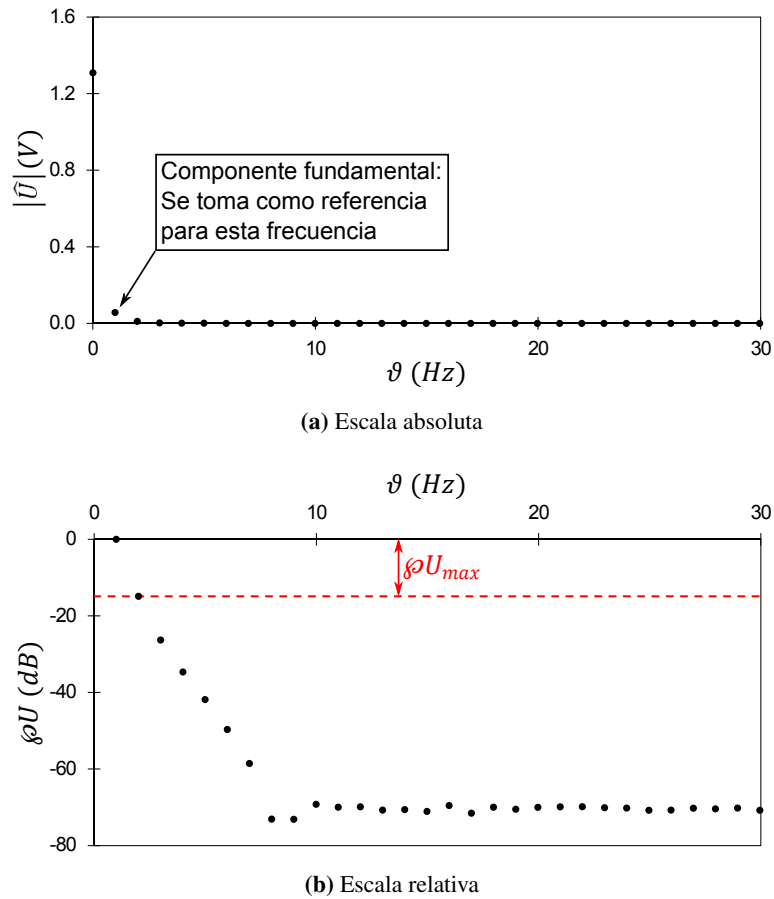


Figura 8.4: Amplitudes espectrales de la señal respuesta para una frecuencia excitada de $f = 1$ Hz

De esta manera, cada submatriz se ha sintetizado por dos valores, $\wp I_{max_i}$ y $\wp U_{max_i}$. Se trata de las distancias en dB de la componente fundamental a la componente no fundamental más importante, para cada señal (intensidad y voltaje) para cada frecuencia excitada. Se puede definir, por lo tanto, la siguiente matriz:

$$\mathbf{A}_{dB \max} = \begin{pmatrix} f_1 & \wp I_{max_1} & \wp U_{max_1} \\ f_2 & \wp I_{max_2} & \wp U_{max_2} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ f_{N_f} & \wp I_{max_{N_f}} & \wp U_{max_{N_f}} \end{pmatrix} \quad (8.30)$$

Donde $\mathbf{A}_{dB \max}$ denota la matriz de comparación de componentes fundamentales con la correspondiente componente no fundamental más importante. Esta matriz da para cada frecuencia excitada y cada una de las dos señales (voltaje e intensidad), la distancia relativa en decibelios entre la componente fundamental y la componente no fundamental más importante de dicha señal. Se trata de una matriz de N_f filas, por lo que $\mathbf{A}_{dB \max} \in \mathcal{M}_{N_f \times 3}(\mathbb{R})$. Por lo tanto, con esta transformación se ha pasado de N_f matrices $m_i \times 3$, a una única matriz $N_f \times 3$.

La representación del parámetro $\wp I_{max}$ en función de la frecuencia excitada f se denomina curva $\wp I$; mientras que la representación del parámetro $\wp U_{max}$ en función de la frecuencia excitada f se denomina curva $\wp U$. En la figura 8.5 se muestra un ejemplo de curva $\wp U$.

Se define la frecuencia crítica asociada a la señal intensidad, a la frecuencia excitada para la que el parámetro $\wp I_{max}$ es máximo. De la misma manera, se define la frecuencia crítica asociada a la señal voltaje, a la frecuencia excitada para la que el parámetro $\wp U_{max}$ es máximo. Los parámetros $\wp I_{max}$ y $\wp U_{max}$ asociados a sus respectivas frecuencias críticas, se denominan valores críticos de dichos parámetros, y se denotan por $\wp I_c$ y $\wp U_c$ respectivamente:

$$\wp I_c = \max_{i \in \{1; 2; \dots; N_f\}} \wp I_{max_i} = \max_{i \in \{1; 2; \dots; N_f\}} A_{dB \max_{i,2}} \quad (8.31)$$

$$\wp U_c = \max_{i \in \{1; 2; \dots; N_f\}} \wp U_{max_i} = \max_{i \in \{1; 2; \dots; N_f\}} A_{dB \max_{i,3}} \quad (8.32)$$

Estos parámetros críticos son representativos del conjunto de puntos desde un punto de vista de la evaluación de la linealidad, puesto que corresponden con las componentes no fundamentales más importantes. La interpretación geométrica del parámetro crítico y de la frecuencia crítica se puede ver en la figura 8.5.

En resumen, con esta transformación se ha pasado de una matriz $N_f \times 3$ a dos valores escalares. Y en global, tras el conjunto de transformaciones se ha pasado de N_f matrices $m_i \times 3$, a dos valores escalares. Por lo tanto, se ha conseguido construir unos parámetros que sintetizan eficazmente la gran cantidad de información contenida en las señales en

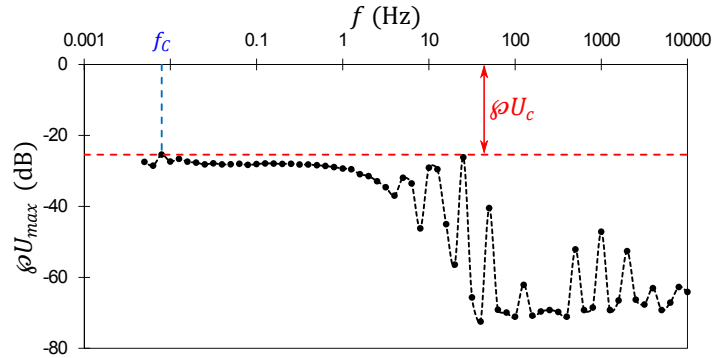


Figura 8.5: Curva ϕU y definición del parámetro ϕU_c

el dominio de la frecuencia, con el objetivo de evaluar la linealidad del sistema. En los apartados siguientes, se presentará la validación experimental del método, en la que se comprobará si efectivamente estos parámetros de síntesis evalúan satisfactoriamente la linealidad del sistema.

8.3.2 Distorsión armónica total

La distorsión armónica total es un parámetro empleado extensamente para cuantificar el nivel de armónicos en señales de corriente o voltaje [36]. Se trata de un parámetro muy extendido en ingeniería eléctrica, y su uso más común es el control de calidad del suministro eléctrico. De hecho dicho parámetro aparece en normativa nacional [37], e internacional [38].

Como ya se ha explicado anteriormente, la no linealidad del sistema produce señales respuesta con un alto contenido armónico (componentes no fundamentales de alta amplitud respecto a la componente fundamental). Por esta razón, el parámetro de distorsión armónica total también es un buen candidato para emplearlo como parámetro de evaluación de la linealidad. En la literatura se encuentran dos definiciones diferentes de la tasa de distorsión armónica total de una señal. Por una parte, en una de las definiciones se toma como referencia la componente fundamental de la señal. Mientras que en la segunda definición se toma como referencia el valor eficaz de la señal. Se ha demostrado que la primera definición es una medida mejor del contenido armónico de una señal [39]. Por este motivo, en este trabajo se consideró la primera definición. Dada una señal X (que puede ser tanto una señal de voltaje como una señal de intensidad), su tasa de distorsión armónica total, THDX, se define como:

$$\text{THDX} = \frac{1}{X_{b1}} \cdot \sqrt{\sum_{k=2}^{+\infty} X_{bk}^2} \quad (8.33)$$

Donde X_{h_1} corresponde con la componente fundamental de la señal; y X_{h_k} representa la componente de la señal asociada al armónico de orden k . Los armónicos de una señal corresponden con las componentes de dicha señal cuyas frecuencias son múltiplos enteros de la frecuencia fundamental de la señal [27]: El armónico de orden k corresponde con la componente cuya frecuencia es el múltiplo k -ésimo de la frecuencia fundamental. Nótese que la definición anterior requiere sumar las infinitas componentes armónicas. Evidentemente en la práctica esto es inviable, por lo que se suele limitar el orden máximo considerado en la suma a un valor lo suficientemente alto como para considerar despreciables los armónicos superiores. Así por ejemplo, para el control de calidad del suministro eléctrico domestico se consideran únicamente los 40 primeros armónicos [40].

En el apartado 8.2.4, se definió la submatriz de amplitudes espectrales asociada a la frecuencia excitada i -ésima. El primer paso es identificar las componentes armónicas en cada una de las submatrices, para luego poder emplearlas para calcular la distorsión armónica total de cada una de las dos señales. Para cada frecuencia excitada i , se define el vector de índices armónicos, \vec{h}_i , como:

$$\vec{h}_i = \begin{pmatrix} h_{i_1} \\ h_{i_2} \\ \vdots \\ h_{i_{Nh_i}} \end{pmatrix} \quad (8.34)$$

Donde h_{i_k} denota al índice correspondiente al armónico de orden k en la submatriz asociada a la frecuencia excitada i -ésima. Por lo tanto, h_{i_k} es el índice que cumple que:

$$\vartheta_{i_{h_{i_k}}} = k \cdot f_i \quad (8.35)$$

Por definición, el primer armónico corresponde con la componente fundamental de la señal. Por lo tanto, se tiene que:

$$h_{i_1} = s_i \quad (8.36)$$

Donde el índice s_i corresponde con el índice asociado a la componente principal de la señal, y que fue introducido en el apartado 8.3.1.

Nh_i denota el orden del armónico de mayor orden del que se dispone de datos para la frecuencia excitada i -ésima. Depende de la frecuencia excitada, pero estos valores oscilan alrededor de los 2000: el NOVA[®] proporciona los datos de aproximadamente los 2000 primeros armónicos. Por lo tanto, para cada frecuencia excitada i , Nh_i corresponde con el entero natural máximo tal que el múltiplo de la frecuencia fundamental de orden Nh_i sea

inferior al valor máximo de la variable independiente del dominio de la frecuencia de la que se dispone de datos para esa frecuencia excitada, $\vartheta_{i_{m_i}}$:

$$N h_i = \max \left\{ k \in \mathbb{N} \mid k \cdot f_i \leq \vartheta_{i_{m_i}} \right\} \quad (8.37)$$

La implementación práctica de la búsqueda de armónicos presenta una dificultad: el error de redondeo. Al obtener los múltiplos de la frecuencia fundamental por multiplicación directa del valor de la frecuencia fundamental por los diferentes enteros, se obtienen valores que por cuestiones de redondeo no corresponden exactamente con sus valores correspondientes de la submatriz de amplitudes: esto se traduce en que el programa es incapaz de identificar correctamente dichos armónicos. Esto se puede solucionar redondeando tanto el resultado de la multiplicación, como los valores de la variable independiente de la frecuencia de la submatriz de amplitudes, con un determinado número de decimales.

Si se tiene un determinado valor x , y se quiere truncar dicho valor con una precisión de $n \in \mathbb{Z}$ decimales, se puede emplear el operador truncamiento de orden n , $\lfloor x \rfloor_n$:

$$\lfloor x \rfloor_n = \frac{\lfloor x \cdot 10^n \rfloor}{10^n} \quad (8.38)$$

Donde $\lfloor x \rfloor$ denota el operador floor: devuelve el entero más grande no superior a x . Esto es equivalente a redondear al entero inferior. Matemáticamente se tiene:

$$\lfloor x \rfloor = \max \{ m \in \mathbb{Z} \mid m \leq x \} \quad (8.39)$$

Nótese que con la definición considerada para el operador $\lfloor x \rfloor_n$, un número de decimales negativo o nulo ($n \leq 0$) corresponde con un truncamiento al nivel correspondiente de la parte entera. La tabla 8.1 muestra un ejemplo de la aplicación del operador truncamiento de orden n .

En la implementación práctica en Labview[®] de la identificación de armónicos para cada una de las frecuencias excitadas, la ecuación 8.35 se reemplaza por la siguiente expresión:

$$\lfloor \vartheta_{i_{h_{ik}}} \rfloor_{n_i} = \lfloor k \cdot f_i \rfloor_{n_i} \quad (8.40)$$

Obsérvese que el número de decimales al que se realiza el truncamiento depende de la frecuencia excitada. El siguiente paso es determinar el número de decimales al que hay que truncar para cada una de las diferentes frecuencias excitadas: se deben determinar los valores $n_i \forall \{ 1; 2; \dots; N_f \}$. Si se toma un número demasiado grande, el truncamiento no consigue resolver el problema de la no identificación de los armónicos: dicho caso se define como una situación de subtruncamiento. Mientras que si se toma un número de-

Tabla 8.1: Ejemplo de aplicación del operador truncamiento de orden n

$x = 123.456$	
n	$\lfloor x \rfloor_n$
3	123.456
2	123.450
1	123.400
0	123.000
-1	120.000
-2	100.000

masiado pequeño, el truncamiento produce que el primer armónico ($k = 1$) se identifique incorrectamente: dicho caso se define como una situación de sobretruncamiento. Ambas situaciones se traducen en la no identificación de alguno o de todos los armónicos, y por lo tanto, en la imposibilidad de calcular la tasa de distorsión armónica total. El número de decimales óptimo es aquel lo suficientemente pequeño para evitar la situación de subtruncamiento, y lo suficientemente grande para evitar la situación de sobretruncamiento. Dicho valor óptimo depende de cada frecuencia excitada, y varía de unos datos a otros. Por lo tanto, se debe buscar el número de decimales de truncamiento óptimo para cada frecuencia excitada, cada vez que se analicen unos datos diferentes. La figura 8.6 muestra el diagrama de bloques del algoritmo empleado para determinar el número óptimo de decimales de truncamiento para cada frecuencia i . Dicho proceso se repite para cada una de las frecuencias excitadas. Para comprobar que el proceso se ha completado satisfactoriamente y sin errores se emplean dos gráficos de control: el gráfico del número de armónicos no identificados en función de la frecuencia excitada y el gráfico del número de decimales de truncamiento en función de la frecuencia excitada. Un ejemplo de lo que muestran dichos gráficos de control se presenta en la figura 8.7.

Por una parte, en el gráfico del número de armónicos no encontrados en función de la frecuencia de excitación, se puede observar que dicho número es 0 para todas las frecuencias excitadas. Esto es indicativo de que el proceso se ha finalizado satisfactoriamente: se ha conseguido identificar correctamente todos los armónicos de los que se disponen datos para todas las frecuencias excitadas. En caso de que al menos para una de las frecuencias excitadas este valor fuera diferente de 0, se deduciría que se ha producido algún tipo de error en el proceso; y por lo tanto, los resultados del cálculo de la tasa de distorsión armónica total obtenidos para dichas frecuencias no serían válidos. Por otra parte, en el gráfico del número de decimales de truncamiento en función de la frecuencia excitada se puede observar que para cada frecuencia el número de decimales varía: para frecuencias excitadas bajas el número de decimales de truncamiento es alto; mientras que para frecuencias excitadas altas el número de decimales de truncamiento es bajo. Esto se debe a que para frecuencias bajas, el sobretruncamiento se produce con un número de decima-

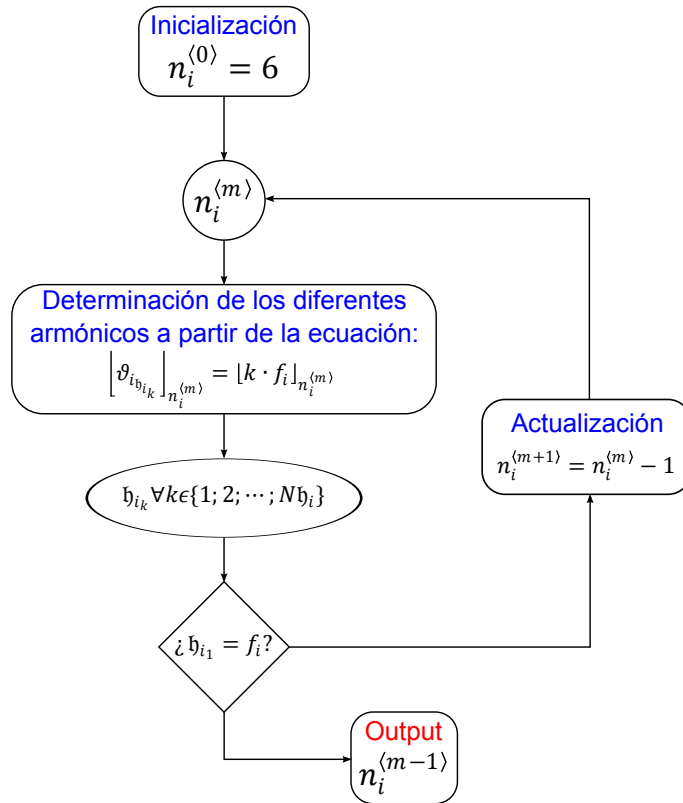


Figura 8.6: Algoritmo para la determinación del número óptimo de decimales de truncamiento para la frecuencia i -ésima

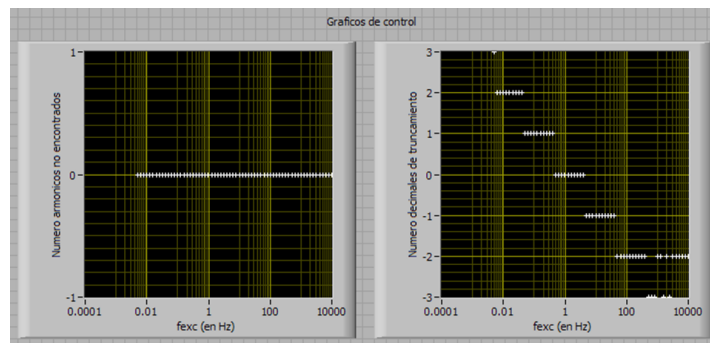


Figura 8.7: Gráficos de control del proceso de determinación del número óptimo de decimales de truncamiento para cada frecuencia

les relativamente alto: al ser frecuencias bajas, truncamientos incluso con un número de decimales alto llevan a resultados triviales, que se traducen en sobretruncamientos. Al ir aumentando la frecuencia excitada, esto se produce con un número de decimales menor. Se observa un gráfico con forma de escalones; aunque algunos puntos rompen dicho patrón. Este gráfico varía de un conjunto de datos analizado a otro. Por esta razón hay que realizar este proceso en cada análisis de un conjunto de datos, y no se puede importar simplemente el patrón de un análisis a los siguientes.

Una vez se ha determinado el número óptimo de decimales de truncamiento para cada frecuencia excitada, se emplea la expresión 8.40 para determinar el vector de índices armónicos para cada una de las frecuencias excitadas, \vec{h}_i . Dicho vector identifica las líneas de cada submatriz que corresponden con los armónicos para dicha submatriz. Una vez identificadas las componentes armónicas se puede emplear la definición de tasa de distorsión armónica total, para calcular la distorsión armónica total de la señal intensidad y de la señal voltaje, para cada una de las frecuencias excitadas:

$$\text{THDI}_i = \frac{1}{|\widehat{I}|_{i_{h_{i_1}}}} \cdot \sqrt{\sum_{k=2}^{Nh_i} |\widehat{I}|_{i_{h_{i_k}}}^2} = \frac{1}{A_{\vec{s}_{i_{h_{i_1}},2}}} \cdot \sqrt{\sum_{k=2}^{Nh_i} A_{\vec{s}_{i_{h_{i_k},2}}}^2} \quad (8.41)$$

$$\text{THDU}_i = \frac{1}{|\widehat{U}|_{i_{h_{i_1}}}} \cdot \sqrt{\sum_{k=2}^{Nh_i} |\widehat{U}|_{i_{h_{i_k}}}^2} = \frac{1}{A_{\vec{s}_{i_{h_{i_1}},3}}} \cdot \sqrt{\sum_{k=2}^{Nh_i} A_{\vec{s}_{i_{h_{i_k},3}}}^2} \quad (8.42)$$

Donde THDI_i y THDU_i denotan la tasa de distorsión armónica total de las señales de intensidad y voltaje respectivamente, para la frecuencia excitada i . Nótese como en este caso, la suma infinita de la definición de la tasa de distorsión armónica, se limita al orden de la componente armónica de mayor orden de la que se disponen datos para cada frecuencia, Nh_i .

Se puede definir la matriz de distorsión armónica total, $\mathbf{THD} \in \mathcal{M}_{N_f \times 3}(\mathbb{R})$, como:

$$\mathbf{THD} = \begin{pmatrix} f_1 & \text{THDI}_1 & \text{THDU}_1 \\ f_2 & \text{THDI}_2 & \text{THDU}_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ f_{N_f} & \text{THDI}_{N_f} & \text{THDU}_{N_f} \end{pmatrix} \quad (8.43)$$

Mediante esta transformación se pasa de N_f matrices $m_i \times 3$, a una única matriz $N_f \times 3$. La representación del parámetro THDI en función de la frecuencia excitada f se denomina curva THDI ; mientras que la representación del parámetro THDU en función de la frecuencia excitada f se denomina curva φU . En la figura 8.8 se muestra un ejemplo

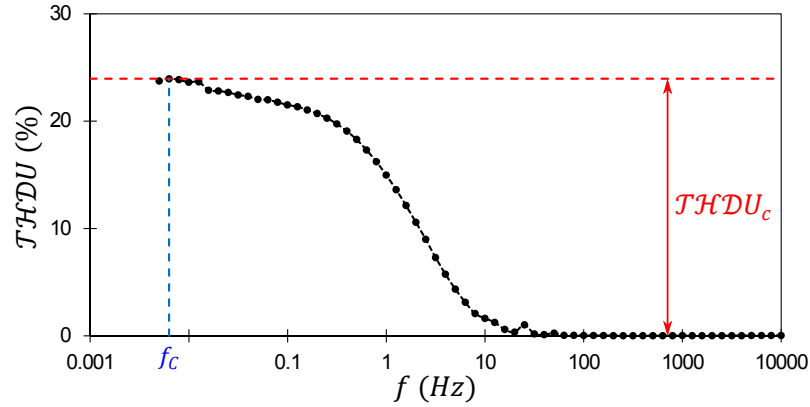


Figura 8.8: Curva THDU y definición del parámetro $THDU_c$

de curva THDU. Siguiendo un razonamiento análogo al empleado en el apartado 8.3.1, se pueden identificar las frecuencias críticas para cada uno de los parámetros THDI y THDU. De esta manera se define el valor crítico de estos parámetros como:

$$THDI_c = \max_{i \in \{1; 2; \dots; N_f\}} THDI_i = \max_{i \in \{1; 2; \dots; N_f\}} \mathbf{THD}_{i,2} \quad (8.44)$$

$$THDU_c = \max_{i \in \{1; 2; \dots; N_f\}} THDU_i = \max_{i \in \{1; 2; \dots; N_f\}} \mathbf{THD}_{i,3} \quad (8.45)$$

Donde $THDI_c$ y $THDU_c$ denotan respectivamente a la tasa de distorsión armónica total crítica de la señal intensidad y la de la señal voltaje. La figura 8.8 muestra la interpretación gráfica de la tasa de distorsión armónica total crítica.

En definitiva, al igual que con la transformación descrita en el apartado 8.3.1, con esta transformación se ha pasado de N_f matrices $m_i \times 3$, a dos valores escalares. De esta manera se ha conseguido sintetizar eficazmente la gran cantidad de información contenida en las señales en el dominio de la frecuencia. En los apartados siguientes, se presentará la validación experimental del método, en la que se comprobará si efectivamente estos parámetros de síntesis permiten evaluar satisfactoriamente la linealidad del sistema.

8.4 Método de evaluación de la linealidad basado en el análisis FFT

El método de evaluación de la linealidad elaborado en el presente trabajo se divide en los pasos siguientes:

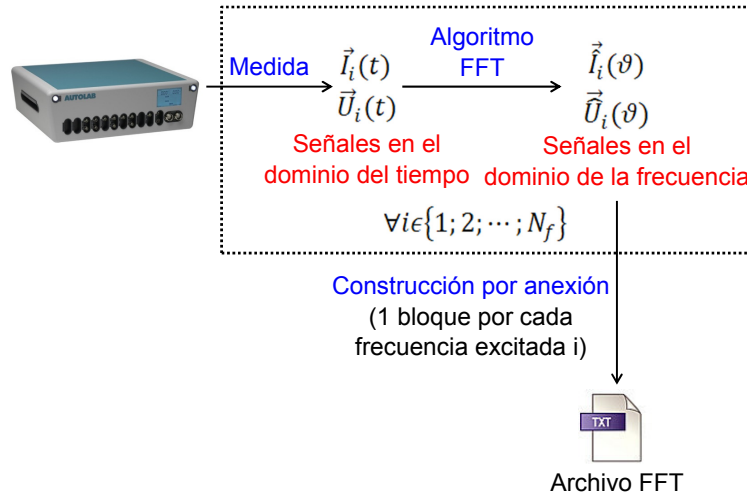
- Paso 1: Medida de las señales en el dominio del tiempo. Se realiza la medida EIS según el procedimiento habitual. Sin embargo, en lugar de guardar únicamente los resultados de impedancias, también se registran las señales de intensidad y voltaje en el dominio del tiempo para cada frecuencia excitada.
- Paso 2: Paso al dominio de la frecuencia. El propio NOVA[®] transforma las señales medidas en el dominio del tiempo al dominio de la frecuencia mediante el algoritmo FFT. El software va generando un archivo de texto, el archivo FFT: tras la medida asociada a cada frecuencia excitada, añade un bloque a dicho archivo.
- Paso 3: Generación de la matriz FFT. Al finalizar la medida EIS (i.e. todas las frecuencias), se importa el archivo FFT generado por NOVA[®] a Labview[®]. Mediante operaciones con strings se obtiene la matriz FFT, \mathbf{F} .
- Paso 4: Generación de la matriz de amplitudes espectrales. Se extraen las amplitudes espectrales de las transformadas de Fourier en formato complejo (tomando módulos complejos) contenidas en la matriz \mathbf{F} , obteniendo así la matriz de amplitudes espectrales, $\mathbf{A}_{\mathcal{F}}$.
- Paso 5: Extracción de las submatrices. Se extraen las diferentes submatrices de la matriz espectral: cada una de estas submatrices está asociada con una frecuencia excitada. La extracción se realiza mediante la búsqueda de 0s en la primera columna. Se obtienen así las N_f submatrices de amplitudes espectrales en escala absoluta $\mathbf{A}_{\mathcal{F}_i}$.
- Paso 6: Análisis basado en el ratio señal/componente. Este paso se subdivide en las subetapas siguientes:
 - Paso 6.1: Conversión a escala relativa. Se convierten las N_f submatrices de amplitudes espectrales en escala absoluta a escala relativa, como se ha definido en el apartado 8.3.1. Se obtienen de esta manera las N_f submatrices de amplitudes espectrales en escala relativa, \mathbf{A}_{dB_i} .
 - Paso 6.2: Generación de la matriz de comparación de componentes fundamentales con la correspondiente componente no fundamental más importante. La matriz $\mathbf{A}_{\text{dB max}}$ se obtiene a partir de las matrices \mathbf{A}_{dB_i} , aplicando la definición introducida en el apartado 8.3.1.

- Paso 6.3: Obtención de las curvas φI y φU . Se representan los parámetros φI_{max} y φU_{max} en función de la frecuencia excitada f .
- Paso 6.4: Extracción de los parámetros críticos. Se obtienen los parámetros críticos, φI_c y φU_c , empleando las definiciones introducidas en el apartado 8.3.1.
- Paso 7: Análisis basado en la distorsión armónica total. Este paso se subdivide en las subetapas siguientes:
 - Paso 7.1: Obtención del vector de índices de armónicos. Empleando el algoritmo descrito en la figura 8.6 se obtiene el número óptimo de decimales de truncamiento a emplear para cada frecuencia excitada. Una vez obtenidos los números de decimales de truncamiento, se obtiene el vector de índices de los armónicos para cada submatriz, \vec{h}_i , según el método explicado en el apartado 8.3.2.
 - Paso 7.2: Generación de la matriz de distorsión armónica total. Una vez identificados los armónicos de cada submatriz, empleando la definición de distorsión armónica total introducida en el apartado 8.3.2 se obtiene la matriz **THD**.
 - Paso 7.3: Obtención de las curvas THDI y THDU. Se representan los parámetros THDI y THDU en función de la frecuencia excitada f .
 - Paso 7.4: Extracción de los parámetros críticos. Se obtienen los parámetros críticos, THDI_c y THDU_c, empleando las definiciones introducidas en el apartado 8.3.2.

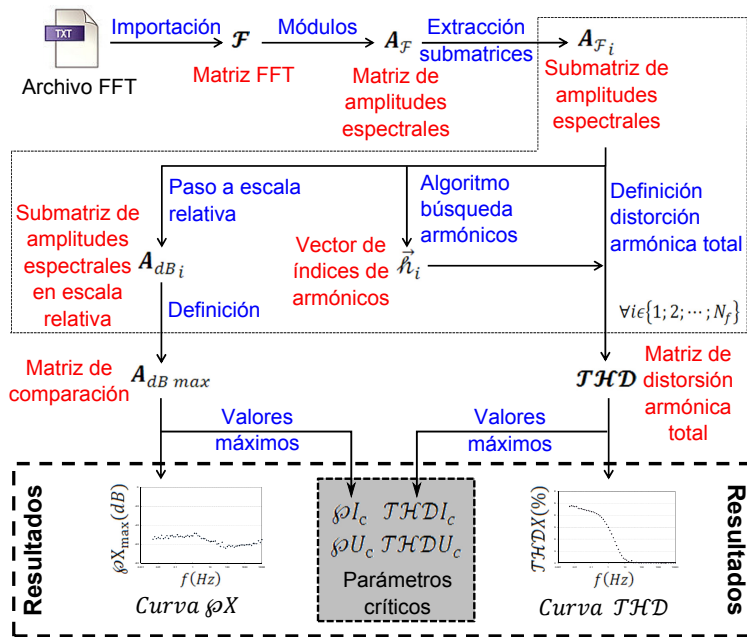
La figura 8.9 muestra el esquema general del método de evaluación de la linealidad desarrollado en el marco del presente trabajo. Por una parte, la figura 8.9a corresponde con la primera parte del método, que es realizada por el propio NOVA[®]; mientras que por otra parte, la figura 8.9b corresponde con la segunda parte del método, implementada en Labview[®].

Se puede observar como los resultados principales del método son los cuatro parámetros críticos: φI_c , φU_c , THDI_c y THDU_c; y las cuatro gráficas: las curvas φI y φU , y las curvas THDI y THDU. De esta manera, la información contenida en las señales en el dominio de la frecuencia puede organizarse en tres niveles:

- * Nivel global: Asociado a los parámetros críticos. Se resume toda la información en 4 escalares: permite realizar una evaluación global de la linealidad. Se trata, por lo tanto, de un test binario: ¿se puede aceptar la hipótesis de linealidad del sistema durante todo el proceso de medida EIS, o no?



(a) Primera parte, realizada por NOVA®



(b) Segunda parte, implementada en Labview®

Figura 8.9: Esquema resumen del método de evaluación de la linealidad desarrollado en este trabajo

- * Nivel intermedio: Asociado a las curvas φI y φU , y las curvas THDI y THDU. Se agrupa la información en 4 gráficos: permite evaluar la linealidad frecuencia excitada a frecuencia excitada. Este nivel permite identificar para que frecuencias excitadas se cumple la hipótesis de linealidad del sistema, y para cuáles no.
- * Nivel elemental: Asociado a los datos brutos en el dominio de la frecuencia. Se tienen $2N_f$ gráficos: dos señales (intensidad y voltaje) para N_f frecuencias excitadas. Se recurre a este nivel para analizar los datos de una frecuencia excitada en particular, por ejemplo, de la frecuencia crítica del sistema.

En definitiva, se ha conseguido implementar un método multinivel cuantitativo para la evaluación de la linealidad. La primera ventaja de este método es que al ser cuantitativo permite una cuantificación del nivel de linealidad, y no una mera evaluación cualitativa subjetiva como la que permite el análisis por figuras de Lissajous. Además al ser un método multinivel permite reducir la cantidad de información al mínimo para conseguir los objetivos que se busquen: así por ejemplo, si se quiere validar un espectro de impedancias desde el punto de vista de la hipótesis de linealidad (determinar si el sistema se puede considerar lineal en todos los puntos del espectro) bastará con emplear el nivel global (parámetros críticos); mientras que si se quiere determinar en qué puntos del espectro se ha cumplido la hipótesis de linealidad y en cuales no (para eliminar dichos puntos del análisis, por ejemplo) se deberá recurrir al nivel intermedio. Por lo tanto, este método no presenta el problema de exceso de información que se describió para la evaluación de la linealidad por análisis directo de las señales en el dominio de la frecuencia. Se trata pues de un método de análisis rápido, puesto que no requiere del análisis de las señales en el dominio de la frecuencia una a una. Y por lo tanto, el método implementado cumple las dos características que se buscaban: es cuantitativo y rápido.

En los próximos apartados, se procederá a la validación experimental del método implementado para la evaluación de la linealidad: se comprobará experimentalmente si el método es capaz de identificar los sistemas no lineales.

8.5 Montaje experimental para la validación del método

8.5.1 Selección del sistema a emplear para la validación experimental

Como se verá en el capítulo 11, la pila de combustible estudiada en la presente Tesis es relativamente lineal. Por este motivo, se decidió emplear otro sistema, con un carácter no lineal mucho más marcado, para realizar la validación experimental del método implementado. En este caso, se seleccionó como sistema para la validación experimental del método implementado, el electrodo catódico de un electrolizador alcalino de agua. Este sistema fue descrito por Herraiz-Cardona [41]. Se trata de un sistema marcadamente

no lineal: con ligeros aumentos de la amplitud de la perturbación se consiguen grandes aumentos de la no linealidad del sistema. Esta característica es idónea para validar un método para la evaluación de la linealidad: interesa evaluar el método frente a un amplio rango de no linealidades. El sistema seleccionado permite obtener este amplio rango de no linealidades, simplemente variando la amplitud de la perturbación impuesta.

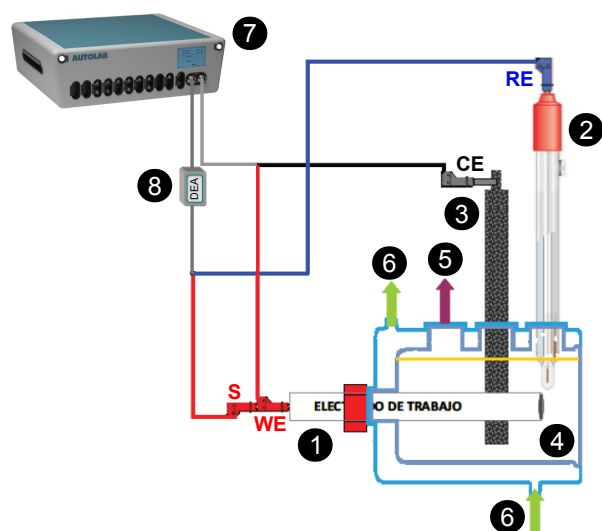
8.5.2 Montaje y procedimiento experimental

La figura 8.10 muestra el montaje experimental empleado para realizar la validación experimental del método implementado. Se trata de un sistema de electrólisis de agua en medio alcalino en una celda electroquímica horizontal.

La celda electroquímica horizontal empleada corresponde con la patente ES P-200002526 [42]. Se trata de una celda electroquímica con dos aperturas horizontales y tres aperturas verticales. Se trabaja con una configuración de tres electrodos: el electrodo de trabajo se coloca en una de las posiciones horizontales; mientras que el contraelectrodo y el electrodo de referencia se colocan en dos de las aperturas verticales. Por una parte, como electrodo de trabajo se emplea uno de los electrodos de níquel desarrollados por Herraiz-Cardona. Por otra parte, se utiliza una espuma de níquel de muy alta área superficial (Incofoam[®] de 0.17 cm de espesor y 50 poros por pulgada lineal) como contra electrodo. Finalmente, el electrodo de referencia es un electrodo comercial de Ag/AgCl (3 M KCl). La tercera apertura vertical se reserva para la salida de gases de la celda, para evitar una sobrepresión en su interior a causa del volumen de gases producidos durante la electrólisis. La celda está provista de una camisa de refrigeración que permite controlar la temperatura de la celda mediante un sistema de refrigeración-calefacción externo. Las principales ventajas de este tipo de celda son que reduce al mínimo la caída óhmica entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, que permite el uso de contra electrodos con altas áreas superficiales, y que requiere volúmenes de electrolito pequeños [41].

El electrolito empleado en el sistema es una disolución de hidróxido potásico con una concentración del 30 % en masa. Antes de cada sesión de experimentos se preparó disolución fresca a partir de lentejas de potasa Panreac[®] de riqueza del 85 %. Para evitar la carbonatación de la disolución, que disminuiría la conductividad del electrolito, se debe desairear la disolución: con este fin, tras preparar las disoluciones se procedió a borbotear nitrógeno durante 15 minutos antes de emplearlas.

Se empleó un potenciostato-galvanostato Autolab[®] 302N provisto de un módulo FRA para el registro de los espectros de impedancias. El control del instrumento de medida se realizó mediante el programa NOVA[®]. Todos los espectros se midieron en el rango de frecuencias 10 kHz-5 mHz, con 10 frecuencias por década. Por una parte, se empleó un tiempo de integración de 1 s, y un único ciclo de integración. Por otra parte, se tomaron 10 ciclos de estabilización, con un tiempo máximo de estabilización de 3 s. El sentido físico exacto de estos parámetros se describirá en detalle en el capítulo 10. Todas las



Leyenda

- | | |
|---------------------------|------------------------------|
| ① Electrodo de trabajo | ⑤ Salida de gases |
| ② Electrodo de referencia | ⑥ Circuito de termostatación |
| ③ Electrodo auxiliar | ⑦ Potenciostato |
| ④ Electrolito | ⑧ Amplificador diferencial |

Figura 8.10: Montaje experimental para la validación experimental del método de evaluación de la linealidad implementado en este trabajo

experiencias se realizaron a una temperatura de 30 °C. En este caso, se realizaron dos series de experiencias de verificación del método de evaluación de la linealidad: una en modo potencioestático y la otra en modo galvanostático.

Al inicio de cada sesión de experiencias se sometió el electrodo de trabajo a un pretratamiento con el fin de reducir los óxidos que se pudieran haber generado en su superficie, y tener así condiciones superficiales similares en todos los experimentos. Dicho pretratamiento consistió en la aplicación de un potencial de -1.6 V (potencial catódico) durante 30 minutos. Tras este pretratamiento se realizaron las medidas de los espectros de impedancias del sistema para diferentes amplitudes de perturbación. Entre la medida de un espectro y el espectro siguiente, se dejó un tiempo de estabilización de 10 minutos.

8.5.3 Diseño experimental

En el presente trabajo, se empleó como método de generación de no linealidades el aumento de la amplitud de la perturbación: se consigue todo un rango de no linealidades variando la amplitud de la perturbación. Para que el rango de no linealidades sea lo más amplio posible, es importante trabajar en la zona en la que el carácter no lineal del sistema es más marcado. Para identificar dicha zona, se puede emplear la curva de polarización del sistema. La figura 8.11 muestra dicha curva.

En la figura 8.11 se observa cómo se trata de un sistema marcadamente no lineal; lo que justifica la selección de este sistema para la verificación experimental del método de evaluación de la linealidad. Sobre la figura mencionada anteriormente, se puede identificar una zona de máxima no linealidad del sistema. Para conseguir el rango máximo de no linealidades posible se debe trabajar en dicha zona: los puntos de operación que se emplearon para cada una de las dos series de experimentos aparecen marcados sobre la figura 8.11. Así pues, para la serie potencioestática, el punto de operación seleccionado fue $U_{DC} = -1.3$ V; mientras que para la serie galvanostática, el punto de operación seleccionado fue $I_{DC} = -10$ mA. Para cada una de las series de experimentos, se seleccionó una lista de amplitudes de la perturbación que abarca el rango de no linealidades más amplio posible. La tabla 8.2 muestra los parámetros experimentales empleados en cada una de las dos series de experimentos. Obsérvese como en ambos casos la perturbación de amplitud máxima se seleccionó de tal manera que se garantiza que el electrodo de trabajo actúe como cátodo del sistema durante toda la medida EIS. Por esta razón, en ambos casos la amplitud máxima se definió a partir del punto de equilibrio del sistema.

Los diferentes ensayos se realizaron por triplicado con el fin de controlar la reproducibilidad de los resultados obtenidos. Las repeticiones de cada uno de los ensayos no se realizaron de forma secuencial, sino que se realizaron en tres bloques aleatorizados diferentes. El orden temporal de cada experimento dentro de su bloque fue determinado aleatoriamente: en lugar de realizar los experimentos en orden de amplitud creciente (o decreciente), se realizaron en orden aleatorio. Se empleó esta estrategia para ortogonalizar

los factores amplitud de la perturbación y tiempo. De esta manera es posible distinguir los efectos de la amplitud de la perturbación de los efectos de posibles derivas temporales del sistema. Por el contrario, si se hubiera empleado una estrategia secuencial no sería posible saber si las tendencias observadas son debidas a una deriva temporal del sistema o al efecto de la amplitud de la perturbación (i.e. no linealidad).

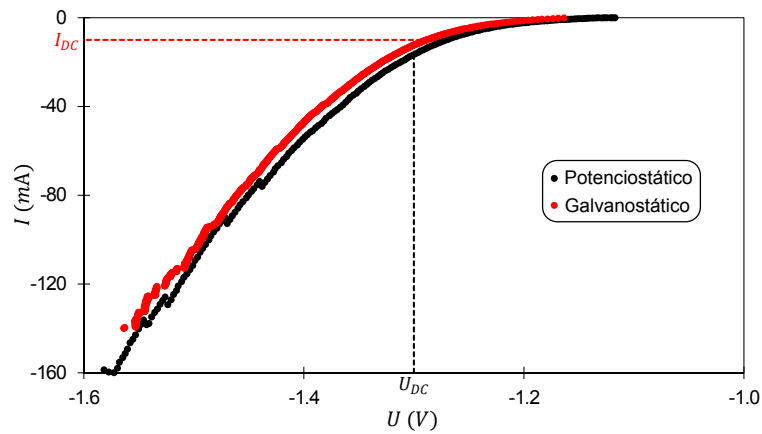


Figura 8.11: Curva de polarización del sistema empleado para la validación experimental del método de evaluación de la linealidad

Tabla 8.2: Parámetros experimentales

(a) Serie potencioestática		(b) Serie galvanostática	
Modo	Potencioestático	Modo	Galvanostático
U_{DC}	-1.3 V	I_{DC}	-10 mA
	1 mV		0.1 mA
	5 mV		0.5 mA
	10 mV		1.0 mA
	20 mV		2.0 mA
	30 mV		3.0 mA
	40 mV		3.0 mA
Lista ΔU	50 mV	Lista ΔI	4.0 mA
	60 mV		5.0 mA
	70 mV		6.0 mA
	80 mV		7.0 mA
	90 mV		8.0 mA
	100 mV		9.0 mA
	125 mV		10.0 mA
	150 mV		

8.6 Resultados experimentales

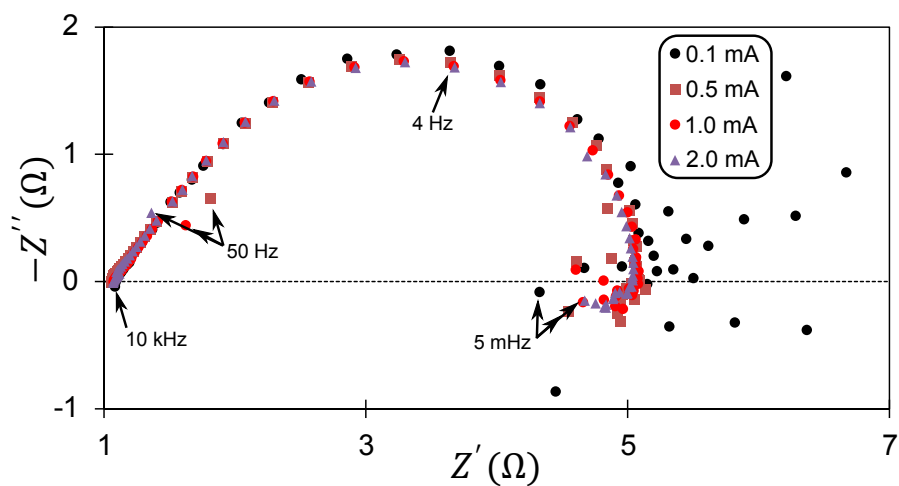
8.6.1 Espectros

La figura 8.12 muestra los espectros obtenidos para cada una de las amplitudes de la perturbación de la serie galvanostática. Todos los espectros obtenidos presentan un semicírculo capacitivo deprimido. En realidad, este semicírculo está formado por dos semicírculos solapados: uno a altas frecuencias, y otro a frecuencias medias [43]. Además la mayoría de los espectros (salvo los espectros obtenidos para amplitudes muy bajas y amplitudes muy altas) presentan el principio de un semicírculo inductivo para bajas frecuencias. A pesar de que la forma general del espectro es la misma para las diferentes amplitudes de perturbación (salvo para amplitudes muy bajas y muy altas, para las que la forma general del espectro sí varía); se observa una variación significativa del espectro con la amplitud de la perturbación.

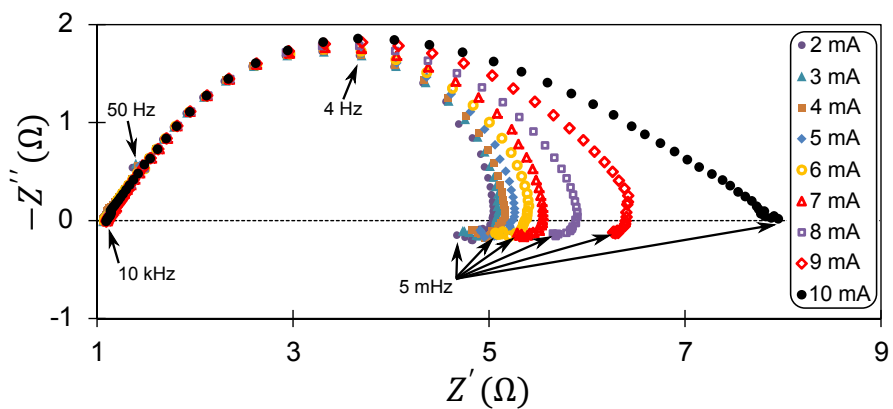
Por una parte, como se observa en la figura 8.12a, los espectros que se obtienen para amplitudes bajas (de 1.0 mA hasta 3.0 mA) son prácticamente idénticos, y sólo se observa una variación en la zona de bajas frecuencias. Esta variación del espectro a bajas frecuencias no se debe a un efecto de la amplitud de la perturbación; sino a la propia variabilidad de la medida a bajas frecuencias, que es significativamente superior a la variabilidad de la medida en el rango de frecuencias medias y altas [44]. En el caso de los espectros obtenidos para 0.1 mA y 0.5 mA, la variabilidad a bajas frecuencias es mucho más elevada que en el caso de amplitudes de 1.0 mA a 3.0 mA. Esto se debe a que para amplitudes tan bajas el ratio señal-ruido es muy bajo, y esto se traduce en una alta variabilidad en la medida para bajas frecuencias. Además, se observa que el punto correspondiente a 50 Hz varía significativamente de un espectro a otro. Esto se debe al acoplamiento con la red eléctrica. Pero salvo la variabilidad de dicho punto y la de los puntos de bajas frecuencias, los espectros no varían apreciablemente con la amplitud de la perturbación, para amplitudes bajas.

Por otra parte, como se observa en la figura 8.12b, para amplitudes altas (superiores a 3.0 mA) los espectros varían significativamente para frecuencias medias y bajas. La variabilidad que se observa es muy superior a la variabilidad debida a la propia medida, observada para amplitudes bajas. Se puede deducir que la variación en los espectros es debida a la amplitud de la perturbación. Al aumentar la amplitud de la perturbación, para amplitudes superiores a 3.0 mA, el semicírculo de medias frecuencias se expande; y al llegar a 10.0 mA, la parte inductiva de bajas frecuencias desaparece del espectro, produciendo una variación de la forma general del espectro respecto a los espectros obtenidos a amplitudes inferiores.

Por motivos de claridad, en la figura 8.12 se han presentado únicamente los resultados de una de las tres replicas de cada uno de los ensayos. Los resultados obtenidos son totalmente reproducibles, puesto que los espectros EIS de cada una de las tres replicas de



(a) Amplitudes de perturbación bajas



(b) Amplitudes de perturbación altas

Figura 8.12: Espectros EIS de la serie galvanostática

un ensayo determinado son prácticamente idénticos. El hecho de que los resultados sean totalmente reproducibles, junto con el hecho de haber empleado una estrategia de bloques aleatorizados, permite deducir que las tendencias observadas en la figura 8.12 se deben a la amplitud de la perturbación (i.e. a la no linealidad), y no a un drift temporal del sistema.

En resumen, la amplitud de la perturbación no tiene un efecto significativo sobre el espectro para amplitudes bajas; mientras que para amplitudes altas, sí que lo tiene. Para dichas amplitudes, un aumento de la amplitud de la perturbación deforma el espectro; hasta modificar su forma general, para amplitudes muy grandes. Este efecto de la amplitud de la deformación se debe a la aparición de efectos no lineales a partir de una determinada amplitud umbral de la perturbación. Por una parte, para amplitudes inferiores a la amplitud umbral, los efectos de la no linealidad del sistema son despreciables frente al ruido; por lo que, la amplitud no afecta significativamente al espectro. Por otra parte, para amplitudes superiores a la amplitud umbral, los efectos de la no linealidad del sistema son significativos, y provocan una distorsión del espectro. Al aumentar la amplitud, la magnitud de los efectos de la no linealidad aumenta y en consecuencia la distorsión del espectro es mayor. Esta es la razón por la que a amplitudes altas, la distorsión del espectro aumenta con la amplitud de la perturbación. Se observan exactamente las mismas tendencias en los espectros obtenidos para la serie potestocstática.

Esta distorsión del espectro por los efectos de la no linealidad demuestra la necesidad de verificar el cumplimiento de la hipótesis de linealidad. En caso de tener un espectro distorsionado por los efectos de la no linealidad, las conclusiones y valores que se pudieran extraer de él serían erróneos; y si únicamente se tiene ese espectro no se podría identificar la distorsión del espectro por comparación con otros espectros, como en este caso. Esto demuestra la necesidad de disponer de un método de verificación cuantitativa de la linealidad del sistema; y justifica el método que se está implementando en este capítulo.

8.6.2 Ajustes

En el apartado anterior, se dedujo la necesidad de implementar un método de verificación de la linealidad a causa de la distorsión del espectro debida a los efectos de la no linealidad del sistema. Sin embargo, se realizó un razonamiento puramente cualitativo. Por ello, en el presente apartado se va a determinar el error cuantitativo debido a la distorsión del espectro por efectos de la no linealidad. Para ello, se va a estudiar como varían los parámetros de un modelo obtenidos a partir del ajuste del modelo a cada uno de los espectros. En este caso, puesto que el objetivo no es estudiar el propio sistema sino validar el método de verificación de la linealidad implementado, se decidió considerar un circuito eléctrico equivalente. La figura 8.13 muestra el circuito equivalente propuesto por Herraiz-Cardona y sus colaboradores para este sistema [43]. El circuito propuesto se compone de tres resistencias y dos elementos de fase constante. La explicación física de este circuito equivalente fue ampliamente descrita por Herraiz-Cardona y sus colaboradores [41, 43, 45, 46]. Este modelo de dos constantes de tiempo fue propuesto inicialmente

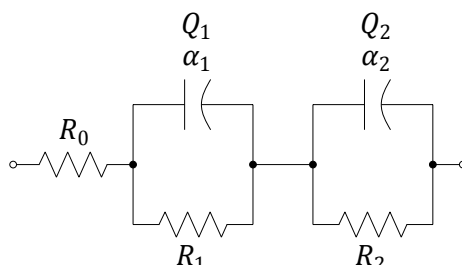


Figura 8.13: Circuito equivalente del sistema de evolución de hidrógeno

por Chan y Lasia [47]; y posteriormente fue empleado por Birry y Lasia [48]. Una de las constantes de tiempo (CPE_2 y R_2) está relacionada con cinética de la reacción de reducción del hidrógeno; mientras que la otra constante de tiempo (CPE_1 y R_1) está relacionada con la porosidad de la superficie del electrodo. Por último, la resistencia individual, R_0 , está asociada con la resistencia del electrolito.

En este estudio, se ajustaron los diferentes espectros obtenidos al circuito equivalente presentado, para estudiar así el efecto de la amplitud de la perturbación sobre los diferentes parámetros del modelo. Puesto que el modelo de Herraiz-Cardona y sus colaboradores no contempla el semicírculo inductivo de bajas frecuencias, dicho semicírculo fue eliminado antes de realizar los ajustes. Los ajustes se realizaron empleando el método de ajuste descrito en el apartado 7.7. Las figuras 8.14 y 8.15 muestran los valores de los parámetros del modelo obtenidos a partir del ajuste de cada uno de los espectros de la serie galvanostática al circuito equivalente de la figura 8.13. La figura 8.16 muestra el valor del parámetro χ^2 del ajuste de cada uno de los espectros para las diferentes amplitudes de perturbación al circuito equivalente.

Por una parte, la figura 8.14 muestra los valores de las resistencias del modelo (R_0 , R_1 y R_2) obtenidos del ajuste de los espectros al circuito equivalente considerado. Se observa como el valor obtenido para la resistencia R_0 es el mismo para todas las amplitudes de perturbación. Dicha resistencia corresponde con el corte del espectro con el eje real para altas frecuencias. Pero, como se ha explicado en el apartado 8.6.1, la parte de altas frecuencias del espectro no varía al modificar la amplitud de perturbación. Es lógico por lo tanto que el valor obtenido para la resistencia R_0 no varíe con la amplitud de la perturbación. Por el contrario, los valores obtenidos del ajuste de los espectros para las resistencias R_1 y R_2 sí varían de forma significativa con la amplitud de la perturbación. Los valores de R_1 y R_2 son prácticamente constantes con la amplitud hasta una amplitud de unos 3 mA, salvo para 0.1 mA. Esta variación de los valores de las resistencias R_1 y R_2 para la amplitud más baja es debida al bajo ratio señal-ruido para esa amplitud. Pero salvo esta excepción, para amplitudes bajas (de 0.5 mA a 3 mA) se puede considerar que los valores obtenidos a partir del ajuste para las resistencias R_1 y R_2 son prácticamente constantes. A partir de 3 mA, los valores obtenidos para estas resistencias varían significativamente con la ampli-

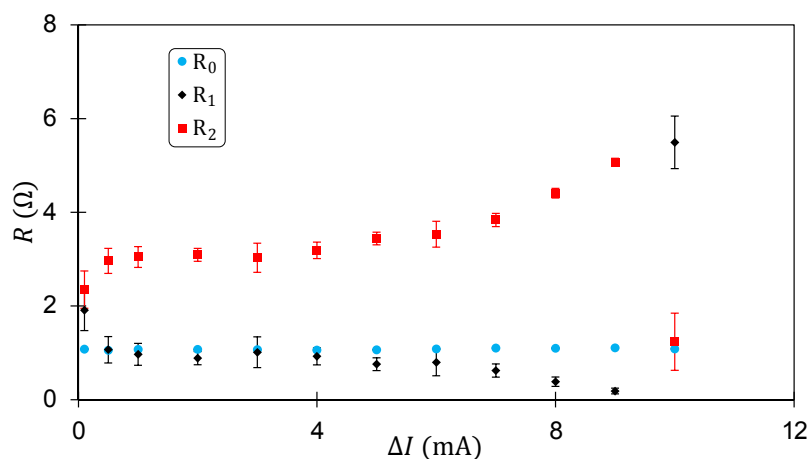
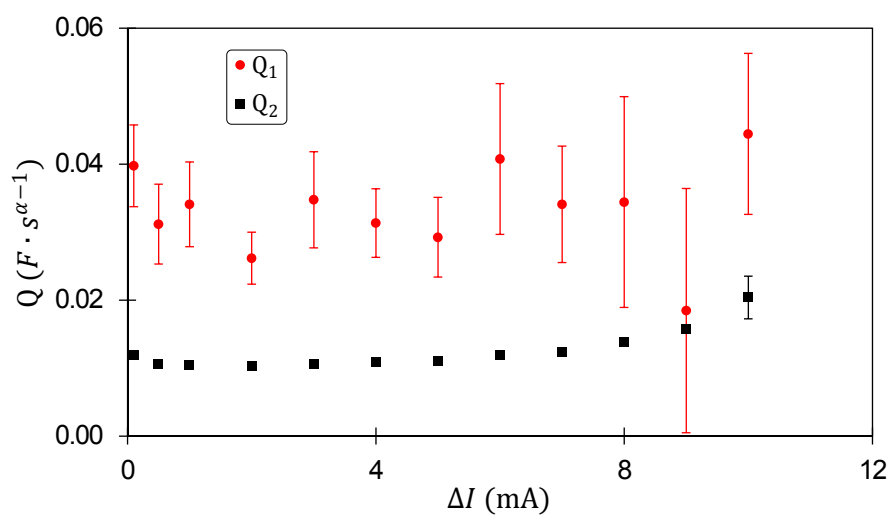


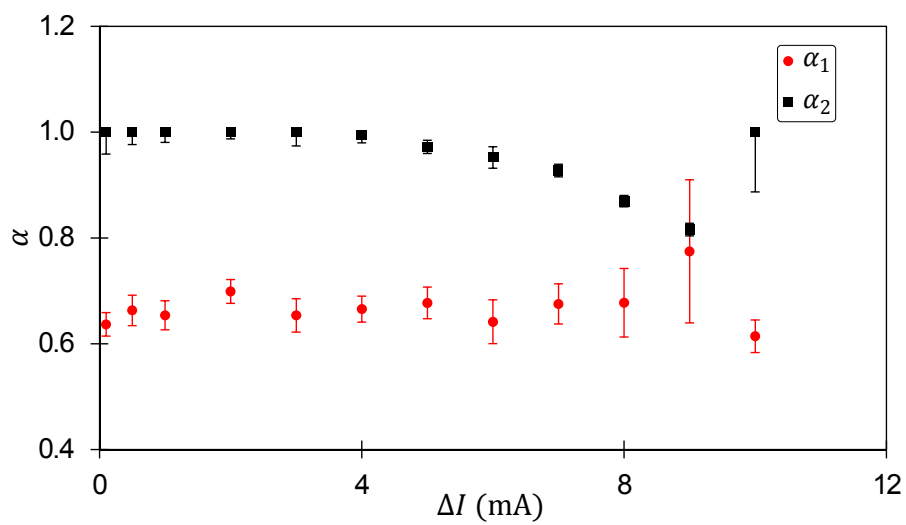
Figura 8.14: Efecto de la amplitud de la perturbación sobre los valores de las resistencias obtenidas a partir del ajuste de los diferentes espectros

tud de la perturbación empleada para obtener el espectro: al aumentar la amplitud, el valor obtenido para R_1 disminuye; mientras que el valor obtenido para R_2 aumenta. Esto está asociado con la distorsión de los espectros con el aumento de la amplitud para amplitudes altas observado en el apartado anterior: el semicírculo de altas frecuencias (asociado a R_1) se contrae; mientras que el semicírculo de frecuencias medias (asociado a R_2) se expande. Esta tendencia se rompe para 10 mA. Esto se debe a que para 10 mA, el espectro está tan distorsionado que se modifica incluso su forma general.

Por otra parte, la figura 8.15 muestra los valores de los parámetros de los CPEs obtenidos del ajuste de los espectros para diferentes amplitudes de perturbación al circuito equivalente considerado. En el caso de los parámetros asociados con el elemento de fase constante correspondiente al semicírculo de altas frecuencias (Q_1 y α_1), se observa que para amplitudes inferiores a 8 mA los valores obtenidos a partir del ajuste para las diferentes amplitudes fluctúan sin una tendencia clara. Estas fluctuaciones se deben al pequeño peso que tiene el semicírculo de frecuencias altas, que provoca que la variabilidad de los parámetros asociados con él sea elevada. En consecuencia, se puede considerar que los valores de los parámetros Q_1 y α_1 no varían significativamente con la amplitud de la perturbación para amplitudes inferiores a 8 mA. Las variaciones observadas en los valores de estos parámetros se deben a la variabilidad introducida en el proceso de ajuste, a causa del poco peso del semicírculo de altas frecuencias. Como se explicó en el apartado anterior, el aumento de la amplitud de la perturbación no distorsiona significativamente la parte de altas frecuencias de los espectros, por lo que es lógico que los parámetros asociados con el semicírculo de altas frecuencias no se vean significativamente afectados por la amplitud de la perturbación. Sin embargo, para amplitudes muy altas se observó que la forma general del espectro variaba: esto se traduce en una variación significativa



(a) Pseudocapacitancias



(b) Exponentes

Figura 8.15: Efecto de la amplitud de la perturbación sobre los valores de los parámetros de los CPE obtenidos a partir del ajuste de los diferentes espectros

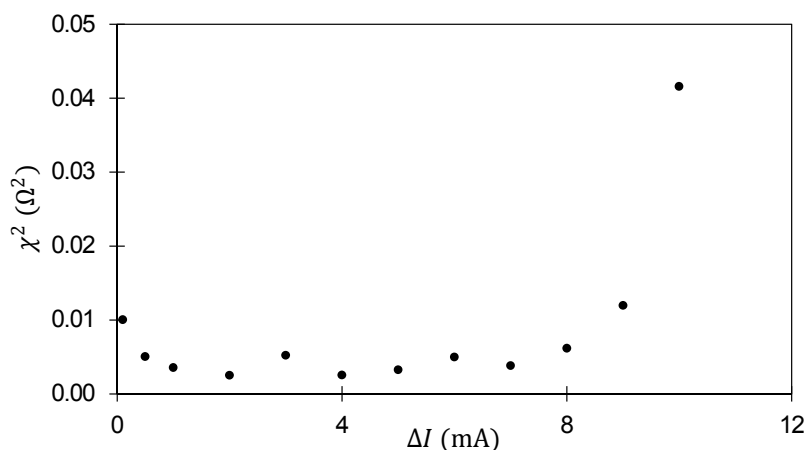


Figura 8.16: Efecto de la amplitud de la perturbación sobre el valor de χ^2 de los ajustes de los diferentes espectros

de los parámetros Q_1 y α_1 al aumentar la amplitud por encima de los 8 mA. En el caso de los parámetros asociados con el elemento de fase constante asociado al semicírculo de frecuencias medias (Q_2 y α_2), se observa que para amplitudes inferiores a 4 mA los valores obtenidos a partir del ajuste son aproximadamente constantes con la amplitud de la perturbación. El exponente de este semicírculo para amplitudes inferiores a 4 mA es de 1. Por lo que el semicírculo para frecuencias medias es un semicírculo perfecto, asociado a un elemento capacitivo puro. Sin embargo, al aumentar la amplitud por encima de los 4 mA, el valor obtenido para dicho exponente disminuye significativamente: el semicírculo de frecuencias medias se deprime al aumentar la amplitud, a causa de los efectos de no linealidad del sistema. Finalmente, para amplitudes superiores a los 8 mA los parámetros Q_2 y α_2 varían marcadamente a causa del cambio de la forma general del espectro. En definitiva, se puede considerar que hay una variación significativa de los parámetros Q_1 y α_1 con la amplitud de la perturbación, para amplitudes superiores a 8 mA; mientras que el valor obtenido para los parámetros Q_2 y α_2 a partir del ajuste de los espectros al circuito equivalente varía significativamente con la amplitud de la perturbación, para amplitudes superiores a 4 mA. Los parámetros Q_1 y α_1 son menos sensibles a las variaciones de la amplitud de la perturbación puesto que están asociados al semicírculo de altas frecuencias, y la parte de altas frecuencias del espectro no se distorsiona apreciablemente al aumentar la amplitud de la perturbación.

Finalmente, la figura 8.16 muestra el valor del parámetro χ^2 para el ajuste de cada uno de los espectros al circuito equivalente. Como se explicó en el apartado 7.7.2.2, este parámetro es una medida de la bondad de ajuste del circuito equivalente al espectro. Se observa que dicho parámetro es aproximadamente constante para amplitudes de 0.5 mA a 8 mA. Se puede deducir que a pesar de la distorsión del espectro descrita anteriormente, en ese

tramo de amplitudes la distorsión no es suficiente para que el circuito equivalente no sea capaz de ajustarse al espectro. Por un lado, para 0.1 mA el parámetro χ^2 es sensiblemente superior, a causa de la variabilidad de los puntos del espectro obtenido para dicha amplitud de perturbación. Por otro lado, para amplitudes superiores a 8 mA, el parámetro χ^2 aumenta con la amplitud de la perturbación: la distorsión del espectro es tan grande que modifica su forma general, y provoca que el circuito equivalente no sea capaz de modelar el espectro.

En conclusión, los valores de los parámetros del modelo obtenidos a partir del ajuste de los espectros al circuito equivalente varían significativamente con la amplitud de la perturbación. De esta observación, se puede deducir que la distorsión en el espectro causada por la no linealidad del sistema es significativa. El empleo de amplitudes superiores a los 3 mA llevan a espectros que conducen a la obtención de valores erróneos para al menos uno de los parámetros del modelo. Esto demuestra la necesidad de verificar la linealidad, antes de considerar como válidos los resultados extraídos de un espectro de impedancias. Se obtienen exactamente las mismas conclusiones del análisis de la serie potencióstática.

8.6.3 Señales AC y figuras de Lissajous

Como se explicó en el apartado 8.1.2, el método comúnmente empleado para identificar un comportamiento no lineal es la observación de las propias señales AC, y de las figuras de Lissajous. La figura 8.17 muestra las señales AC (tanto la intensidad, como el voltaje) para 4 frecuencias seleccionadas (10000 Hz, 100 Hz, 1 Hz, y 5 mHz), para una amplitud de perturbación baja (1 mA) y para una amplitud alta (10 mA). Las señales mostradas corresponden con la serie galvanostática, por lo que las curvas rojas corresponden con las señales perturbación (señal de intensidad); mientras que las curvas negras corresponden con las señales respuesta del sistema (señal de voltaje). Comparando las señales perturbadoras para ambas amplitudes para una frecuencia dada, se observa que tienen la misma forma y frecuencia y lo único que varía de una a la otra es la propia amplitud de la señal. Esto se debe a que las señales perturbadoras se imponen al sistema por el equipo de medida, por lo que la linealidad del sistema no afecta a dichas señales. Por un lado, para el caso de la amplitud de 1 mA, se observa que para una frecuencia dada la señal respuesta del sistema tiene la misma frecuencia que la perturbadora, con una amplitud diferente y un cierto desfase. La característica relevante para el estudio de la linealidad es que tanto la señal perturbadora como la señal respuesta tienen la misma frecuencia. Se puede deducir que para una amplitud de 1 mA el sistema puede considerarse como lineal. Por otro lado, para el caso de la amplitud de 10 mA esto no es así para las 4 frecuencias: para 10000 Hz y 100 Hz, la señal respuesta tiene una frecuencia similar a la señal perturbadora; pero para 1 Hz y 5 mHz, la señal respuesta no es una señal sinusoidal (es una combinación de señales sinusoidales de diferentes frecuencias). Por lo tanto, se puede deducir que para una amplitud de 10 mA y unas frecuencias de 1 Hz y 5 mHz el sistema no puede considerarse como lineal.

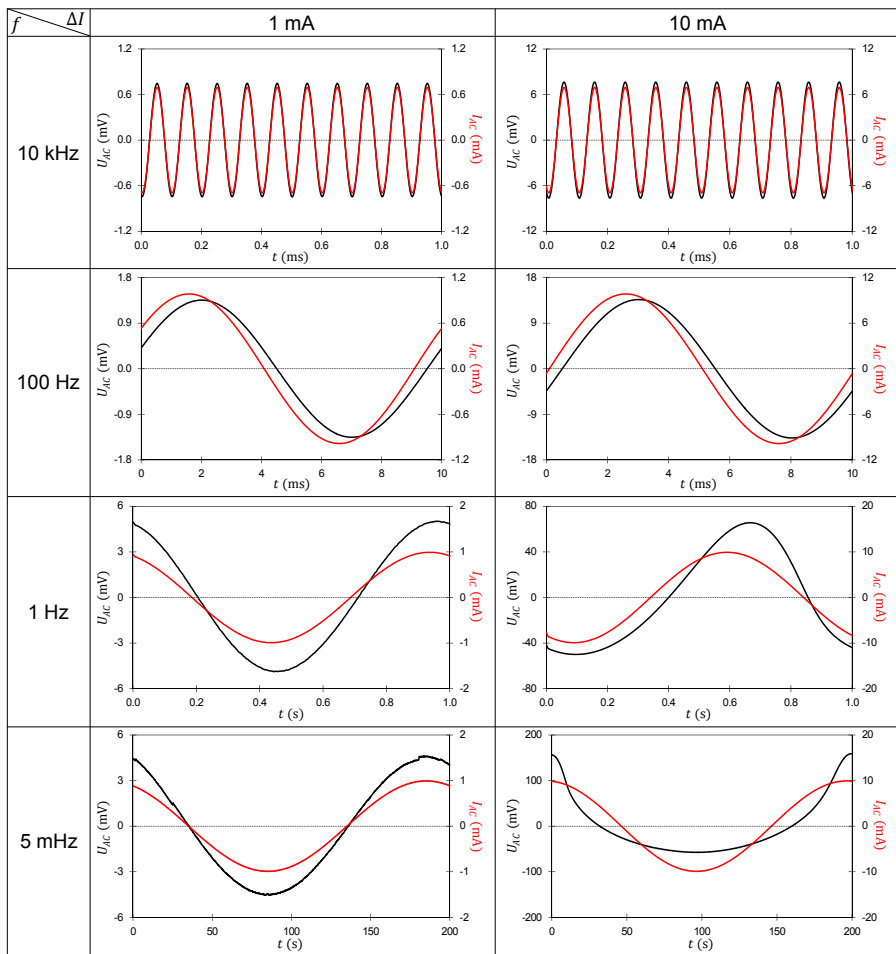


Figura 8.17: Señales AC para diferentes frecuencias para una amplitud de 1 mA y de 10 mA

La figura 8.18 muestra las figuras de Lissajous correspondientes a los pares de señales representados en la figura 8.17. Dichas figuras se presentaron y analizaron en detalle en el apartado 7.9. Las figuras de Lissajous permiten una mejor visualización de la información de las señales AC. Por un lado, se observa que las figuras de Lissajous obtenidas para las 4 frecuencias con una amplitud de 1 mA son simétricas respecto al origen. De esta observación, se puede deducir que el sistema puede considerarse lineal para una amplitud de la perturbación de 1 mA. Por otro lado, para una amplitud de 10 mA se observa una clara distorsión de las figuras de Lissajous para las frecuencias de 1 Hz y 5 mHz. Como se explicó en el apartado 7.9.3, este tipo de distorsión está asociada con la no linealidad del sistema. Se deduce que el sistema no puede considerarse lineal para una perturbación de 10 mA, a 1 Hz y 5 mHz.

Se obtienen resultados completamente análogos para la serie potencióstática, con la excepción que en ese caso la señal perturbadora corresponde con la señal de voltaje; y la señal respuesta corresponde con la señal de intensidad.

En resumen, se ha podido evaluar la linealidad del sistema mediante el análisis de las propias señales AC, y de las figuras de Lissajous. Sin embargo, sólo se han analizado 3 frecuencias de las 64 que se registraron en cada espectro. Un análisis completo requeriría analizar una por una las 64 frecuencias consideradas en cada espectro. Además, en este apartado se han presentado los casos extremos, para los que la distorsión es muy clara; sin embargo, para los casos límite la distorsión no es tan fácilmente reconocible, puesto que se trata de un análisis cualitativo sujeto a cierta subjetividad del analista. Por estas razones, en este trabajo, el análisis de las figuras de Lissajous se reserva para un test de verificación preliminar durante el propio proceso de medida; puesto que, como se explicó en el apartado 7.9.3, este test permite detectar casos muy claros de no estacionalidades y no linealidades, además de evaluar cualitativamente el nivel de ruido.

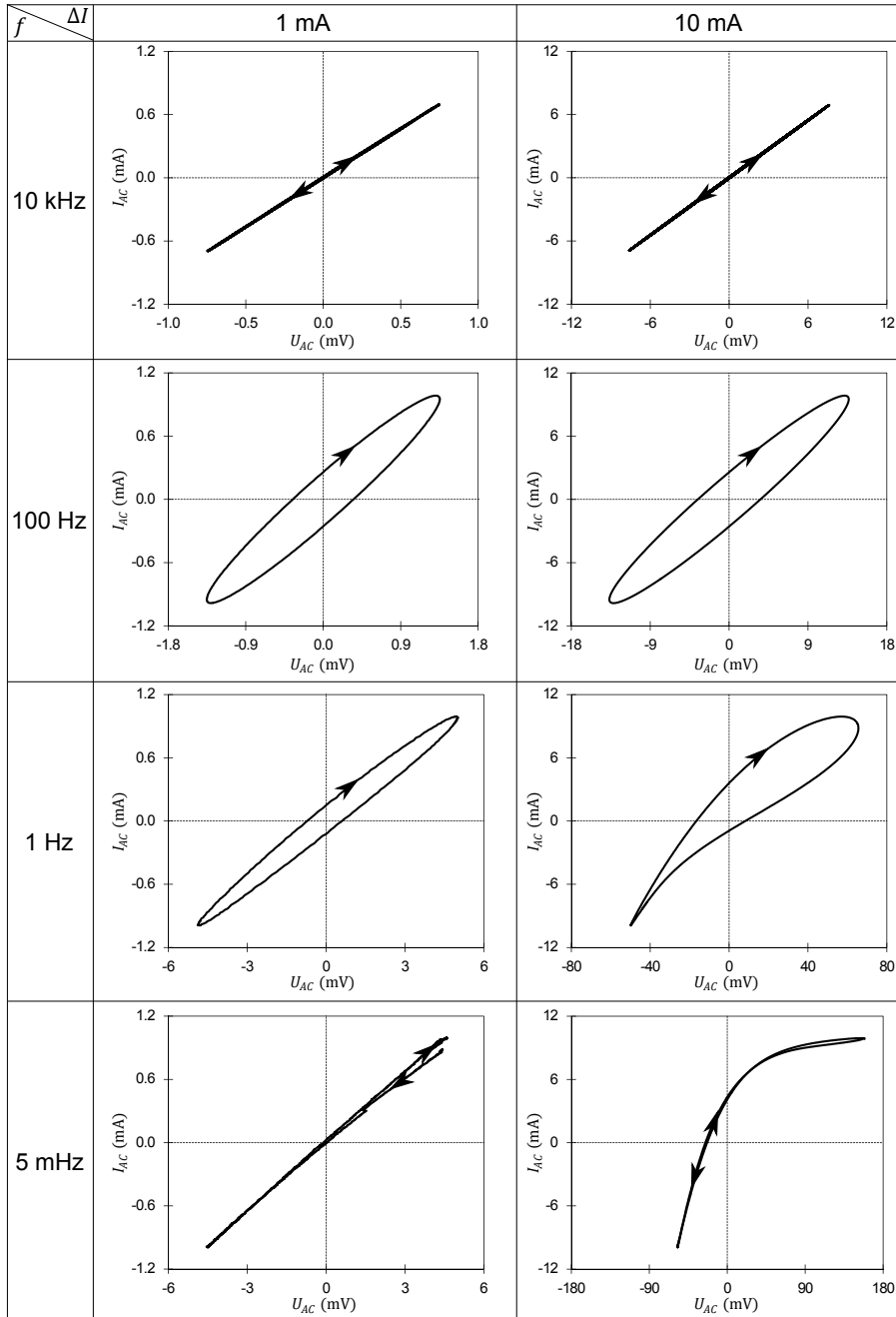


Figura 8.18: Figuras de Lissajous para diferentes frecuencias para una amplitud de 1 mA y de 10 mA

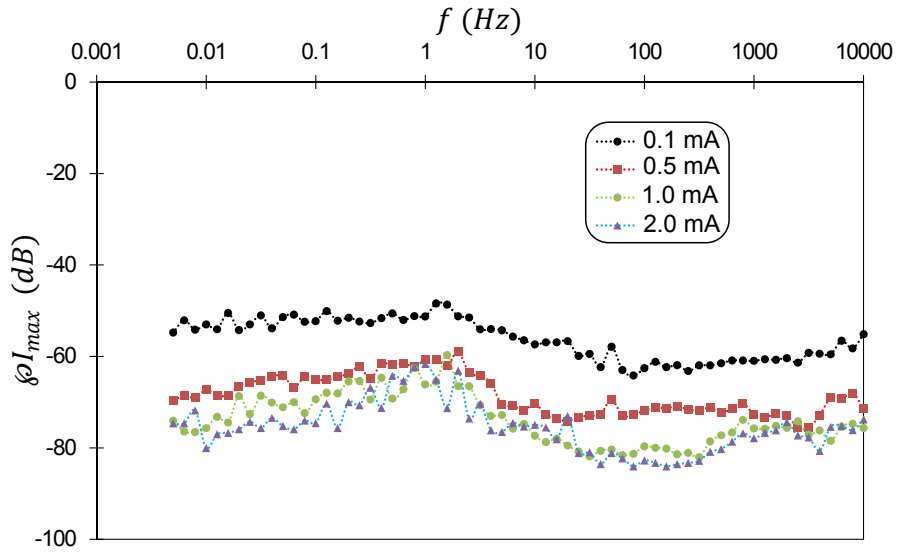
8.6.4 Análisis FFT

8.6.4.1 Análisis por comparación en escala relativa

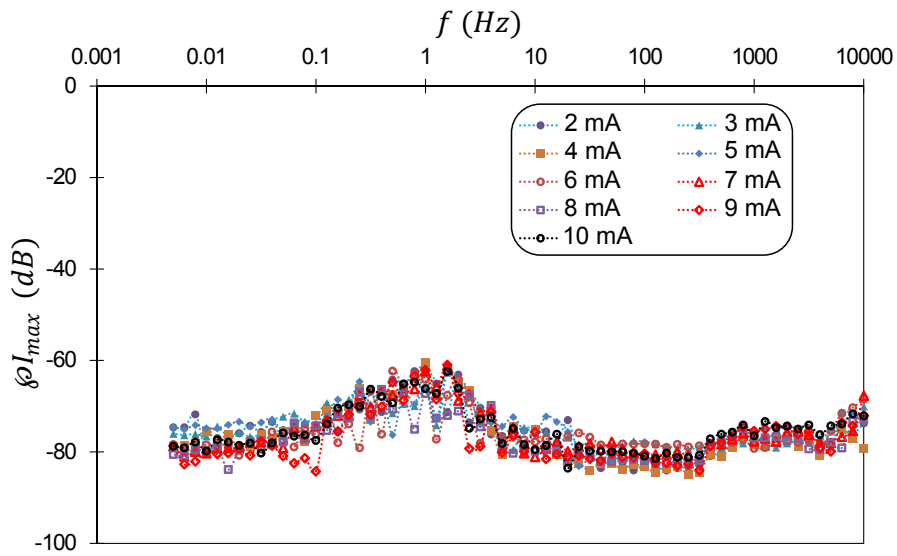
La figura 8.19 corresponde con las curvas φI para las diferentes amplitudes consideradas en la serie galvanostática. Se observa que, para una amplitud dada, el parámetro asociado con la señal perturbación (φI_{max}) es aproximadamente constante con la frecuencia para frecuencias altas y para frecuencias bajas. Para frecuencias medias (alrededor de 1 Hz) se observa un pico en la curva φI . Para amplitudes bajas (figura 8.19a), al aumentar la amplitud la curva φI se desplaza hacia valores inferiores; pero llega un momento en que un aumento de la amplitud no tiene un efecto significativo sobre dicha curva. Por lo tanto, las curvas φI para amplitudes bajas muestran una tendencia clara: un aumento de la amplitud produce un descenso del parámetro φI_{max} ; mientras que las curvas φI para amplitudes medias y altas (figura 8.19b) no siguen una tendencia clara, y están prácticamente superpuestas. Puesto que se trata de los resultados de la serie galvanostática, el parámetro φI_{max} está asociado con la señal perturbación, y por lo tanto está determinado por el equipo de medida (que es el que impone la señal perturbadora) y no por el propio sistema. Se deduce que la forma de las curvas observadas en la figura 8.19 son características del equipo de medida empleado; aunque pueden verse afectadas por distorsiones en la señal de la red que alimenta al equipo, y por acoples del potencióstato-galvanostato con otros equipos eléctricos y electrónicos. El descenso del parámetro φI_{max} con la amplitud para amplitudes bajas se debe a que, para amplitudes bajas, un aumento de la amplitud aumenta el ratio señal-ruido, y esto se traduce en un descenso del parámetro φI_{max} (el armónico no fundamental de mayor amplitud tiene una amplitud relativa respecto a la propia señal fundamental menor). Sin embargo, llega una amplitud a partir de la que aumentos mayores de amplitud no se traducen en una mejora del ratio señal-ruido puesto que se ha alcanzado el límite del equipo: el parámetro φI_{max} no disminuye más, y se obtiene el conjunto de curvas φI sin tendencia para amplitudes medias y altas que se observa en la figura 8.19b.

Para amplitudes bajas, asociadas con los valores de φI_{max} más elevados, se tienen unos valores de dicho parámetro de alrededor de -50 dB. Esto indica que incluso para la amplitud inferior, se puede considerar que el ratio señal-ruido de la señal impuesta al sistema es aceptable. Puesto que el nivel de los armónicos en la señal excitadora es despreciable, se deduce que los armónicos que aparecen en la señal respuesta son creados por el sistema.

La figura 8.20 muestra las curvas φU para las diferentes amplitudes consideradas en la serie galvanostática. Por una parte, en la figura 8.20a, se observa que para amplitudes bajas (hasta unos 2 mA) la curva φU es una nube de puntos sin forma característica apreciable. Se observa además, que al aumentar la amplitud en este rango de amplitudes bajas, se desplaza la nube de puntos de φU_{max} a valores inferiores. Esto se debe a la mejora del ratio señal-ruido. Al aumentar la amplitud de la perturbación, sin sobrepasar la amplitud umbral para la que el sistema ya no puede considerarse como lineal, el ratio señal-ruido aumenta y esto se traduce en un descenso del parámetro φU_{max} (el armónico no fundamental de mayor amplitud tiene una amplitud relativa respecto a la propia señal fundamental menor).

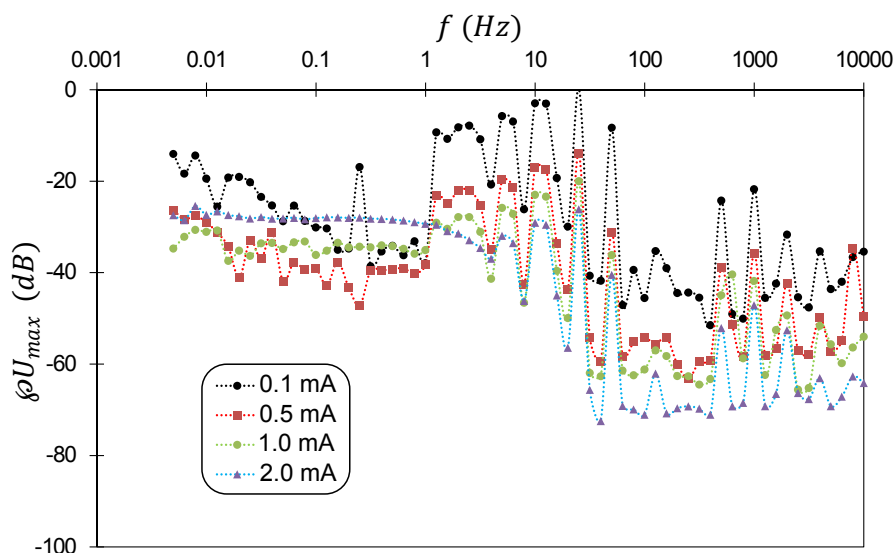


(a) Amplitudes de perturbación bajas

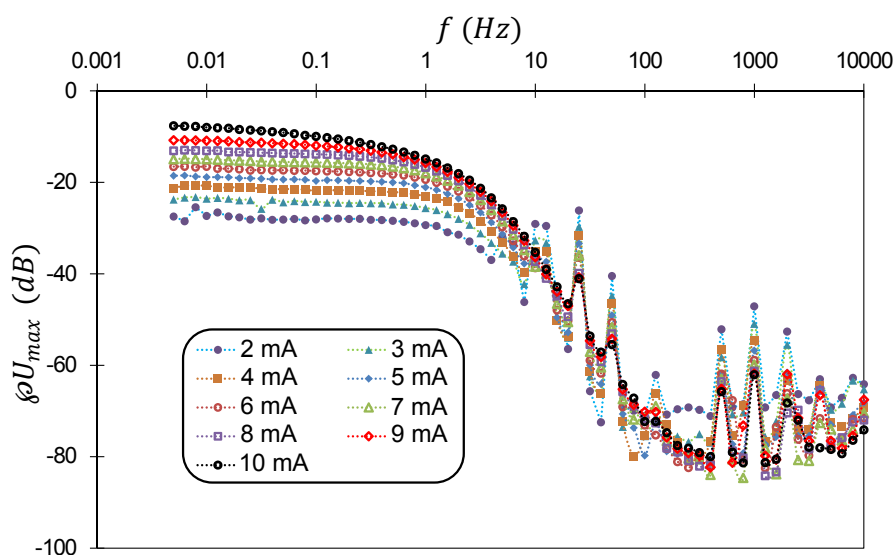


(b) Amplitudes de perturbación altas

Figura 8.19: Curvas ϕI de la serie galvanostática



(a) Amplitudes de perturbación bajas



(b) Amplitudes de perturbación altas

Figura 8.20: Curvas φU de la serie galvanostática

Por otra parte, en la figura 8.20b, se observa que para amplitudes superiores a 2 mA la curva φU tiene la misma forma característica para cada amplitud. Para una amplitud dada se observan tres zonas en la curva φU :

- Para frecuencias altas, la curva presenta un tramo aproximadamente constante con ciertos picos a determinadas frecuencias.
- Para frecuencias medias, la curva es monótona decreciente y presenta un punto de inflexión. Además para determinadas frecuencias, la curva presenta un pico que rompe la tendencia del resto de la curva en esta zona.
- Para frecuencias bajas, la curva presenta un tramo constante, con variabilidad muy inferior al tramo constante de altas frecuencias.

Los picos más significativos se observan a 25 Hz, 50 Hz, 500 Hz, 1000 Hz y 2000 Hz. El pico a 50 Hz seguramente esté asociado al acople del sistema con la red eléctrica; mientras que el pico a 25 Hz está asociado con una modificación que se realizó al circuito de medida del potencióstato-galvanostato. Los otros picos probablemente estén asociados con cambios del circuito de medida a ciertas frecuencias características. Sin embargo, los picos no son lo suficientemente grandes para superar el valor al que se estabiliza el parámetro φU_{max} para bajas frecuencias. Se puede deducir que la zona crítica de frecuencias es la zona de bajas frecuencias: es la zona en la que aparecen los armónicos no fundamentales de mayor amplitud relativa respecto a la señal fundamental. Al comparar las curvas φU para las diferentes amplitudes, en el rango de amplitudes bajas (figura 8.20a), se observa que la curva φU se desplaza hacia valores menores al aumentar la amplitud de la perturbación. Esto se debe a la mejora del ratio señal-ruido. En este rango de amplitudes, el sistema cumple la condición de linealidad; por lo que un aumento de la amplitud causa una mejora del ratio señal-ruido. Esto se traduce en un descenso de la amplitud relativa de los armónicos no fundamentales frente a la señal fundamental, lo que lleva a un valor menor del parámetro φU_{max} . Al comparar las curvas φU para las diferentes amplitudes, en el rango de amplitudes medias y altas (figura 8.20b), se observa que la curva φU se desplaza hacia valores mayores al aumentar la amplitud, para frecuencias bajas. Esto se debe a los efectos de la no linealidad del sistema. En este rango de amplitudes, el sistema ya no cumple la condición de linealidad; por lo que un aumento de la amplitud causa una mayor no linealidad. Esto se traduce en un aumento de la amplitud de los armónicos no fundamentales, lo que lleva a un aumento de la amplitud relativa respecto a la señal fundamental, y por lo tanto, a un valor mayor del parámetro φU_{max} . Por el contrario, la tendencia se invierte para frecuencias altas. Para dichas frecuencias, un aumento de la amplitud de la perturbación se traduce en un descenso del parámetro φU_{max} , incluso para amplitudes elevadas.

En definitiva, se tienen dos fenómenos de efectos antagonistas. Por un lado, un aumento de la amplitud de la perturbación provoca una mejora del ratio señal-ruido. Por otro lado, un aumento de la amplitud genera una mayor cantidad de efectos no lineales. Para am-

plitudes bajas, el primer efecto domina sobre el segundo: en ese rango de amplitudes, un aumento de la amplitud provoca un descenso del parámetro βU_{max} . Para amplitudes altas, el segundo efecto es el dominante: en ese rango de amplitudes, un aumento de la amplitud provoca un aumento del parámetro βU_{max} . Sin embargo, dicho aumento sólo se da para frecuencias bajas. Para frecuencias altas, el parámetro βU_{max} disminuye al aumentar la amplitud, incluso para amplitudes elevadas. Esta observación demuestra que los efectos no lineales sólo aparecen para frecuencias bajas (inferiores a una frecuencia umbral). Esto es consistente con las observaciones realizadas a partir de los espectros en el apartado 8.6.1: la zona del espectro que se distorsiona apreciablemente por los efectos de la no linealidad del sistema es la zona de bajas frecuencias; mientras que la zona de altas frecuencias no se ve modificaba apreciablemente. La existencia de una frecuencia umbral, por encima de la cual los efectos no lineales son despreciables incluso para amplitudes muy elevadas, ya fue observada por Hirschorn y sus colaboradores [7, 49].

La figura 8.21 muestra las curvas críticas de la serie galvanostática. Dichas curvas corresponden con la representación de los parámetros críticos, tanto de la señal perturbadora como de la señal respuesta (βI_c y βU_c), para cada una de las amplitudes de la perturbación. Sobre la figura se ha marcado la frecuencia crítica para cada una de las amplitudes de la perturbación, para cada una de las dos señales. Se observa que la curva asociada a la señal excitadora, βI_c , está por debajo de la curva asociada a la señal respuesta, βU_c , para todas las amplitudes. Esto se debe a que el sistema introduce ruido suplementario, y para amplitudes elevadas, efectos no lineales. El valor mínimo de la diferencia $\beta U_c - \beta I_c$ es de aproximadamente 35 dB. Se puede deducir que la proporción de ruido en la señal respuesta debido al ruido en la señal excitadora es despreciable: el elemento crítico es el propio electrolizador alcalino.

Por un lado, se observa que el parámetro crítico asociado con la señal excitadora, βI_c , decrece con la amplitud para amplitudes bajas, hasta estabilizarse en torno a un valor de aproximadamente -60 dB. Esto se debe a que al aumentar la amplitud de la perturbación el ratio señal-ruido mejora, lo que se traduce en un descenso del parámetro βI_c . Una vez se alcanza el límite del equipo, aumentos de la amplitud ya no son capaces de mejorar más el ratio señal-ruido. Esto corresponde a la zona en la que βI_c permanece aproximadamente constante con la amplitud de la perturbación. No se observan efectos asociados a la no linealidad del sistema en la señal excitadora. Se puede deducir que no se producen fenómenos de resonancias. Por lo tanto, únicamente la señal respuesta contiene información sobre la no linealidad del sistema.

Por otro lado, para el parámetro crítico asociado con la señal respuesta, βU_c , se observan dos tendencias diferentes: para amplitudes bajas, aumentos en la amplitud se traducen en disminuciones del parámetro βU_c ; mientras que a amplitudes medias y altas, aumentos en la amplitud llevan a un aumento en el parámetro βU_c . Se tiene por lo tanto, una amplitud umbral o amplitud crítica a la que se invierte la tendencia del parámetro βU_c al aumentar la amplitud. Esto se debe a que para amplitudes inferiores a la amplitud umbral, un aumento de la amplitud mejora el ratio señal-ruido sin generar efectos no lineales apreciables. Mientras que para amplitudes superiores a la amplitud umbral, el comportamiento

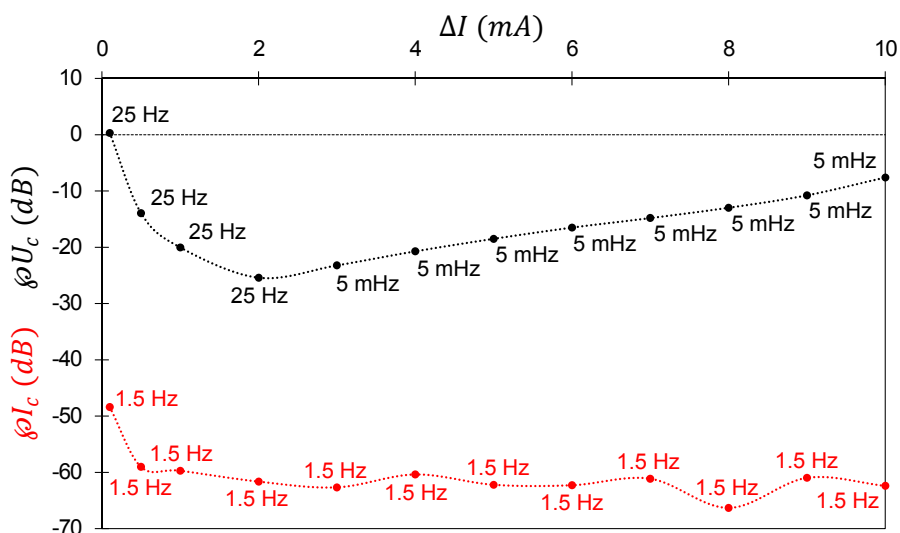


Figura 8.21: Curvas críticas de la serie galvanostática

del sistema es significativamente no lineal: aumentos en la amplitud llevan a un aumento significativo de los efectos no lineales del sistema, que domina sobre la mejora del ratio señal-ruido. El efecto neto siendo un aumento del parámetro ϕU_c . En consecuencia, la amplitud umbral observada en la curva de ϕU_c marca el límite entre la zona en la que se puede considerar el sistema como lineal (amplitudes inferiores a la amplitud umbral), y la zona en la que los efectos no lineales son suficientemente significativos como para no poder aceptar la hipótesis de linealidad del sistema (amplitudes superiores a la amplitud umbral).

Gráficamente se puede determinar que la amplitud crítica para el sistema del electrodo catódico del electrolizador alcalino, operando en modo galvanostático, es de 2 mA. Para perturbaciones de amplitudes inferiores a este valor umbral, los efectos de la no linealidad del sistema son despreciables; y se puede aceptar como válida la hipótesis de linealidad del sistema. Sin embargo, para perturbaciones de amplitudes superiores a este valor umbral, los efectos de la no linealidad del sistema son significativos: no se puede aceptar la hipótesis de linealidad del sistema; por lo que, como se ha mencionado en apartados anteriores, puede que el espectro de impedancias esté distorsionado, y lleve a conclusiones sesgadas y parámetros del modelo de impedancias erróneos. La amplitud óptima corresponde con esta amplitud umbral: es la amplitud que maximiza el ratio señal-ruido (minimiza el efecto del ruido), sin producir efectos significativos asociados a la no linealidad del sistema (se puede considerar como válida la hipótesis de sistema lineal). En los apartados 8.6.1 y 8.6.2, se observó que no habían distorsiones apreciables debidas a la no linealidad del sistema (ni en los espectros, ni en los parámetros obtenidos a partir del ajuste del circuito equivalente a dichos espectros) para amplitudes inferiores a 3 mA. La

amplitud crítica determinada mediante el parámetro φU_c es de 2 mA. Por lo tanto, el parámetro φU_c es más sensible a la no linealidad que los propios espectros (y por lo tanto, que los parámetros obtenidos a partir del ajuste de dichos espectros). Esto es vital para el empleo de este parámetro como validación de la hipótesis de linealidad: si el test de verificación basado en este parámetro determina que el sistema se puede considerar como lineal, se asegura que no habrá distorsión significativa del espectro debido a efectos de la no linealidad del sistema.

Sobre la figura 8.21 se observa como la frecuencia crítica para la señal perturbación es la misma para todas las amplitudes: 1.5 Hz. Dicho valor es una característica del instrumento de medida, y corresponde con el pico observado en las curvas φI en la figura 8.19. Por el contrario, se observa un cambio de frecuencia crítica para la señal respuesta. Para amplitudes inferiores a la amplitud umbral, la frecuencia crítica es 25 Hz; mientras que para amplitudes superiores a la amplitud umbral, la frecuencia crítica es de 5 mHz (la frecuencia más baja de la lista de frecuencias medidas). Se deduce que hay un cambio de frecuencia crítica en la transición entre la zona de comportamiento lineal y la zona de comportamiento no lineal. En la primera, la frecuencia crítica corresponde con 25 Hz, una frecuencia asociada con el ruido en el sistema. En la segunda, la frecuencia crítica es la frecuencia más baja a la que se mide la impedancia, que corresponde con la frecuencia para la que los efectos no lineales son más significativos.

Finalmente, los resultados obtenidos de la serie potencióstática son análogos, pero “invertidos”, a los descritos aquí para la serie galvanostática: las observaciones realizadas sobre la señal intensidad en la serie galvanostática corresponden con las observaciones realizadas sobre la señal voltaje en la serie potencióstática; y las observaciones realizadas sobre la señal voltaje en la serie galvanostática corresponden con las observaciones realizadas sobre la señal intensidad en la serie potencióstática. Por lo tanto, se pueden generalizar estos resultados empleando la nomenclatura “señal perturbación” y “señal respuesta”.

8.6.4.2 Análisis por distorsión armónica

La figura 8.22 corresponde con las curvas THDI para las diferentes amplitudes consideradas en la serie galvanostática. Se observa que las curvas de tasa de distorsión armónica de la señal excitadora (THDI) presentan el mismo patrón para todas las amplitudes de perturbación. Para frecuencias altas la tasa de distorsión armónica, para una amplitud dada, es aproximadamente constante con la frecuencia. Para frecuencias medias (en el rango 10 Hz-0.1 Hz) se observa un pico de la distorsión armónica. Y finalmente, la tasa de distorsión armónica se vuelve a estabilizar para frecuencias bajas. Para amplitudes bajas, al aumentar la amplitud la curva de THDI se desplaza hacia valores inferiores; hasta llegar a una amplitud a partir de la que aumentos de amplitud no tienen un efecto significativo sobre la curva de THDI. Por lo tanto, las curvas de THDI presentan la misma tendencia que las curvas φI , descritas en el apartado 8.6.4.1: un aumento de la amplitud produce un descenso de la tasa de distorsión armónica para cada frecuencia, para amplitudes ba-

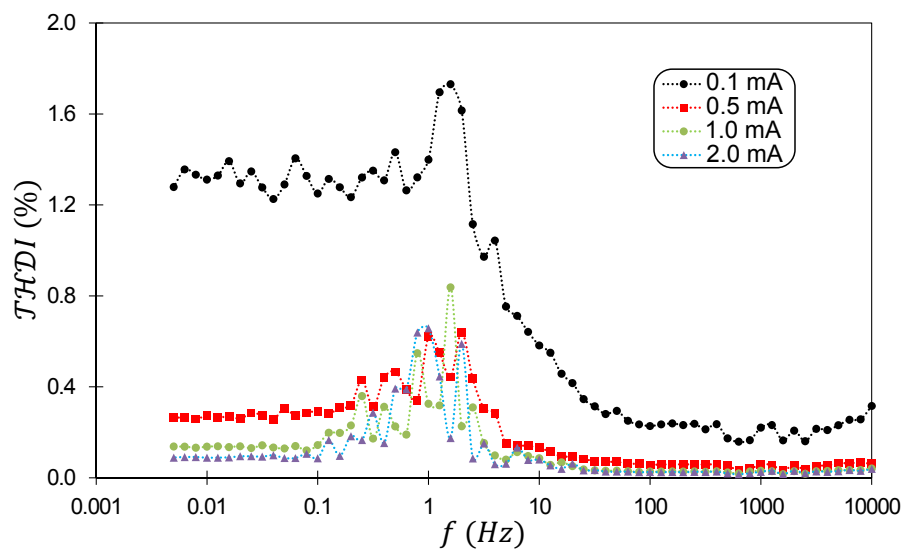
jas; mientras que para amplitudes superiores a una amplitud umbral, las curvas THDI no siguen una tendencia clara, y pueden considerarse como prácticamente superpuestas. Por tratarse de los resultados de la serie galvanostática, el parámetro THDI está asociado con la señal perturbación, y por lo tanto está determinado por el equipo de medida y no por el propio sistema. De forma análoga a lo que se explicó para las curvas θI , la forma de las curvas observadas en la figura 8.22 son características del equipo de medida empleado; aunque pueden verse afectadas por distorsiones en la señal de red que alimenta al equipo, y por acoples del potencióstato-galvanostato con otros equipos eléctricos y electrónicos. El descenso del parámetro THDI con la amplitud para amplitudes bajas se debe a que, para amplitudes bajas, un aumento de la amplitud aumenta el ratio señal-ruido, y esto se traduce en un descenso del parámetro de tasa de distorsión armónica (nivel de armónicos menor). Sin embargo, llega una amplitud a partir de la que aumentos mayores de amplitud no se traducen en una mejora del ratio señal-ruido puesto que se ha alcanzado el límite del equipo: el parámetro THDI no disminuye más, y se obtiene el conjunto de curvas de THDI sin tendencia para amplitudes medias y altas que se observa en la figura 8.22b.

Para la amplitud de 0.1 mA (que tiene asociados los valores de tasa de distorsión armónica más elevados) se tienen unos valores del parámetro THDI inferiores al 2 %. Para redes eléctricas de distribución se requiere que la tasa de distorsión armónica total sea inferior al 8 % [37]. En este caso, el valor de THDI para todas las frecuencias y amplitudes es inferior a este valor. Esto indica que incluso para la amplitud inferior, se puede considerar que el ratio señal-ruido de la señal impuesta al sistema es aceptable. Por lo tanto, los armónicos que aparecen en la señal de salida son creados por el sistema, puesto que el nivel de los armónicos en la señal excitadora es despreciable.

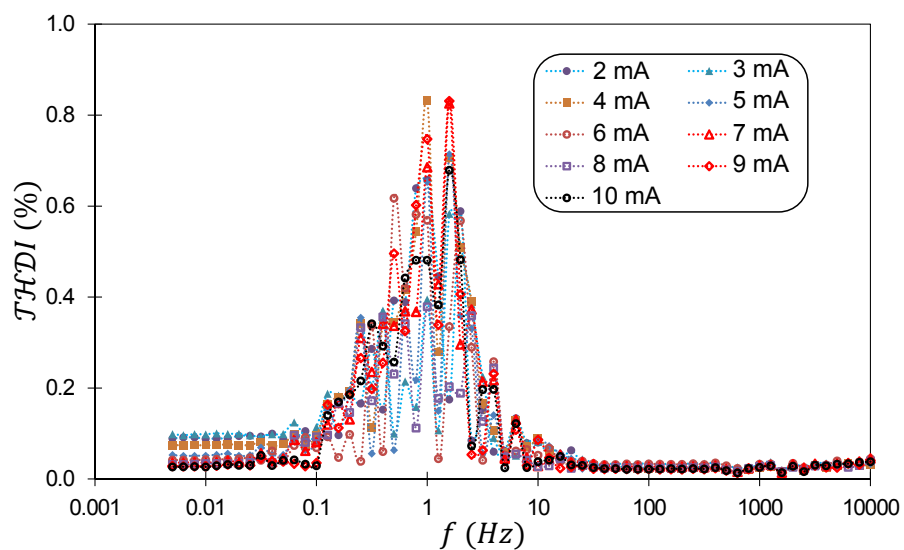
La figura 8.23 muestra las curvas THDU para las diferentes amplitudes consideradas en la serie galvanostática. Por una parte, en la figura 8.23a, se observa que para amplitudes bajas (hasta unos 2 mA) la curva THDU es una nube de puntos sin forma característica apreciable, con valores significativamente mayores en el rango de frecuencias 10 Hz-0.1 Hz. Se observa además, que al aumentar la amplitud en este rango de amplitudes bajas, se desplaza la nube de puntos de THDU a valores inferiores. Esto se debe a la mejora del ratio señal-ruido: al aumentar la amplitud de la perturbación, sin sobrepasar la amplitud umbral para la que el sistema ya no puede considerarse como lineal, el ratio señal-ruido aumenta y esto se traduce en un descenso del parámetro THDU (armónicos de menor amplitud).

En la figura 8.23b, se observa que para amplitudes superiores a 2 mA la curva THDU tiene la misma forma característica para cada amplitud. Para una amplitud dada se observan tres zonas en dicha curva:

- Para frecuencias altas, la curva presenta un tramo constante. Los valores de tasa de dispersión armónica total en este tramo de frecuencias son muy bajos. Se observa que todas las curvas presentan un valor más alto en relación con el resto de puntos de la zona de altas frecuencias para una frecuencia de 50 Hz. Este pico está seguramente asociado al acople del sistema con la red eléctrica.

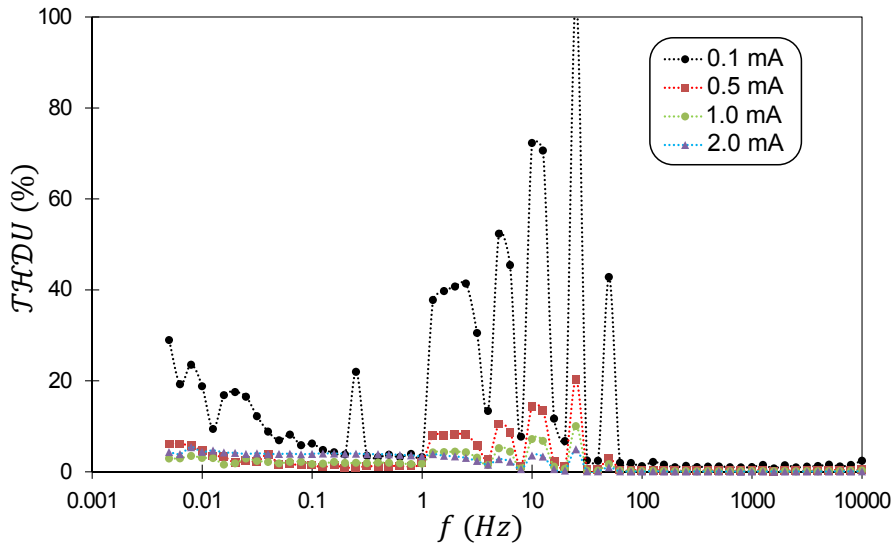


(a) Amplitudes de perturbación bajas

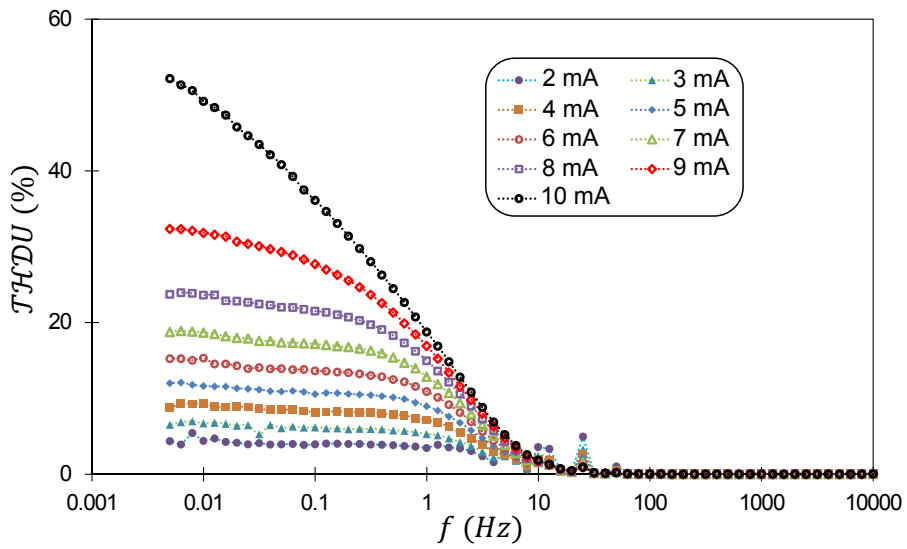


(b) Amplitudes de perturbación altas

Figura 8.22: Curvas THDI de la serie galvanostática



(a) Amplitudes de perturbación bajas



(b) Amplitudes de perturbación altas

Figura 8.23: Curvas THDU de la serie galvanostática

- Para frecuencias medias, la curva es monótona decreciente y presenta un punto de inflexión.
- Para frecuencias bajas, la curva presenta comportamiento asintótico.

Las curvas THDU presentan las mismas tendencias que las observadas en las curvas ρU en el apartado 8.6.4.1. Por una parte, para amplitudes bajas (figura 8.23a), un aumento de la amplitud se traduce en un desplazamiento de la curva THDU hacia valores inferiores. Como ya se comentó para el caso de las curvas ρU , esto se debe a la mejora del ratio señal-ruido. En este rango de amplitudes, la mejora del ratio señal-ruido domina sobre los efectos no lineales. Por ello, el efecto neto de un aumento de la amplitud de la perturbación es un descenso del contenido armónico de la señal de salida, lo que se traduce por un valor menor del parámetro THDU. Por otra parte, para amplitudes altas (figura 8.23b), un aumento de la amplitud se traduce en un desplazamiento de la curva THDU hacia valores mayores, para frecuencias bajas. Esto se debe a que para frecuencias bajas y amplitudes altas, los efectos no lineales dominan sobre la mejora del ratio señal-ruido. En este rango de amplitudes, el sistema ya no cumple la condición de linealidad; por lo que un aumento de la amplitud causa una mayor no linealidad. Esto se traduce en un aumento del contenido armónico de la señal de salida, y por lo tanto, a un valor mayor del parámetro THDU. Por el contrario, al igual que en el caso del parámetro ρU_{max} , la tendencia se invierte para frecuencias altas. Para dichas frecuencias, un aumento de la amplitud de la perturbación se traduce en un descenso del parámetro THDU, incluso para amplitudes elevadas. Esto se debe a que el comportamiento no lineal sólo aparece para frecuencias inferiores a la frecuencia umbral del sistema. Para frecuencias superiores a la frecuencia umbral, no se generan efectos no lineales significativos incluso para amplitudes elevadas.

La figura 8.24 muestra las curvas THD críticas de la serie galvanostática. Dichas curvas corresponden con la representación de los parámetros críticos, tanto de la señal perturbadora como de la señal respuesta ($THDI_c$ y $THDU_c$), para cada una de las amplitudes de la perturbación. Sobre la figura se ha marcado la frecuencia crítica para cada una de las amplitudes de la perturbación, para cada una de las dos señales. Se observa que los valores críticos asociados a la señal excitadora, $THDI_c$, son netamente inferiores a los valores asociados a la señal respuesta, $THDU_c$, para todas las amplitudes (obsérvese las diferentes escalas de los ejes de la gráfica). Esto se debe a que el sistema introduce ruido suplementario, y para amplitudes elevadas, efectos no lineales. A causa de esto, el parámetro asociado a la señal excitadora está por debajo del parámetro asociado a la señal respuesta, para todas las amplitudes.

Las observaciones extraídas de las curvas THD críticas son muy similares a las extraídas de las curvas críticas, presentadas en el apartado 8.6.4.1. Por un lado, se observa que el parámetro crítico asociado con la señal excitadora, $THDI_c$, decrece con la amplitud para amplitudes bajas, hasta estabilizarse en torno a un valor de aproximadamente 0.8 %. Esto se debe a que al aumentar la amplitud de la perturbación el ratio señal-ruido mejora, lo que se traduce en un descenso del parámetro de la tasa de distorsión armónica total. Una vez se alcanza el límite del equipo, los aumentos de la amplitud ya no son capaces de

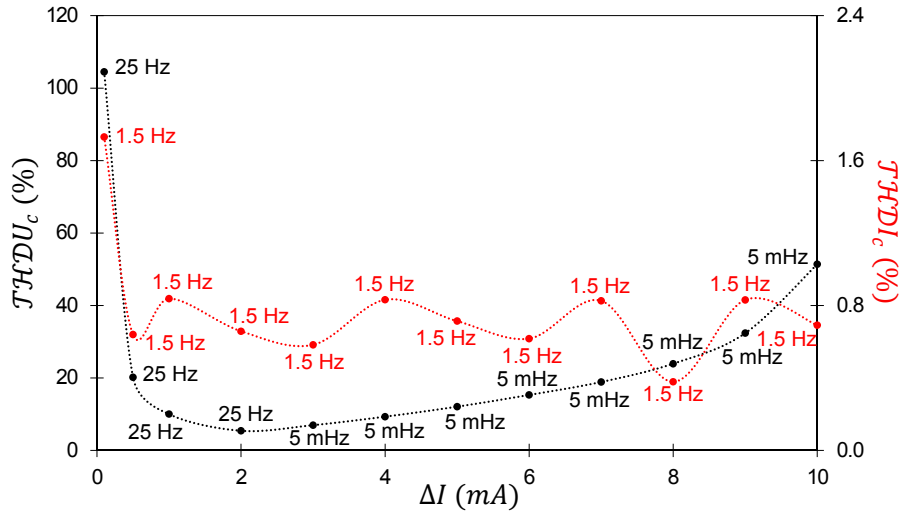


Figura 8.24: Curvas THD críticas de la serie galvanostática

mejorar más el ratio señal-ruido. Esto corresponde a la zona en la que $THDI_c$ permanece aproximadamente constante con la amplitud de la perturbación. No se observan efectos asociados a la no linealidad del sistema en la señal excitadora. Se puede deducir que no se producen fenómenos de resonancias.

Por otro lado, para el parámetro crítico asociado con la señal respuesta, $THDU_c$, se observan dos tendencias diferentes: para amplitudes bajas, los aumentos en la amplitud se traducen en disminuciones del parámetro $THDU_c$. Mientras que a amplitudes medias y altas, aumentos en la amplitud llevan a un aumento en el parámetro $THDU_c$. Se tiene por lo tanto, una amplitud umbral o amplitud crítica a la que se invierte la tendencia del parámetro $THDU_c$ al aumentar la amplitud. Esto se debe a que para amplitudes inferiores a la amplitud umbral, la mejora del ratio señal-ruido domina sobre los efectos no lineales; mientras que para amplitudes superiores a la amplitud umbral, los efectos no lineales dominan sobre la mejora del ratio señal-ruido. Por lo tanto, al igual que el parámetro ρU_c , el parámetro $THDU_c$ permite determinar la amplitud crítica del sistema. El parámetro $THDU_c$, al igual que el parámetro ρU_c , es más sensible a la no linealidad que los propios espectros (y por lo tanto, que los parámetros obtenidos a partir del ajuste de dichos espectros). Esto justifica que se pueda emplear este parámetro para la validación de la hipótesis de linealidad: si el test de verificación basado en este parámetro determina que el sistema se puede considerar como lineal, se asegura que no habrá distorsión significativa del espectro debido a efectos de la no linealidad del sistema.

Finalmente, los resultados obtenidos de la serie potencioestática son análogos, pero “invertidos”, a los descritos aquí para la serie galvanostática: las observaciones realizadas sobre la señal intensidad en la serie galvanostática corresponden con las observaciones realiza-

das sobre la señal voltaje en la serie potencioestática; y las observaciones realizadas sobre la señal voltaje en la serie galvanostática corresponden con las observaciones realizadas sobre la señal intensidad en la serie potencioestática. Por lo tanto, se pueden generalizar estos resultados empleando la nomenclatura “señal perturbación” y “señal respuesta”.

8.7 Análisis de resultados

En este apartado se va a desarrollar un modelo que permita justificar los resultados obtenidos experimentalmente para el parámetro ρU ; y de esa manera terminar de validar el método de verificación de la linealidad descrito en este capítulo. El modelo se desarrollará para el caso galvanostático. Ya se ha explicado que el caso potencioestático es análogo al galvanostático, por lo que, si se valida teóricamente los resultados de la serie galvanostática, la validación de los resultados de la serie potencioestática es trivial.

8.7.1 Definición del modelo

En general, la señal perturbación empleada para medidas EIS corresponde con una señal sinusoidal monofrecuencia con niveles despreciables de ruido. Esta hipótesis es consistente con las observaciones experimentales presentadas en el apartado 8.6.4.1. Por esta razón, se partió de esta hipótesis en este trabajo. Según este supuesto, la señal perturbación para la frecuencia f (una de las N_f frecuencias a las que se mide la impedancia del sistema) se puede expresar como:

$$I(t) = I_{DC} + \Delta I \cdot \sin(2\pi \cdot f \cdot t) \quad (8.46)$$

Donde I_{DC} denota la corriente de polarización y ΔI representa la amplitud de la perturbación. Se puede considerar sin pérdida de generalidad que esta amplitud es un número positivo distinto de cero, $\Delta I \in \mathbb{R}_+^*$.

Cuando se aplica esta señal perturbación al sistema electroquímico se obtiene una señal de salida. La señal de salida consiste en una superposición de señales sinusoidales: una señal fundamental y sus armónicos. Cada una de estas señales se compone de dos contribuciones. Una contribución se debe a la respuesta del sistema. La respuesta del sistema a la frecuencia fundamental se asocia con su respuesta lineal; mientras que la respuesta del sistema a las frecuencias no fundamentales se asocia con su respuesta no lineal. La segunda contribución se debe al ruido.

Según las suposiciones enunciadas anteriormente, la señal respuesta se puede expresar como:

$$U(t) = U_{DC} + (\Delta U_1 + \Delta U_{n1}) \cdot \sin(2\pi \cdot f \cdot t + \varphi_1) + \sum_{k=2}^{+\infty} (\Delta U_k + \Delta U_{nk}) \cdot \sin(2k \cdot \pi \cdot f \cdot t + \varphi_k) \quad (8.47)$$

Donde U_{DC} denota la componente DC de la señal respuesta. Por un lado, ΔU_1 representa la contribución de la respuesta lineal del sistema a la componente fundamental de la señal de salida; y ΔU_{n1} corresponde con el ruido en la componente fundamental de la señal de salida. Por otra parte, ΔU_k y ΔU_{nk} (con $k \geq 2$) denotan respectivamente la respuesta del sistema y el ruido en el armónico k -ésimo de la señal de salida. Finalmente, φ_k (con $k \geq 1$) denota la diferencia de fase del armónico k -ésimo de la señal de salida con respecto a la señal perturbación. La figura 8.25 resume las hipótesis iniciales consideradas en este trabajo.

Como se observó en el apartado 8.6.4.1 hay dos zonas: la zona de comportamiento lineal y la zona de comportamiento no lineal. En la zona de comportamiento lineal, los efectos no lineales son despreciables frente al ruido en el sistema; mientras que en la zona de comportamiento no lineal, los efectos no lineales dominan sobre el ruido. La amplitud crítica, ΔI_c , corresponde con la amplitud de la perturbación que marca el límite entre ambas zonas. Además, se observó que la frecuencia crítica es constante dentro de cada una de las zonas, y que hay un cambio de frecuencia crítica al pasar de una zona a la otra. En este caso, se denotará por f_c^{lineal} a la frecuencia crítica de la zona de comportamiento lineal; y por $f_c^{\text{no lineal}}$ a la frecuencia crítica de la zona de comportamiento no lineal. Se consideran, por lo tanto, dos casos diferentes:

- Caso 1: $\Delta I_c \leq \Delta I_c$. La amplitud de la perturbación es inferior a la amplitud de perturbación crítica, y por lo tanto, el sistema está en la zona de comportamiento lineal: aumentos de la amplitud de la perturbación causan una disminución de βU_c puesto que la mejora del ratio señal-ruido domina sobre los efectos no lineales. La frecuencia crítica del sistema es f_c^{lineal} .
- Caso 2: $\Delta I_c > \Delta I_c$. La amplitud de la perturbación es superior a la amplitud de perturbación crítica, y por lo tanto, el sistema está en la zona de comportamiento no lineal: aumentos de la amplitud de la perturbación causan un aumento de βU_c puesto que los efectos no lineales dominan sobre la mejora del ratio señal-ruido. La frecuencia crítica del sistema es $f_c^{\text{no lineal}}$.

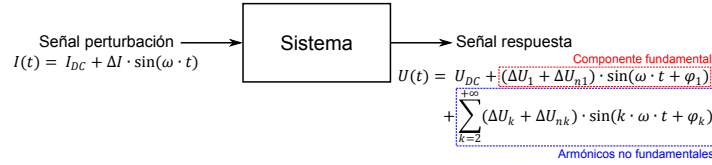


Figura 8.25: Modelo del sistema

8.7.2 Caso 1: Zona de comportamiento lineal

Por definición, en la zona de comportamiento lineal, los efectos no lineales del sistema son despreciables respecto al ruido. Por lo tanto, en esta región:

$$\Delta U_k \ll \Delta U_{nk} \quad \forall k \in \mathbb{N} | k \neq 1 \quad (8.48)$$

Además, se puede suponer sin pérdida de generalidad que la respuesta fundamental del sistema es suficientemente grande como para despreciar el ruido asociado a la componente fundamental de la señal respuesta. Si esto no fuera así, la medición sería sólo ruido. Por lo tanto, se puede considerar que:

$$\Delta U_1 \gg \Delta U_{n1} \quad (8.49)$$

Al introducir las hipótesis 8.48 y 8.49 en la expresión 8.47, se obtiene la siguiente ecuación:

$$U(t) = U_{DC} + \Delta U_1(f) \cdot \sin[2\pi \cdot f \cdot t + \varphi_1(f)] + \sum_{k=2}^{+\infty} \Delta U_{nk}(f) \cdot \sin[2k \cdot \pi \cdot f \cdot t + \varphi_k(f)] \quad (8.50)$$

Al aplicar la definición de la transformada de Fourier a la expresión 8.50 se obtiene:

$$|\widehat{U}|_1 = \Delta U_1(f) \quad (8.51)$$

$$|\widehat{U}|_k = \Delta U_{nk}(f) \quad \forall k \in \mathbb{N} | k \neq 1 \quad (8.52)$$

Al introducir las expresiones anteriores en la definición del parámetro $\wp U_{max}$ (apartado 8.3.1) se obtiene que el parámetro $\wp U_{max}$ para la frecuencia f viene dado por:

$$\wp U_{max}(f) = \max_{\substack{k \in \mathbb{N} \\ k \neq 1}} 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{\Delta U_{nk}(f)}{\Delta U_1(f)} \right) \quad (8.53)$$

Por las propiedades del operador máximo:

$$\wp U_{max}(f) = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{\max_{\substack{k \in \mathbb{N} \\ k \neq 1}} \Delta U_{nk}(f)}{\Delta U_1(f)} \right) \quad (8.54)$$

El ruido es un fenómeno estocástico, por lo que los términos de contribución del ruido a cada armónico se deben modelar mediante distribuciones de probabilidad. Suponiendo que se trata de ruido blanco (no hay razones para pensar que esta hipótesis no sea válida) se tiene que [50]:

$$\Delta U_{ni} \sim N(\mu_{ni}; \sigma_{ni}) \quad (8.55)$$

El nivel absoluto de ruido se considera constante con la amplitud de la señal excitadora (i.e. todas las medidas se hacen con la misma escala de medida). Se deduce que tanto μ_{ni} como σ_{ni} son constantes con ΔI para todo i .

Se define el siguiente parámetro:

$$\Delta U_{noise}(f) \equiv \max_{\substack{k \in \mathbb{N} \\ k \neq 1}} \Delta U_{nk}(f) \quad (8.56)$$

Este parámetro, con dimensiones de voltaje, corresponde con la amplitud del armónico no fundamental asociado al ruido de mayor amplitud. Este parámetro es una medida del nivel de ruido a la frecuencia f . Puesto que los términos ΔU_{nk} son variables aleatorias, ΔU_{noise} lo será también. Por ser una variable aleatoria, ΔU_{noise} tendrá asociada una esperanza $\mathbb{E}[\Delta U_{noise}]$ y una varianza $\mathbb{V}[\Delta U_{noise}]$; donde \mathbb{E} y \mathbb{V} denotan respectivamente los operadores esperanza matemática y varianza. Puesto que μ_{ni} y σ_{ni} no dependen de la amplitud de la perturbación, el parámetro asociado con el nivel de ruido a la frecuencia f , ΔU_{noise} , es independiente de la amplitud de la perturbación: $\Delta U_{noise} \neq f(\Delta I)$.

Además, según la ley generalizada de Ohm, la componente lineal de la respuesta del sistema viene dada por:

$$\Delta U_1(f) = |Z(f)| \cdot \Delta I \quad (8.57)$$

Al introducir las expresiones 8.56 y 8.57 en la ecuación 8.54, se obtiene:

$$\wp U_{max}(f) = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{\Delta U_{noise}(f)}{|Z(f)| \cdot \Delta I} \right) \quad (8.58)$$

Aplicando las propiedades del logaritmo se obtiene la siguiente expresión para el parámetro ϑU_{max} para la frecuencia f :

$$\vartheta U_{max}(f) = c_1 \cdot \ln\left(\frac{1}{\Delta I}\right) + c_2(f) \quad (8.59)$$

Donde:

$$c_1 = \frac{20}{\ln(10)} \quad (8.60)$$

$$c_2(f) = \frac{20}{\ln(10)} \cdot \ln\left(\frac{\Delta U_{noise}(f)}{|Z(f)|}\right) \quad (8.61)$$

El término c_1 es un término constante (no es una variable aleatoria); mientras que el término c_2 es una variable aleatoria, puesto que $|Z(f)|$ es un término constante y $\Delta U_{noise}(f)$ es una variable aleatoria. Aplicando las propiedades del logaritmo se obtiene:

$$c_2(f) = \frac{20}{\ln(10)} \cdot [\ln(\Delta U_{noise}(f)) - \ln(|Z(f)|)] \quad (8.62)$$

Aplicando el operador esperanza matemática y empleando la propiedad lineal de dicho operador:

$$\begin{aligned} \mathbb{E}[c_2] &= \mathbb{E}\left[\frac{20}{\ln(10)} \cdot [\ln(\Delta U_{noise}(f)) - \ln(|Z(f)|)]\right] \\ &= \frac{20}{\ln(10)} \cdot [\mathbb{E}[\ln(\Delta U_{noise}(f))] - \ln(|Z(f)|)] \end{aligned} \quad (8.63)$$

Nótese que por las propiedades de la esperanza matemática:

$$\mathbb{E}[\ln(\Delta U_{noise}(f))] \neq \ln(\mathbb{E}[\Delta U_{noise}(f)]) \quad (8.64)$$

Se define el parámetro:

$$\overline{\Delta U}_{noise} \equiv \mathbb{E}[\ln(\Delta U_{noise}(f))] \quad (8.65)$$

El parámetro adimensional $\overline{\Delta U}_{noise}$ es un parámetro de cuantificación del ruido en el sistema.

Se propone el siguiente modelo para la zona de comportamiento lineal de la curva de $\wp U_{max}$ en función de ΔI para una frecuencia f dada:

$$\wp U_{max}(f) = \frac{20}{\ln(10)} \cdot \ln\left(\frac{1}{\Delta I}\right) + \check{c}_2(f) \quad (8.66)$$

Donde $\check{c}_2(f)$ es el parámetro de ruido efectivo para la frecuencia f . Viene expresado en dB. Este parámetro corresponde con el valor promedio de los valores de c_2 para los diferentes puntos de la gráfica de $\wp U_{max}$ en función de ΔI para la frecuencia f . Por esta razón se puede considerar que $\check{c}_2(f)$ es un buen estimador de $\mathbb{E}[c_2]$:

$$\check{c}_2(f) \approx \mathbb{E}[c_2(f)] = \frac{20}{\ln(10)} \cdot (\overline{\Delta U}_{\text{noise}}(f) - \ln(|Z(f)|)) \quad (8.67)$$

Según este modelo, el parámetro $\wp U_{max}(f)$ sigue una relación logarítmica con la inversa de la amplitud de la perturbación. El parámetro independiente de dicha relación siendo el parámetro de ruido efectivo para la frecuencia f , $\check{c}_2(f)$. Dicho parámetro depende del nivel de ruido a la frecuencia f , $\overline{\Delta U}_{\text{noise}}(f)$, y del módulo de la impedancia del sistema a esa frecuencia. Para un valor de $|Z(f)|$ dado, cuanto mayor es el nivel de ruido para la frecuencia f , mayor es el valor del parámetro $\check{c}_2(f)$. El modelo anterior plasma la mejora del ratio señal-ruido al aumentar la amplitud de la perturbación, en el caso de que el nivel de ruido sea independiente de la amplitud de la perturbación.

Por la definición del parámetro crítico introducido en el apartado 8.3.1, $\wp U_c$ corresponde con el parámetro $\wp U_{max}(f)$ a la frecuencia crítica. La expresión 8.66 es aplicable a cualquier frecuencia f , por lo que se puede aplicar a la frecuencia crítica de la zona de comportamiento lineal, f_c^{lineal} , con el fin de obtener una expresión para el parámetro crítico $\wp U_c$ en dicha zona:

$$\wp U_c = \wp U_{max}(f_c^{\text{lineal}}) = \frac{20}{\ln(10)} \cdot \ln\left(\frac{1}{\Delta I}\right) + \check{c}_2(f_c^{\text{lineal}}) \quad (8.68)$$

Este modelo tiene un único parámetro de ajuste, el parámetro de ruido efectivo. Se ajustó la zona de comportamiento lineal de la curva crítica experimental (figura 8.21) al modelo anterior. El ajuste se realizó mediante un algoritmo de Levenberg-Marquardt implementado en Labview[®], y el resultado obtenido se muestra en la figura 8.26. Se puede observar como la ecuación 8.68 es capaz de modelar perfectamente la zona de comportamiento lineal de la curva crítica experimental. Esta observación gráfica se refuerza por el valor del coeficiente de determinación del modelo, 99.93 %. Se deduce que el modelo propuesto es capaz de explicar la curva experimental de $\wp U_c$.

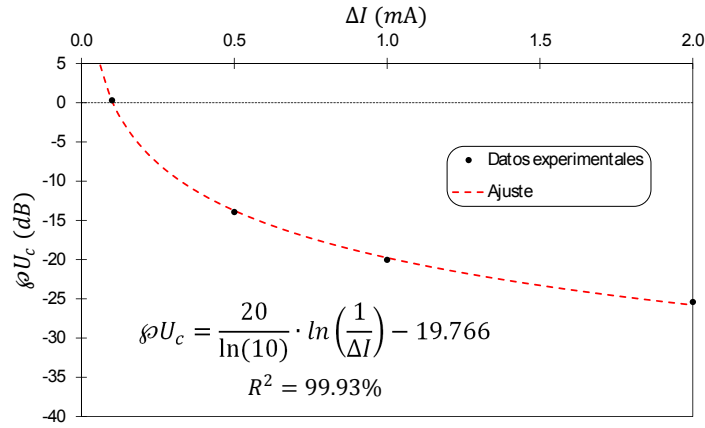


Figura 8.26: Ajuste del modelo de la zona de comportamiento lineal

A partir del ajuste, se puede obtener el valor del parámetro de ruido efectivo a la frecuencia crítica de la zona de comportamiento lineal, $\check{c}_2(f_c^{\text{lineal}})$:

$$\check{c}_2(f_c^{\text{lineal}}) = (-19.766 \pm 0.012) \text{ dB (95.0 \%)}$$

El valor del parámetro de cuantificación del ruido absoluto, $\overline{\Delta U}_{\text{noise}}$, se puede estimar a partir del parámetro de ruido efectivo mediante la expresión:

$$\overline{\Delta U}_{\text{noise}}(f) = \frac{\ln(10)}{20} \cdot \check{c}_2(f) + \ln(|Z(f)|) \quad (8.69)$$

En este caso, a partir de los espectros EIS experimentales, se sabe que:

$$|Z(f_c^{\text{lineal}})| = (1.86 \pm 0.21) \Omega \text{ (95.0 \%)}$$

Empleando este valor y la ecuación 8.69 particularizada para f_c^{lineal} , se estima el valor de $\overline{\Delta U}_{\text{noise}}(f_c^{\text{lineal}})$:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta U}_{\text{noise}}(f_c^{\text{lineal}}) &= \frac{\ln(10)}{20} \cdot \check{c}_2(f_c^{\text{lineal}}) + \ln(|Z(f_c^{\text{lineal}})|) \\ &= -\frac{\ln(10)}{20} \cdot 19.766 + \ln(1.86) \\ &\approx -1.66 \end{aligned}$$

Este valor cuantifica el nivel de ruido para la frecuencia crítica de la zona de comportamiento lineal. El valor absoluto de este parámetro no tiene gran importancia, sino que es su valor relativo el que aporta información sobre el nivel de ruido. Se puede emplear este parámetro para comparar el nivel de ruido en las diferentes frecuencias, o para comparar el nivel de ruido en dos sistemas diferentes.

En definitiva, el modelo construido para el caso 1 consigue reproducir adecuadamente el comportamiento del parámetro crítico $\beta\mathcal{U}_c$ en la zona de comportamiento lineal (i.e. para amplitudes bajas). Además, del ajuste del modelo a la zona de comportamiento lineal se puede obtener el parámetro de ruido efectivo, que permite cuantificar el nivel de ruido que existe en el sistema.

8.7.3 Caso 2: Zona de comportamiento no lineal

En contraste con la zona de comportamiento lineal considerada en el apartado anterior, en la zona de comportamiento no lineal, los efectos no lineales del sistema no son despreciables frente al ruido. Como la amplitud de los armónicos no fundamentales disminuye con el orden armónico [23], se puede suponer sin pérdida de generalidad que sólo los primeros $k_{lim} \geq 2$ armónicos superan el ruido de la frecuencia correspondiente. Por lo tanto, en la zona de comportamiento no lineal:

$$\Delta U_k \gg \Delta U_{nk} \quad \forall k \in \mathbb{N} | k \leq k_{lim} \quad (8.70)$$

$$\Delta U_k \ll \Delta U_{nk} \quad \forall k \in \mathbb{N} | k > k_{lim} \quad (8.71)$$

Notése que este conjunto de condiciones ya incorpora el supuesto de que la componente fundamental ($k = 1$) supera el ruido asociado a la frecuencia fundamental. Al introducir las hipótesis 8.70 y 8.71 en la expresión 8.47, y particularizando la expresión obtenida a la frecuencia crítica de la zona de comportamiento no lineal, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} U(t) = & U_{DC} + \Delta U_1(f_c^{\text{no lineal}}) \cdot \sin [2\pi \cdot f_c^{\text{no lineal}} \cdot t + \varphi_1(f_c^{\text{no lineal}})] \\ & + \sum_{k=2}^{k_{lim}} \Delta U_k(f_c^{\text{no lineal}}) \cdot \sin [2k \cdot \pi \cdot f_c^{\text{no lineal}} \cdot t + \varphi_k(f_c^{\text{no lineal}})] \\ & + \sum_{k=k_{lim}+1}^{+\infty} \Delta U_{nk}(f_c^{\text{no lineal}}) \cdot \sin [2k \cdot \pi \cdot f_c^{\text{no lineal}} \cdot t + \varphi_k(f_c^{\text{no lineal}})] \end{aligned} \quad (8.72)$$

Al aplicar la definición de la transformada de Fourier a la expresión 8.72 se obtiene:

$$|\widehat{U}|_1 = \Delta U_1(f_c^{\text{no lineal}}) \quad (8.73)$$

$$|\widehat{U}|_k = \Delta U_k(f_c^{\text{no lineal}}) \quad \forall k \in \mathbb{N} | k \in [2; k_{lim}] \quad (8.74)$$

$$|\widehat{U}|_k = \Delta U_{nk}(f_c^{\text{no lineal}}) \quad \forall k \in \mathbb{N} | k > k_{lim} \quad (8.75)$$

Al introducir las expresiones anteriores en la definición del parámetro $\wp U_{max}$ (apartado 8.3.1), y puesto que se ha particularizado a la frecuencia crítica (y por lo tanto $\wp U_{max} = \wp U_c$), se obtiene que el parámetro $\wp U_c$ viene dado por:

$$\wp U_c = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{\text{máx} \{ \Delta U_k \text{ con } k \in [2; k_{lim}]; \Delta U_{nk} \text{ con } k > k_{lim} \}}{\Delta U_1} \right) \quad (8.76)$$

Por una parte, por el hecho de que la amplitud de los armónicos no fundamentales disminuye con el orden armónico: $\Delta U_2 \geq \Delta U_k \quad \forall k \in \mathbb{N} | k \in [2; k_{lim}]$. Por otra parte, por la definición de la zona de comportamiento no lineal, en dicha zona los efectos no lineales no son despreciables frente al ruido: $\Delta U_2 \geq \Delta U_{nk} \quad \forall k \in \mathbb{N} | k > k_{lim}$. Al introducir estos supuestos en la expresión 8.76, se obtiene:

$$\wp U_c = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{\Delta U_2}{\Delta U_1} \right) \quad (8.77)$$

Se deduce que en la zona de comportamiento no lineal, el parámetro crítico $\wp U_c$ corresponde con la relación en decibelios del armónico de segundo orden (i.e. primer armónico no fundamental) y la componente fundamental.

El siguiente paso es determinar las expresiones de ΔU_1 y ΔU_2 en función de la amplitud de la perturbación para obtener así el modelo de $\wp U_c$ en función de ΔI , en la zona de comportamiento no lineal. El sistema puede representarse matemáticamente mediante su función de transferencia; y toda función de transferencia, por ser una función infinitamente diferenciable en el entorno de un punto de operación dado, puede expresarse como una serie de Taylor [51]. La serie de Taylor de la función de transferencia $U(I)$, alrededor del punto de operación I_{DC} , corresponde con:

$$U(I) = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1}{k!} \cdot \left. \frac{d^k U}{dI^k} \right|_{I_{DC}} \cdot [I - I_{DC}]^k \quad (8.78)$$

Donde ! denota el operador factorial. Introduciendo la expresión de la señal de perturbación (expresión 8.46) en la expresión 8.78 se obtiene que:

$$U(t) = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1}{k!} \cdot \left. \frac{d^k U}{dI^k} \right|_{I_{DC}} \cdot [\Delta I \cdot \sin(\omega \cdot t)]^k \quad (8.79)$$

 **Serie de Taylor**

Se denomina serie de Taylor a la representación de una función como una serie de potencias. El concepto de serie de Taylor fue introducido inicialmente por el matemático escocés James Gregory; y posteriormente, en 1715, fue formulado de forma rigurosa por el matemático inglés Brook Taylor, en honor a quien este tipo de series fueron bautizadas. Sea una función $f(x)$, real o compleja, infinitamente diferenciable en el entorno de un número a , real o complejo. La serie de Taylor de la función f alrededor de a corresponde con la siguiente serie de potencias:

$$f(x) = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{1}{k!} \cdot \left. \frac{d^k f}{dx^k} \right|_a \cdot [x - a]^k$$

Esta representación tiene un gran número de ventajas. La principal de ellas es que al emplear funciones polinómicas en lugar de funciones de mayor complejidad, la derivación e integración de este tipo de series se realiza término a término, lo que resulta en operaciones triviales. La principal aplicación de este tipo de series es la aproximación de funciones, sus derivadas y sus primitivas. En este contexto, se pueden emplear para el análisis y el estudio paramétrico de límites de funciones, la resolución de límites indeterminados mediante el teorema de L'Hôpital, el estudio de puntos estacionarios (extremos y puntos silla) de funciones, y la estimación de integrales. Además también es común emplearlas para estimar números irracionales acotando su error.

Las series de Taylor centradas en $a = 0$ son conocidas como series de Maclaurin. Son denominadas así en honor al matemático escocés Colin Maclaurin, quien empleó extensamente este tipo particular de series de Taylor en el siglo XVIII.

En el caso 2, ΔI es lo suficientemente elevado para que no se puedan despreciar los términos de orden superior o igual a 2 (linearizar); sin embargo, se considera que ΔI es lo suficientemente pequeña para que no se produzca una saturación del medio. Si ΔI fuera tan elevada que produjera una saturación del medio habría que incorporar al modelo un término de saturación, que en este caso no se ha contemplado. Esta cuestión se analizará con mayor detalle más adelante en este mismo apartado.

Por lo tanto, la señal respuesta del sistema viene dada por:

$$\begin{aligned}
 U(t) = U_{DC} &+ \left. \frac{dU}{dI} \right|_{I_{DC}} \cdot \Delta I \cdot \sin(\omega \cdot t) + \frac{1}{2!} \cdot \left. \frac{d^2U}{dI^2} \right|_{I_{DC}} \cdot \Delta I^2 \cdot \sin^2(\omega \cdot t) \\
 &+ \frac{1}{3!} \cdot \left. \frac{d^3U}{dI^3} \right|_{I_{DC}} \cdot \Delta I^3 \cdot \sin^3(\omega \cdot t) + \frac{1}{4!} \cdot \left. \frac{d^4U}{dI^4} \right|_{I_{DC}} \cdot \Delta I^4 \cdot \sin^4(\omega \cdot t) + \dots
 \end{aligned}
 \tag{8.80}$$



Brook Taylor (1685-1731)



Matemático británico nacido en 1685 en Edmonton, una localidad cerca de Londres. Su padre, John Taylor, pertenecía a una familia noble. Gracias a esto, Brook Taylor recibió una educación excelente por tutores privados hasta que se matriculó en el St. John's College de Cambridge en 1701. Con 24 años se licenció en derecho, y a los 29 años obtuvo su doctorado en la materia. No hay constancia de que Taylor llegara a ejercer como abogado. Su gran pasión eran las matemáticas. En 1708 realizó su primer trabajo matemático de relevancia: consiguió resolver el problema

del centro de oscilación. Sin embargo, no publicó sus resultados hasta 6 años más tarde, lo que le llevó a una disputa sobre su autoría con Johann Bernoulli. En 1712, fue nombrado miembro de la Royal Society. Ferviente admirador de Isaac Newton, formó parte de la comisión creada para analizar las alegaciones de Newton y Leibniz sobre la autoría del descubrimiento del cálculo. A partir de este año, publicó un gran número de trabajos. Entre otras cosas estudió el movimiento de proyectiles, las formas adoptadas por los líquidos, el fenómeno de capilaridad, el magnetismo y desarrolló un método novedoso para aproximar las raíces de una ecuación. En 1715, publicó su obra más conocida, "Methodus Incrementorum Directa et Inversa". En dicha obra desarrolló una nueva rama de las matemáticas: el cálculo en diferencias finitas. En ella introdujo los cambios de variables, los incrementos (i.e. diferencias finitas), y el desarrollo de una función de una variable como serie de potencias, que hoy se conoce como serie de Taylor. Empleó este nuevo método para resolver la ecuación diferencial que modela el movimiento de una cuerda vibrante, y para obtener la trayectoria de un rayo de luz que atraviesa un medio heterogéneo (v.g. atmósfera). En esta obra, Taylor también enunció lo que hoy se conoce como Teorema de Taylor. En otra de sus obras, "Linear Perspective", Taylor estableció las bases de la perspectiva geométrica e introdujo el concepto de los puntos de fuga.

En 1721 se casó con Brydges de Wallington, una chica de buena familia pero sin dinero. Esto provocó un desencuentro con su padre, que no veía con buenos ojos el enlace. En 1723, Brydges murió durante el parto. Dos años más tarde, Taylor contrajo matrimonio con Sabetta Sawbridge, que murió en 1730 durante el parto. Tras enviudar por segunda vez, su estado de salud, que nunca había sido bueno, empezó a deteriorarse rápidamente. Finalmente murió en 1731, a los 46 años de edad.

Muchos consideran que tras Isaac Newton y Roger Cotes, Taylor era el único capaz de competir con Johann Bernoulli. Sin embargo, gran parte de sus resultados no tuvieron la repercusión que merecían por la incapacidad de Taylor de expresar sus ideas con claridad. En su honor, el cráter lunar Taylor fue bautizado con ese nombre.

La ecuación anterior expresa la señal respuesta como serie de potencias del seno; pero para identificar la amplitud de los diferentes armónicos hay que expresar la señal respuesta como serie de senos de ángulo múltiple. Por lo tanto, se quiere realizar la siguiente transformación:

$$\sum_{k=0}^{+\infty} \sin^k(\theta) \rightarrow \sum_{k=0}^{+\infty} \sin(k \cdot \theta)$$

A partir de la fórmula de Euler, del binomio de Newton y de la fórmula de De Moivre se obtiene que:

$$\sin^k(\theta) = \begin{cases} \frac{2}{2^k} \cdot \sum_{i=0}^{(k-1)/2} (-1)^{(k-1)/2-i} \cdot \binom{k}{i} \cdot \sin[(k-2i) \cdot \theta] & \text{si } k \text{ es impar} \\ \frac{1}{2^k} \cdot \binom{k}{k/2} + \frac{2}{2^k} \cdot \sum_{i=0}^{k/2-1} (-1)^{k/2-i} \cdot \binom{k}{i} \cdot \cos[(k-2i) \cdot \theta] & \text{si } k \text{ es par} \end{cases} \quad (8.81)$$

Donde $\binom{n}{k}$ denota el coeficiente binomial C_k^n . De la expresión anterior se deduce que cada potencia del seno contribuye a varios armónicos diferentes: cuanto mayor es la potencia, mayor es el número de armónicos a los que contribuye. Como se explicó anteriormente, el parámetro crítico depende del primer armónico (señal fundamental) y del segundo armónico. Por lo que el siguiente paso es determinar la contribución de cada una de las potencias del seno a cada uno de los dos armónicos de interés. De la ecuación 8.81 se puede deducir que todas las potencias impares del seno contribuyen al armónico fundamental; mientras que todas las potencias pares del seno contribuyen al segundo armónico.

Por una parte, para las potencias impares del seno se tiene:

$$\begin{aligned} \sin^k(\omega \cdot t) &= \frac{2}{2^k} \cdot (-1)^{(k-1)/2-(k-1)/2} \cdot \binom{k}{(k-1)/2} \cdot \sin \left[\left(k - 2 \cdot \frac{k-1}{2} \right) \cdot \omega \cdot t \right] + \dots \\ &= \frac{2}{2^k} \cdot \binom{k}{(k-1)/2} \cdot \sin[\omega \cdot t] + \dots \end{aligned} \quad (8.82)$$

Se deduce que la contribución a la componente fundamental de la potencia k -ésima del seno, cuando k es impar, es:

$$\frac{2}{2^k} \cdot \binom{k}{(k-1)/2}$$

Fórmula de Euler

La fórmula de Euler establece que $\forall \theta \in \mathbb{R}$:

$$e^{j\theta} = \cos(\theta) + j \cdot \sin(\theta)$$

Esta fórmula establece la conexión entre el análisis matemático y la trigonometría. Sus principales aplicaciones inmediatas son la representación de números complejos en coordenadas polares y la definición de la función logaritmo para números negativos y números complejos. De esta fórmula se deducen las siguientes expresiones para el seno y el coseno:

$$\cos(\theta) = \frac{e^{j\theta} + e^{-j\theta}}{2}$$

$$\sin(\theta) = \frac{e^{j\theta} - e^{-j\theta}}{2j}$$

Binomio de Newton

El teorema del binomio proporciona la fórmula para el desarrollo de la potencia n -ésima ($n \in \mathbb{N}$) de un binomio $x + y$. Aunque comúnmente es atribuido a Isaac Newton, en realidad fue descubierto por Abu Bekr ibn Muhammad ibn al-Husayn al-Karaji cerca del año 1000. De hecho, el caso básico del teorema binómico para $n = 2$ aparece en los Elementos de Euclides (300 a.C.). El teorema del binomio establece que:

$$(x + y)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \cdot x^k \cdot y^{n-k}$$

Donde $\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$ corresponde con el coeficiente binomial, también conocido como número combinatorio.

Fórmula de De Moivre

La fórmula de De Moivre, bautizada de esta manera en honor a Abraham De Moivre, puede ser obtenida a partir de la fórmula de Euler. La fórmula de De Moivre es una fórmula muy útil para el cálculo de potencias y raíces de números complejos. Dicha fórmula establece que para cualquier $\theta \in \mathbb{R}$ y $n \in \mathbb{N}$ se tiene:

$$[\cos(\theta) + j \cdot \sin(\theta)]^n = \cos(n \cdot \theta) + j \cdot \sin(n \cdot \theta)$$

Por otro lado, para las potencias pares del seno se tiene:

$$\begin{aligned}\sin^k(\omega \cdot t) &= \frac{2}{2^k} \cdot (-1)^{k/2 - (k/2 - 1)} \cdot \binom{k}{k/2 - 1} \cdot \cos \left[\left(k - 2 \left(\frac{k}{2} - 1 \right) \right) \cdot \omega \cdot t \right] + \dots \\ &= -\frac{2}{2^k} \cdot \binom{k}{k/2 - 1} \cdot \cos [2\omega \cdot t] + \dots\end{aligned}\quad (8.83)$$

Por las propiedades del coseno y del seno se tiene que:

$$\cos(\theta) = \sin(\pi/2 - \theta) \quad (8.84)$$

$$\sin(-\theta) = -\sin(\theta) \quad (8.85)$$

Al combinar ambas expresiones se obtiene:

$$\cos[2\omega \cdot t] = -\sin[2\omega \cdot t - \pi/2] \quad (8.86)$$

Al introducir esta expresión en 8.83, se obtiene:

$$\sin^k(\omega \cdot t) = \frac{2}{2^k} \cdot \binom{k}{k/2 - 1} \cdot \sin[2\omega \cdot t - \pi/2] + \dots \quad (8.87)$$

Se deduce que la contribución al segundo armónico de la potencia k -ésima del seno, cuando k es par, es:

$$\frac{2}{2^k} \cdot \binom{k}{k/2 - 1}$$

La tabla 8.3 recoge los coeficientes de la contribución de la potencia n -ésima del seno (para las 8 primeras potencias) al primer y segundo armónico. Al introducir estas expresiones en la expresión 8.80, se obtiene:

$$\begin{aligned}U(t) &= \dots + \left[\sum_{\substack{k=1 \\ k \text{ impar}}}^{+\infty} \frac{d^k U}{dI^k} \Big|_{I_{DC}} \cdot \frac{\Delta I^k}{k!} \cdot \frac{2}{2^k} \cdot \binom{k}{(k-1)/2} \right] \cdot \sin(\omega \cdot t) \\ &\quad + \left[\sum_{\substack{k=2 \\ k \text{ par}}}^{+\infty} \frac{d^k U}{dI^k} \Big|_{I_{DC}} \cdot \frac{\Delta I^k}{k!} \cdot \frac{2}{2^k} \cdot \binom{k}{k/2 - 1} \right] \cdot \sin(2\omega \cdot t - \pi/2) + \dots\end{aligned}\quad (8.88)$$

Tabla 8.3: Coeficientes de la contribución al primer y segundo armónico de la potencia n -ésima del seno

n	Paridad	Coeficiente de la contribución a la componente principal	Coeficiente de la contribución al segundo armónico
1	Impar	$\frac{2}{2^1} \cdot \binom{1}{(1-1)/2} = 1$	0
2	Par	0	$\frac{2}{2^2} \cdot \binom{2}{2/2-1} = \frac{1}{2}$
3	Impar	$\frac{2}{2^3} \cdot \binom{3}{(3-1)/2} = \frac{3}{4}$	0
4	Par	0	$\frac{2}{2^4} \cdot \binom{4}{4/2-1} = \frac{1}{2}$
5	Impar	$\frac{2}{2^5} \cdot \binom{5}{(5-1)/2} = \frac{5}{8}$	0
6	Par	0	$\frac{2}{2^6} \cdot \binom{6}{6/2-1} = \frac{15}{32}$
7	Impar	$\frac{2}{2^7} \cdot \binom{7}{(7-1)/2} = \frac{35}{64}$	0
8	Par	0	$\frac{2}{2^8} \cdot \binom{8}{8/2-1} = \frac{7}{16}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

Por identificación de la expresión anterior con la ecuación 8.72 se deduce que:

$$\Delta U_1 = \sum_{\substack{k=1 \\ k \text{ impar}}}^{+\infty} \left. \frac{d^k U}{dI^k} \right|_{I_{DC}} \cdot \frac{\Delta I^k}{k!} \cdot \frac{2}{2^k} \cdot \binom{k}{(k-1)/2} \quad (8.89)$$

$$\Delta U_2 = \sum_{\substack{k=2 \\ k \text{ par}}}^{+\infty} \left. \frac{d^k U}{dI^k} \right|_{I_{DC}} \cdot \frac{\Delta I^k}{k!} \cdot \frac{2}{2^k} \cdot \binom{k}{k/2-1} \quad (8.90)$$

Particularizando las expresiones anteriores para la frecuencia crítica, e introduciéndolas en la expresión 8.77 se obtiene que:

$$\varphi U_c = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{\sum_{\substack{k=2 \\ k \text{ par}}}^{+\infty} \left. \frac{d^k U}{dI^k} \right|_{I_{DC}} \cdot \frac{\Delta I^k}{k!} \cdot \frac{2}{2^k} \cdot \binom{k}{k/2-1}}{\sum_{\substack{k=1 \\ k \text{ impar}}}^{+\infty} \left. \frac{d^k U}{dI^k} \right|_{I_{DC}} \cdot \frac{\Delta I^k}{k!} \cdot \frac{2}{2^k} \cdot \binom{k}{(k-1)/2}} \right) \quad (8.91)$$

La ecuación anterior es válida para cualquier sistema electroquímico. La naturaleza particular del sistema define los términos derivada que aparecen en la expresión. En el punto de operación considerado en este caso, el sistema del cátodo del electrolizador alcalino se comporta como un sistema Tafeliano [41]. Se deduce que la relación $U - I$ del sistema estudiado viene dada por la ecuación de Tafel:

$$U(I) = a_t - b_t \cdot \ln(|I|) \quad (8.92)$$

Donde a_t denota la ordenada de Tafel y b_t corresponde con la pendiente de Tafel. Aplicando las reglas de derivación a la ecuación de Tafel se obtiene:

$$\frac{d^k U}{dI^k}(I) = \frac{(-1)^k \cdot b_t \cdot (k-1)!}{|I|^k} \quad \forall k \in \mathbb{N} \quad (8.93)$$

Particularizando la expresión anterior al punto de operación, se obtiene:

$$\left. \frac{d^k U}{dI^k} \right|_{I_{DC}} = \frac{(-1)^k \cdot b_t \cdot (k-1)!}{|I_{DC}|^k} \quad \forall k \in \mathbb{N} \quad (8.94)$$

Introduciendo la expresión anterior en la ecuación 8.91 se obtiene:

$$\varphi U_c = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{\sum_{\substack{k=2 \\ k \text{ par}}}^{+\infty} \frac{(-1)^k \cdot b_t \cdot (k-1)!}{|I_{DC}|^k} \cdot \frac{\Delta I^k}{k!} \cdot \frac{2}{2^k} \cdot \binom{k}{k/2-1}}{\sum_{\substack{k=1 \\ k \text{ impar}}}^{+\infty} \frac{(-1)^k \cdot b_t \cdot (k-1)!}{|I_{DC}|^k} \cdot \frac{\Delta I^k}{k!} \cdot \frac{2}{2^k} \cdot \binom{k}{(k-1)/2}} \right) \quad (8.95)$$

 Ecuación de Tafel

La ecuación de Tafel es una ecuación de cinética electroquímica que relaciona la velocidad de una reacción electroquímica (y por lo tanto, la corriente) con el sobrepotencial (y por lo tanto, con el voltaje). Dicha ecuación fue bautizada en honor a Julius Tafel, quien a pesar de no ser el primero en proponer una relación logarítmica entre corriente y voltaje, sí fue el primero en reconocer que podía tratarse de una ley fundamental. Tafel propuso esta expresión en 1905, después de analizar una gran cantidad de datos experimentales de procesos electródicos involucrando compuestos orgánicos en solución acuosa, y empleando una gran variedad de metales como materiales de electrodo. Posteriormente, en 1930, Butler y Volmer demostraron teóricamente la ecuación de Tafel a partir de la teoría cinética: la ecuación de Tafel siendo una aproximación de la ecuación de Butler-Volmer para sobrepotenciales altos ($\eta > 50\text{ mV}$). La ecuación de Tafel establece que:

$$\eta = a \pm b \cdot \ln(|I|)$$

Donde a corresponde con la ordenada de Tafel, con unidades de V; y b siendo la pendiente de Tafel, que se suele expresar en $\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$. El signo de la ecuación depende de la naturaleza de la reacción electroquímica: + para reacciones anódicas y - para reacciones catódicas. Las constantes de Tafel dependen del número de electrones involucrados en la reacción electroquímica (n), del coeficiente de transferencia (α) y de la densidad de corriente de intercambio (i_0):

$$a = \frac{\mathcal{R} \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln i_0$$

$$b = \frac{\mathcal{R} \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot \mathcal{F}}$$

Reorganizando los índices de los sumatorios se obtiene:

$$\beta U_c = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{\sum_{k=1}^{+\infty} \frac{(-1)^{2k} \cdot b_t \cdot (2k-1)!}{|I_{DC}|^{2k}} \cdot \frac{\Delta I^{2k}}{(2k)!} \cdot \frac{2}{2^{2k}} \cdot \binom{2k}{2k/2-1}}{\sum_{k=1}^{+\infty} \frac{(-1)^{2k-1} \cdot b_t \cdot ((2k-1)-1)!}{|I_{DC}|^{2k-1}} \cdot \frac{\Delta I^{2k-1}}{(2k-1)!} \cdot \frac{2}{2^{2k-1}} \cdot \binom{2k-1}{((2k+1)-1)/2}} \right) \quad (8.96)$$

Por las propiedades de las potencias: $(-1)^{2k} = 1 \forall k \in \mathbb{N}$ y $(-1)^{2k-1} = -1 \forall k \in \mathbb{N}$. Introduciendo estas expresiones en la expresión anterior, y simplificando la ecuación obtenida se llega a la expresión:

 **Julius Tafel (1862-1918)**

Químico suizo nacido en 1862 en Courrendlin, un pequeño municipio del noroeste Suizo. Durante su infancia fue educado en las escuelas de Stuttgart y Nuremberg. En 1880 ingresó en la Universidad de Zurich. Posteriormente se trasladó a la Universidad de Munich, y finalmente a la Universidad de Erlangen. En Erlangen, se convirtió en el ayudante de Emil Fischer. En 1884 comenzó su investigación en química orgánica sobre la isomería del indazol. Un año más tarde, se trasladó a Würzburg con Fischer. Obtuvo su doctorado en 1888. En 1895, tenía más de 40 publicaciones

sobre la química de los hidratos de carbono y de los heterocíclicos orgánicos. Estas publicaciones contribuyeron a que Fischer obtuviera el Premio Nobel en 1902. En 1892 decidió permanecer en Würzburg, cuando Fischer se trasladó a Berlin. En 1894, se tomó un año sabático durante el que se trasladó a Leipzig para explorar la electroquímica orgánica con Wilhelm Ostwald. En 1895 volvió a Würzburg que estaba convirtiéndose en un gran centro internacional de investigación con investigadores como Kohlrausch, Roentgen, Wien y Fick. A partir de 1895, Tafel comenzó a emplear electrodos como electrocatalizadores para la oxidación y la reducción orgánica; reemplazando así el peróxido y la hidrazina que empleaba inicialmente. De esta manera, comenzó una nueva línea de investigación que realizó en paralelo con sus trabajos de síntesis de pirrolidina, estricnina, cafeína y sus derivados. Empleó varios metales como electrodos, e identificó comportamientos muy diferentes entre ellos. Publicó estos resultados en 1899 en su artículo "On the course of electrolytic reductions". Durante los 5 años siguientes, acumuló una gran cantidad de datos experimentales. En 1905 publicó dos artículos en los que resumía el conjunto de datos experimentales que había obtenido, y en los que proponía una relación logarítmica entre corriente y sobrepotencial. A pesar de no ser el primero en proponer dicha relación logarítmica, puesto que ya había sido propuesta por Jahn y Schönrock en 1895, y por Haber en 1900, sí que fue el primero en reconocer que podía tratarse de una ley fundamental. Por ello, hoy en día dicha relación se conoce como Ecuación de Tafel. A pesar de reconocer la necesidad de elaborar una justificación teórica de su ecuación a partir de la teoría cinética, fue incapaz de hacerlo; y no fue hasta 1930, que Butler y Volmer lo consiguieron. De 1905 a 1909 publicó 20 artículos sobre electroquímica y otros 20 sobre química orgánica. Sin embargo, su salud empezó a deteriorarse; y en 1910, a la edad de 48 años, se retiró por sus problemas de salud. En 1918, tras años de fiebre e insomnio, Tafel se suicidó; dejando un legado de 108 artículos. Además de la ecuación de Tafel, su otro gran descubrimiento fue la reacción de transposición electrosintética de diferentes alkyl ethyl acetoacetatos para formar hidrocarburos, que hoy se conoce como reordenamiento de Tafel.

$$\phi U_c = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{\sum_{k=1}^{+\infty} \frac{(2k-1)!}{|I_{DC}|^{2k}} \cdot \frac{\Delta I^{2k}}{(2k)!} \cdot \frac{1}{2^{2k-1}} \cdot \binom{2k}{k-1}}{\sum_{k=1}^{+\infty} \frac{(2k-2)!}{|I_{DC}|^{2k-1}} \cdot \frac{\Delta I^{2k-1}}{(2k-1)!} \cdot \frac{1}{2^{2k-2}} \cdot \binom{2k-1}{k-1}} \right) \quad (8.97)$$

Se definen las siguientes dos series:

$$S = \sum_{k=1}^{+\infty} s_k = \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{(2k-1)!}{|I_{DC}|^{2k}} \cdot \frac{\Delta I^{2k}}{(2k)!} \cdot \frac{1}{2^{2k-1}} \cdot \binom{2k}{k-1} \quad (8.98)$$

$$T = \sum_{k=1}^{+\infty} t_k = \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{(2k-2)!}{|I_{DC}|^{2k-1}} \cdot \frac{\Delta I^{2k-1}}{(2k-1)!} \cdot \frac{1}{2^{2k-2}} \cdot \binom{2k-1}{k-1} \quad (8.99)$$

Introduciendo estas series en la expresión 8.97, se obtiene:

$$\phi U_c = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{S}{T} \right) \quad (8.100)$$

Puesto que por definición $\Delta I > 0$, tanto S como T son positivas; por lo que la ecuación 8.100 está bien definida.

Series y convergencia

Una serie se define como la suma infinita de los términos de una sucesión:

$$A = \sum_{i=1}^{+\infty} a_i$$

Se denomina sucesión de sumas parciales a la siguiente sucesión:

$$A_n = \sum_{i=1}^n a_i$$

Se dice que la serie A es convergente al valor L si y solo si la sucesión de sumas parciales asociada a esa serie converge a L :

$$A = \sum_{i=1}^{+\infty} a_i = L \iff \lim_{n \rightarrow +\infty} A_n = L$$

En caso contrario se dice que la serie A es divergente.

El parámetro ρU_c es un parámetro asociado a un sistema real. Por lo tanto, dicho parámetro debe existir y ser finito, puesto que los sistemas reales son siempre finitos. La ecuación 8.100 sólo cumple la condición de finitud si ambas series son convergentes. Por lo que el siguiente paso es estudiar la convergencia de las series S y T .

Introduciendo las definiciones de los coeficientes binomiales en las definiciones de S y T , y reordenando los términos de las expresiones obtenidas se obtiene:

$$\begin{aligned} s_k &= 2 \cdot \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^{2k} \cdot \frac{(2k-1)!}{(2k)!} \cdot \frac{(2k)!}{(k-1)! \cdot (2k-(k-1))!} \\ &= 2 \cdot \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^{2k} \cdot \frac{(2k-1)!}{(k-1)! \cdot (k+1)!} \end{aligned} \quad (8.101)$$

$$\begin{aligned} t_k &= 2 \cdot \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^{2k-1} \cdot \frac{(2k-2)!}{(2k-1)!} \cdot \frac{(2k-1)!}{(k-1)! \cdot (2k-1-(k-1))!} \\ &= 2 \cdot \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^{2k-1} \cdot \frac{(2k-2)!}{(k-1)! \cdot k!} \end{aligned} \quad (8.102)$$

La condición necesaria (pero no suficiente) para que una serie A sea convergente es [52]:

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} a_k = 0 \quad (8.103)$$

Por este motivo, a continuación, se va a proceder a determinar los límites de las sucesiones s_k y t_k para estudiar la divergencia de dichas series. Para evaluar dichos límites se va a emplear el criterio del cociente para la convergencia de sucesiones. Por un lado se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{|s_k|}{|s_{k-1}|} &= \frac{\left| 2 \cdot \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^{2k} \cdot \frac{(2k-1)!}{(k-1)! \cdot (k+1)!} \right|}{\left| 2 \cdot \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^{2(k-1)} \cdot \frac{(2(2k-1)-1)!}{((k-1)-1)! \cdot ((k-1)+1)!} \right|} \\ &= \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^2 \cdot \frac{(2k-1)!}{(k-1)! \cdot (k+1)!} \cdot \frac{(k-2)! \cdot k!}{(2k-3)!} \end{aligned} \quad (8.104)$$

Por otro lado:

$$\begin{aligned} \frac{|t_k|}{|t_{k-1}|} &= \frac{\left| 2 \cdot \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^{2k-1} \cdot \frac{(2k-2)!}{(k-1)! \cdot k!} \right|}{\left| 2 \cdot \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^{2(k-1)-1} \cdot \frac{(2(k-1)-2)!}{((k-1)-1)! \cdot (k-1)!} \right|} \quad (8.105) \\ &= \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^2 \cdot \frac{(2k-2)!}{(k-1)! \cdot k!} \cdot \frac{(k-2)! \cdot (k-1)!}{(2k-4)!} \end{aligned}$$

Por la definición del operador factorial se tiene:

$$(2k-1)! = (2k-3)! \cdot (2k-2) \cdot (2k-1) \quad (8.106)$$

$$(k-1)! = (k-2)! \cdot (k-1) \quad (8.107)$$

$$(k+1)! = k! \cdot (k+1) \quad (8.108)$$

$$(2k-2)! = (2k-4)! \cdot (2k-3) \cdot (2k-2) \quad (8.109)$$

$$k! = (k-1)! \cdot k \quad (8.110)$$

Al introducir las expresiones anteriores en las ecuaciones 8.104 y 8.105, y simplificando las expresiones obtenidas, se llega a:

$$\frac{|s_k|}{|s_{k-1}|} = \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^2 \cdot \frac{(2k-2) \cdot (2k-1)}{(k-1) \cdot (k+1)} \quad (8.111)$$

$$\frac{|t_k|}{|t_{k-1}|} = \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^2 \cdot \frac{(2k-3) \cdot (2k-2)}{(k-1) \cdot k} \quad (8.112)$$



Criterio del cociente para la convergencia de sucesiones

Sea a_k una sucesión tal que existe $K \in \mathbb{N}$ tal que $a_k \neq 0 \forall k > K$. Suponiendo que:

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{|a_k|}{|a_{k-1}|} = L \in \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$$

Si $L < 1$, entonces $\lim_{k \rightarrow +\infty} a_k = 0$.

Si $L > 1$, entonces $\lim_{k \rightarrow +\infty} a_k = +\infty$.

Si $L = 1$, entonces el criterio del cociente es inconclusivo.

Por los límites elementales se sabe que:

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{(2k-2) \cdot (2k-1)}{(k-1) \cdot (k+1)} = \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{4k^2}{k^2} = 4 \quad (8.113)$$

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{(2k-3) \cdot (2k-2)}{(k-1) \cdot k} = \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{4k^2}{k^2} = 4 \quad (8.114)$$

Aplicando la propiedad del límite de un producto:

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{|s_k|}{|s_{k-1}|} = 4 \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^2 = \left(\frac{\Delta I}{|I_{DC}|} \right)^2 \quad (8.115)$$

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{|t_k|}{|t_{k-1}|} = 4 \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^2 = \left(\frac{\Delta I}{|I_{DC}|} \right)^2 \quad (8.116)$$

Se deduce que:

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{|s_k|}{|s_{k-1}|} = \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{|t_k|}{|t_{k-1}|} = \left(\frac{\Delta I}{|I_{DC}|} \right)^2 \quad (8.117)$$

Se distinguen tres casos:

- Si $\Delta I < |I_{DC}|$:

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{|s_k|}{|s_{k-1}|} = \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{|t_k|}{|t_{k-1}|} = \left(\frac{\Delta I}{|I_{DC}|} \right)^2 < 1 \quad (8.118)$$

Por el criterio del cociente para la convergencia de sucesiones se deduce que para $\Delta I < |I_{DC}|$:

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} s_k = \lim_{k \rightarrow +\infty} t_k = 0 \quad (8.119)$$

Por lo tanto, si $\Delta I < |I_{DC}|$, se cumple la condición necesaria para la convergencia de las series S y T . Sin embargo, se trata de una condición necesaria pero no suficiente: su cumplimiento no demuestra la convergencia de las series.

- Si $\Delta I > |I_{DC}|$:

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{|s_k|}{|s_{k-1}|} = \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{|t_k|}{|t_{k-1}|} = \left(\frac{\Delta I}{|I_{DC}|} \right)^2 > 1 \quad (8.120)$$

Por el criterio del cociente para la convergencia de sucesiones se deduce que para $\Delta I > |I_{DC}|$:

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} s_k = \lim_{k \rightarrow +\infty} t_k = +\infty \quad (8.121)$$

Por lo tanto, si $\Delta I > |I_{DC}|$, no se cumple la condición necesaria para la convergencia de las series S y T . Se deduce que ambas series son divergentes para $\Delta I > |I_{DC}|$.

- Si $\Delta I = |I_{DC}|$:

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{|s_k|}{|s_{k-1}|} = \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{|t_k|}{|t_{k-1}|} = \left(\frac{\Delta I}{|I_{DC}|} \right)^2 = 1 \quad (8.122)$$

Se deduce que el criterio del cociente para la convergencia de sucesiones es inconclusivo para $\Delta I = |I_{DC}|$. Habrá que emplear otro método para estudiar la convergencia de las series para el caso $\Delta I = |I_{DC}|$.

El siguiente paso es estudiar la convergencia de las dos series para $\Delta I \leq |I_{DC}|$; puesto que ya se ha demostrado que ambas series son divergentes para $\Delta I > |I_{DC}|$. Para ello se va a emplear el criterio de d'Alembert para la convergencia de series, que puede aplicarse en este caso puesto que ambas series son series de términos positivos. Al ser series de términos positivos se tiene:

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{s_k}{s_{k-1}} = \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{|s_k|}{|s_{k-1}|} \quad (8.123)$$

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{t_k}{t_{k-1}} = \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{|t_k|}{|t_{k-1}|} \quad (8.124)$$

Al introducir estas expresiones en la ecuación 8.117, se obtiene:

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{s_k}{s_{k-1}} = \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{t_k}{t_{k-1}} = \left(\frac{\Delta I}{|I_{DC}|} \right)^2 \quad (8.125)$$

 **Criterio de d'Alembert para la convergencia de series**

El criterio de d'Alembert es un criterio para estudiar la convergencia de una serie. Fue propuesto por Jean le Rond d'Alembert en 1768. También se denomina criterio de la razón para convergencia de series, o criterio de Cauchy. Sea $A = \sum_{i=1}^{+\infty} a_i$ una serie de términos positivos. Suponiendo que:

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{a_k}{a_{k-1}} = L \in \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$$

Si $L < 1$, entonces A es convergente.

Si $L > 1$, entonces A es divergente.

Si $L = 1$, entonces el criterio de d'Alembert es inconclusivo.

Se distinguen dos casos:

- Si $\Delta I < |I_{DC}|$:

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{s_k}{s_{k-1}} = \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{t_k}{t_{k-1}} = \left(\frac{\Delta I}{|I_{DC}|} \right)^2 < 1 \quad (8.126)$$

Por el criterio de d'Alembert para la convergencia de series se deduce que para $\Delta I < |I_{DC}|$ tanto la serie S como la serie T son convergentes.

- Si $\Delta I = |I_{DC}|$:

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{s_k}{s_{k-1}} = \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{t_k}{t_{k-1}} = \left(\frac{\Delta I}{|I_{DC}|} \right)^2 = 1 \quad (8.127)$$

Se deduce que el criterio de d'Alembert para la convergencia de series es inconclusivo para $\Delta I = |I_{DC}|$.

Se debe emplear otro criterio para estudiar la convergencia de las series para el caso $\Delta I = |I_{DC}|$. Para ello, en este caso, se va a emplear el criterio del segundo cociente para la convergencia de series, propuesto por Sayel [53].



Jean le Rond d'Alembert (1717-1783)



Matemático francés nacido en 1717, en París. Hijo bastardo de la escritora Claudine Guérin de Tencin y del oficial de artillería y caballero Louis Camus Destouches. Días después de su nacimiento, mientras Destouches se encontraba en el extranjero, Claudine abandonó al recién nacido en la puerta de la iglesia Saint Jean le Rond de París. Según las costumbres de la época, se le puso el nombre del patrón de la iglesia. D'Alembert fue llevado a un orfanato para niños expósitos. A su vuelta del extranjero, el padre biológico buscó a d'Alembert y lo llevó con Madame Rousseau,

con quien d'Alembert vivió durante casi 50 años. A pesar de no reconocerlo nunca como hijo, Destouches pagó en secreto por la educación de d'Alembert, que fue tan selecta como la del hijo de cualquier noble. A los 12 años, ingresó en el colegio jansenista Mazarin, donde estudió filosofía, derecho y arte. En 1735, obtuvo su Baccalauréat en artes. Tras esto, ingresó en la escuela de derecho, y fue nombrado avocat en 1738. Posteriormente, comenzó la carrera de medicina, que pronto abandonó. La gran pasión de d'Alembert eran las matemáticas, que había aprendido de forma prácticamente autodidacta. En 1739, presentó su primera contribución a las matemáticas; y dos años después, con sólo 24 años de edad, fue nombrado miembro de l'Académie des Sciences de París. A finales de 1740, cuando se organizó "l'Encyclopédie", que buscaba ser el compendio del saber de su tiempo y que ha dado nombre a este tipo de obras hasta hoy en día, fue contratado como coeditor (para matemáticas y Ciencia) junto a Diderot. Fue autor de más de mil artículos de la enciclopedia, incluido el "Discours préliminaire" en el que presentaba el enfoque general de la obra, ligado a la filosofía de las Luces.

Sus trabajos se centraron en las ecuaciones diferenciales y la mecánica. En 1743, publicó su "Traité de dynamique" en el que formuló el hoy conocido como principio de d'Alembert que establece que la suma de las fuerzas externas que actúan sobre un cuerpo y las fuerzas de inercia forman un sistema de fuerzas en equilibrio (i.e. equilibrio dinámico). Posteriormente abordó el problema del movimiento de los fluidos, el de los 3 cuerpos, la precesión de los equinoccios, y las cuerdas vibrantes. Esto le llevó a estudiar las ecuaciones diferenciales. Por este motivo, la ecuación de ondas es conocida a veces como ecuación de d'Alembert; y la hoy conocida como fórmula de d'Alembert permite obtener las soluciones de dicha ecuación. Por otra parte, desarrolló un criterio para estudiar la convergencia de series numéricas. Además, fue el primero en dar una prueba casi completa del teorema fundamental del álgebra, por lo que en algunos países (v.g. Francia) dicho teorema se conoce como el teorema de d'Alembert-Gauss, quién terminó la demostración.

El cráter D'Alembert, situado en el hemisferio norte de la cara oculta de la Luna, lleva este nombre en su honor.

Por una parte, el cociente de los términos de índices $2k$ y k para cada una de las dos series corresponde con:

$$\begin{aligned} \frac{s_{2k}}{s_k} &= \frac{2 \cdot \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|}\right)^{2 \cdot 2k} \cdot \frac{(2 \cdot 2k - 1)!}{(2k - 1)! \cdot (2k + 1)!}}{2 \cdot \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|}\right)^{2k} \cdot \frac{(2k - 1)!}{(k - 1)! \cdot (k + 1)!}} \\ &= \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|}\right)^{2k} \cdot \frac{(4k - 1)!}{(2k - 1)! \cdot (2k + 1)!} \cdot \frac{(k - 1)! \cdot (k + 1)!}{(2k - 1)!} \end{aligned} \quad (8.128)$$

$$\begin{aligned} \frac{t_{2k}}{t_k} &= \frac{2 \cdot \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|}\right)^{2 \cdot 2k - 1} \cdot \frac{(2 \cdot 2k - 2)!}{(2k - 1)! \cdot (2k)!}}{2 \cdot \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|}\right)^{2k - 1} \cdot \frac{(2k - 2)!}{(k - 1)! \cdot k!}} \\ &= \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|}\right)^{2k} \cdot \frac{(4k - 2)!}{(2k - 1)! \cdot (2k)!} \cdot \frac{(k - 1)! \cdot k!}{(2k - 2)!} \end{aligned} \quad (8.129)$$

Puesto que se está considerando el caso $\Delta I = |I_{DC}|$:

$$\frac{s_{2k}}{s_k} = \left(\frac{1}{2}\right)^{2k} \cdot \frac{(4k - 1)!}{(2k - 1)! \cdot (2k + 1)!} \cdot \frac{(k - 1)! \cdot (k + 1)!}{(2k - 1)!} \quad (8.130)$$

$$\frac{t_{2k}}{t_k} = \left(\frac{1}{2}\right)^{2k} \cdot \frac{(4k - 2)!}{(2k - 1)! \cdot (2k)!} \cdot \frac{(k - 1)! \cdot k!}{(2k - 2)!} \quad (8.131)$$

A continuación, se va a proceder a determinar el límite de las expresiones 8.130 y 8.131. En dichas expresiones aparecen términos factoriales. Para determinar los límites de dichos términos se empleó la fórmula de Stirling:


$$\lim_{k \rightarrow +\infty} (4k - 1)! = (4k - 1)^{4k - 1} \cdot e^{4k - 1} \cdot \sqrt{2\pi \cdot (4k - 1)} \quad (8.132)$$

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} (2k - 1)! = (2k - 1)^{2k - 1} \cdot e^{2k - 1} \cdot \sqrt{2\pi \cdot (2k - 1)} \quad (8.133)$$

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} (2k + 1)! = \lim_{k \rightarrow +\infty} (2k + 1)^{2k + 1} \cdot e^{2k + 1} \cdot \sqrt{2\pi \cdot (2k + 1)} \quad (8.134)$$

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} (k - 1)! = \lim_{k \rightarrow +\infty} (k - 1)^{k - 1} \cdot e^{k - 1} \cdot \sqrt{2\pi \cdot (k - 1)} \quad (8.135)$$

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} (k + 1)! = \lim_{k \rightarrow +\infty} (k + 1)^{k + 1} \cdot e^{k + 1} \cdot \sqrt{2\pi \cdot (k + 1)} \quad (8.136)$$

 **Criterio simplificado del segundo cociente para la convergencia de series**

Sea $A = \sum_{i=1}^{+\infty} a_i$ una serie de términos positivos tal que los siguientes límites existen:

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{a_{2k}}{a_k} = L_1 \in \mathbb{R}$$

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{a_{2k+1}}{a_k} = L_2 \in \mathbb{R}$$

Se define:

$$L = \max \{L_1; L_2\}$$

$$l = \min \{L_1; L_2\}$$

Si $L < 1/2$, entonces A es convergente.

Si $l > 1/2$, entonces A es divergente.

Si $l \leq 1/2 \leq L$, entonces el criterio del segundo cociente es inconclusivo.

 **Fórmula de Stirling**

La formula de Stirling es una aproximación de términos factoriales, del tipo $n!$, que da buenas estimaciones incluso para valores bajos de n . Establece que:

$$\ln(n!) \approx n \cdot \ln(n) - n$$

Esta fórmula lleva el nombre del matemático escoses James Stirling, aunque fue propuesta por primera vez por Abraham de Moivre bajo la forma:

$$n! \approx \text{cte} \cdot n^{n+\frac{1}{2}} \cdot e^{-n}$$

De Moivre dio una expresión de la constante en términos de su logaritmo natural. La contribución de Stirling fue demostrar que la constante era igual a $\sqrt{2\pi}$. Esta aproximación se emplea extensamente en mecánica estadística, donde aparecen expresiones que dependen del factorial del número de partículas, que en sistemas macroscópicos son números del orden del número de Avogadro (i.e. muy elevados). Es particularmente útil para determinar límites de sucesiones que contengan factoriales, puesto que al ser una formula asintótica se deduce que:

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{n!}{n^n \cdot e^{-n} \cdot \sqrt{2\pi \cdot n}} = 1$$

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} (4k-2)! = \lim_{k \rightarrow +\infty} (4k-2)^{4k-2} \cdot e^{4k-2} \cdot \sqrt{2\pi \cdot (4k-2)} \quad (8.137)$$

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} (2k-2)! = \lim_{k \rightarrow +\infty} (2k-2)^{2k-2} \cdot e^{2k-2} \cdot \sqrt{2\pi \cdot (2k-2)} \quad (8.138)$$

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} k! = \lim_{k \rightarrow +\infty} k^k \cdot e^{-k} \cdot \sqrt{2\pi \cdot k} \quad (8.139)$$

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} (2k)! = \lim_{k \rightarrow +\infty} (2k)^{2k} \cdot e^{-2k} \cdot \sqrt{2\pi \cdot 2k} \quad (8.140)$$

Al tomar límites en las expresiones 8.130 y 8.131, aplicar la propiedad de los límites según la cual el límite del producto es el producto de límites, e introduciendo los límites listados anteriormente, se obtiene:

$$\begin{aligned} \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{s_{2k}}{s_k} &= \lim_{k \rightarrow +\infty} \left(\frac{1}{2}\right)^{2k} \cdot \frac{(4k-1)^{4k-1}}{(2k-1)^{2k-1} \cdot (2k+1)^{2k+1}} \cdot \frac{(k-1)^{k-1} \cdot (k+1)^{k+1}}{(2k-1)^{2k-1}} \\ &\quad \cdot \sqrt{\frac{(4k-1) \cdot (k-1) \cdot (k+1)}{(2k-1) \cdot (2k+1) \cdot (2k-1)}} \end{aligned} \quad (8.141)$$

$$\begin{aligned} \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{t_{2k}}{t_k} &= \lim_{k \rightarrow +\infty} \left(\frac{1}{2}\right)^{2k} \cdot \frac{(4k-2)^{4k-2}}{(2k-1)^{2k-1} \cdot (2k)^{2k}} \cdot \frac{(k-1)^{k-1} \cdot k^k}{(2k-2)^{2k-2}} \\ &\quad \cdot \sqrt{\frac{(4k-2) \cdot (k-1) \cdot k}{(2k-1) \cdot 2k \cdot (2k-2)}} \end{aligned} \quad (8.142)$$

Aplicando a las expresiones anteriores la propiedad del límite de una sucesión polinómica-potencial se obtiene:

$$\begin{aligned} \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{s_{2k}}{s_k} &= \left(\frac{1}{2}\right)^{2k} \cdot \frac{(4k)^{4k-1}}{(2k)^{2k-1} \cdot (2k)^{2k+1}} \cdot \frac{k^{k-1} \cdot k^{k+1}}{(2k)^{2k-1}} \cdot \sqrt{\frac{4k \cdot k \cdot k}{2k \cdot 2k \cdot 2k}} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (8.143)$$

$$\begin{aligned} \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{t_{2k}}{t_k} &= \left(\frac{1}{2}\right)^{2k} \cdot \frac{(4k)^{4k-2}}{(2k)^{2k-1} \cdot (2k)^{2k}} \cdot \frac{k^{k-1} \cdot k^k}{(2k)^{2k-2}} \cdot \sqrt{\frac{4k \cdot k \cdot k}{2k \cdot 2k \cdot 2k}} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (8.144)$$

 **Límite de una sucesión polinómica-potencial**

Sea una sucesión polinómica-potencial de término general $a_k^{b_k}$, donde a_k y b_k son dos sucesiones polinómicas de grados α y β respectivamente. Se denotan por p y q a los coeficientes principales de a_k y b_k . El límite de $a_k^{b_k}$ viene dado por:

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} a_k^{b_k} = \lim_{k \rightarrow +\infty} (p \cdot k^\alpha)^{b_k}$$

Por otra parte, el cociente de los términos de índices $2k+1$ y k para cada una de las dos series corresponde con:

$$\frac{s_{2k+1}}{s_k} = \frac{2 \cdot \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^{2(2k+1)} \cdot \frac{(2 \cdot (2k+1) - 1)!}{((2k+1) - 1)! \cdot ((2k+1) + 1)!}}{2 \cdot \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^{2k} \cdot \frac{(2k-1)!}{(k-1)! \cdot (k+1)!}} \quad (8.145)$$

$$= \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^{2k+2} \cdot \frac{(4k+1)!}{(2k)! \cdot (2k+2)!} \cdot \frac{(k-1)! \cdot (k+1)!}{(2k-1)!}$$

$$\frac{t_{2k+1}}{t_k} = \frac{2 \cdot \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^{2(2k+1)-1} \cdot \frac{(2(2k+1) - 2)!}{((2k+1) - 1)! \cdot (2k+1)!}}{2 \cdot \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^{2k-1} \cdot \frac{(2k-2)!}{(k-1)! \cdot k!}} \quad (8.146)$$

$$= \left(\frac{\Delta I}{2 \cdot |I_{DC}|} \right)^{2k+2} \cdot \frac{(4k)!}{(2k)! \cdot (2k+1)!} \cdot \frac{(k-1)! \cdot k!}{(2k-2)!}$$

Puesto que se está considerando el caso $\Delta I = |I_{DC}|$:

$$\frac{s_{2k+1}}{s_k} = \left(\frac{1}{2} \right)^{2k+2} \cdot \frac{(4k+1)!}{(2k)! \cdot (2k+2)!} \cdot \frac{(k-1)! \cdot (k+1)!}{(2k-1)!} \quad (8.147)$$

$$\frac{t_{2k+1}}{t_k} = \left(\frac{1}{2} \right)^{2k+2} \cdot \frac{(4k)!}{(2k)! \cdot (2k+1)!} \cdot \frac{(k-1)! \cdot k!}{(2k-2)!} \quad (8.148)$$

Empleando un procedimiento análogo al descrito para el cociente de los términos de índices $2k$ y k , se obtiene:

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{s_{2k+1}}{s_k} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \quad (8.149)$$

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{t_{2k+1}}{t_k} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \quad (8.150)$$

Se deduce que:

$$\min \left\{ \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{s_{2k}}{s_k}; \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{s_{2k+1}}{s_k} \right\} = \max \left\{ \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{s_{2k}}{s_k}; \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{s_{2k+1}}{s_k} \right\} = \frac{1}{2\sqrt{2}} < \frac{1}{2} \quad (8.151)$$

$$\min \left\{ \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{t_{2k}}{t_k}; \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{t_{2k+1}}{t_k} \right\} = \max \left\{ \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{t_{2k}}{t_k}; \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{t_{2k+1}}{t_k} \right\} = \frac{1}{2\sqrt{2}} < \frac{1}{2} \quad (8.152)$$

Aplicando el criterio del segundo cociente para la convergencia de series, se deduce que las series S y T son convergentes en el caso $\Delta I = |I_{DC}|$. La tabla 8.4 resume los resultados del estudio de convergencia de las series. Como se puede observar en dicha tabla, ambas series convergen para $\Delta I \leq |I_{DC}|$; y por lo tanto, la ecuación 8.100 cumple la condición de finitud en ese caso. Por el contrario, las series son divergentes para $\Delta I > |I_{DC}|$. Sin embargo, este caso no tiene sentido físico: la aplicación de una perturbación de amplitud mayor a la corriente de polarización provocaría que el sistema actuara alternativamente como cátodo y como ánodo del electrolizador alcalino a lo largo del ciclo de medida EIS. Evidentemente este caso no tiene ningún interés práctico. Pero si aún así se quisiera modelar esa situación, habría que incorporar un término de saturación al modelo. En este caso, la saturación vendría asociada con el cambio de rol del electrodo. Sin ese término de saturación, el modelo propuesto diverge a infinito (lo cual no tiene sentido físico). Pero puesto que ese caso no tiene interés práctico, se decidió obviarlo en este trabajo. En resumen, de los tres casos posibles, sólo dos tienen sentido físico en la práctica; y ambas series convergen para ambos. Se deduce que la expresión 8.100 está bien definida en los dos casos de interés. Empleando WolframAlpha[®] se sumaron ambas series para el caso $\Delta I \leq |I_{DC}|$:

$$S = \frac{-\Delta I^2 + 2|I_{DC}|^2 \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{|I_{DC}|^2 - \Delta I^2}{|I_{DC}|^2}}\right)}{\Delta I^2} \quad (8.153)$$

$$T = \frac{2|I_{DC}| \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{|I_{DC}|^2 - \Delta I^2}{|I_{DC}|^2}}\right)}{\Delta I^2} \quad (8.154)$$

Tabla 8.4: Resumen del estudio de convergencia de las series

Caso	Serie <i>S</i>	Serie <i>T</i>
$\Delta I < I_{DC} $	Convergente	Convergente
$\Delta I = I_{DC} $	Convergente	Convergente
$\Delta I > I_{DC} $	Divergente	Divergente

Introduciendo estas expresiones en la ecuación 8.100, y simplificando la expresión obtenida, se llega a:

$$\wp U_c = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{|I_{DC}| \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\Delta I^2}{|I_{DC}|^2}} \right)}{2\Delta I} \right) \quad (8.155)$$

La expresión 8.155 está definida matemáticamente para $\Delta I \in]0; |I_{DC}|]$. Este dominio de definición es consistente con el sentido físico de la situación modelada. Por una parte, en la definición del modelo (apartado 8.7.1) se ha supuesto que la amplitud de la perturbación es una cantidad positiva no nula. Y por otra parte, dicha amplitud debe ser inferior a la corriente DC para garantizar que el electrodo de trabajo actúe como cátodo del electrolizador alcalino durante la totalidad de la medida EIS. Como se explicó en el apartado 8.5.3, la corriente de polarización a la que se realizaron las medidas EIS presentadas en este trabajo fue de -10 mA. Particularizando la expresión 8.155 al caso particular estudiado en este trabajo, se obtiene:

$$\wp U_c = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{10 - \sqrt{100 - \Delta I^2}}{2\Delta I} \right) \quad (8.156)$$

En la expresión anterior, ΔI viene expresada en mA. La figura 8.27 muestra la superposición del modelo teórico (ecuación 8.156) y de la zona de comportamiento no lineal de la curva crítica experimental (figura 8.21). Se puede observar como el modelo teórico consigue reproducir perfectamente la curva $\wp U_c$ experimental; el coeficiente de determinación siendo del 99.72 %. Se puede deducir que el modelo teórico propuesto es capaz de representar adecuadamente al sistema en la zona de comportamiento no lineal.

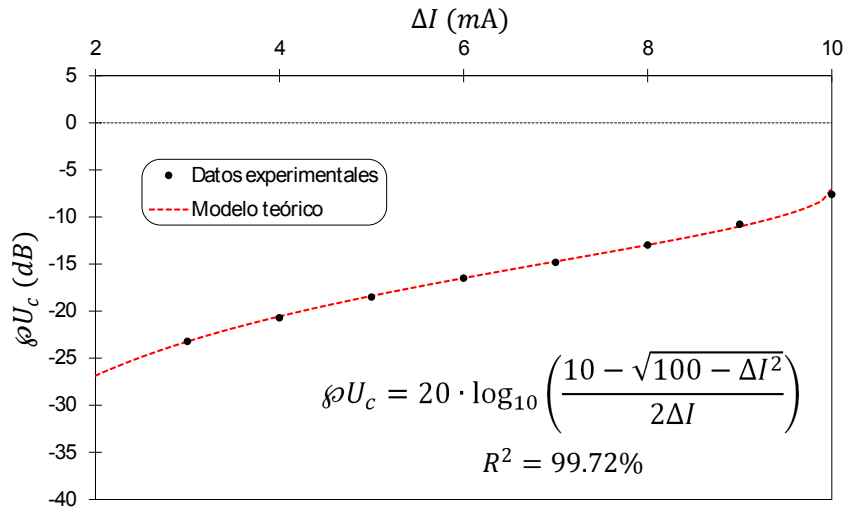
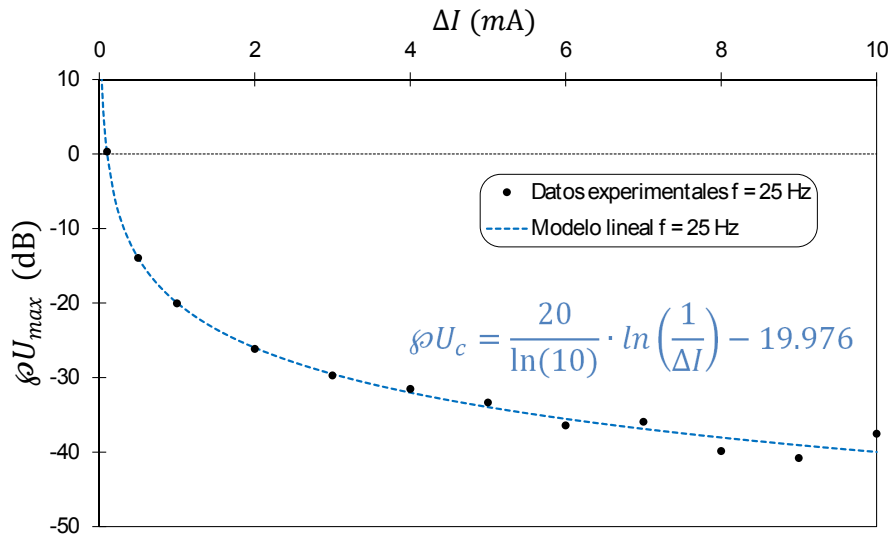


Figura 8.27: Modelo teórico de la zona de comportamiento no lineal

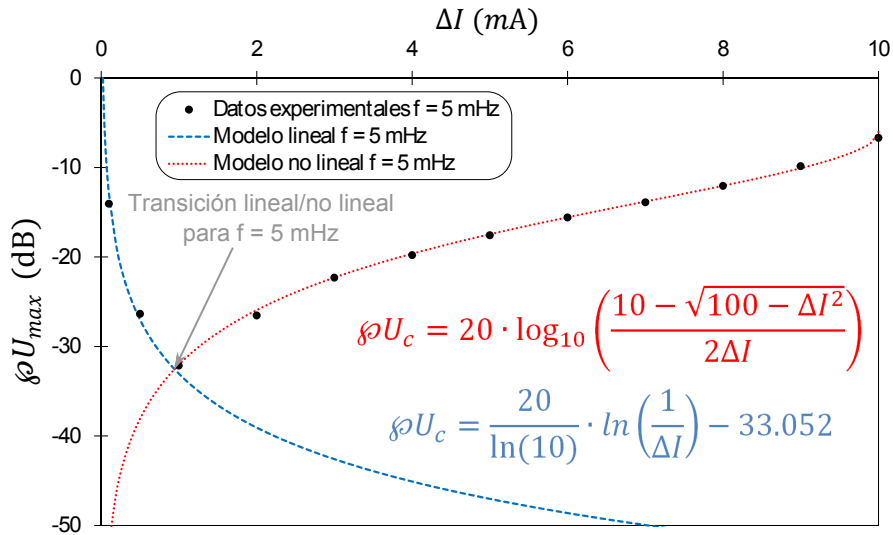
8.7.4 Transiciones

Como se identificó sobre la figura 8.21, dos frecuencias son relevantes desde el punto de vista de la curva de parámetro crítico: la frecuencia crítica de la zona de comportamiento lineal, $f_c^{\text{lineal}} = 25 \text{ Hz}$; y la frecuencia crítica de la zona de comportamiento no lineal, $f_c^{\text{no lineal}} = 5 \text{ mHz}$. La figura 8.28 muestra la curva ϕU_{\max} frente a la amplitud de la perturbación para cada una de estas dos frecuencias.

Por un lado, en la figura 8.28a se observa como la curva ϕU_{\max} para $f = 25 \text{ Hz}$ presenta una tendencia única: para esta frecuencia, ϕU_{\max} disminuye con la amplitud de la perturbación en todo el rango de amplitudes. Se deduce que la curva ϕU_{\max} para $f = 25 \text{ Hz}$ es una curva monozona, que sólo consta de una zona de comportamiento lineal. Para esta frecuencia no se observan efectos no lineales para ninguna de las amplitudes. Esto puede deberse a dos factores. Por una parte, puede ser debido a que la frecuencia de 25 Hz sea superior a la frecuencia umbral del sistema. De ser este el caso, no se observan efectos no lineales puesto que no se generan a esta frecuencia, incluso para amplitudes muy grandes, puesto que el sistema no presenta comportamiento no lineal para frecuencias superiores a su frecuencia umbral. Por otra parte, puede ser debido a que el ruido en esta frecuencia sea muy intenso, por lo que enmascararía completamente los efectos no lineales para todas las amplitudes de perturbación. Independientemente de cual de las dos causas sea la responsable, el hecho es que esta curva ϕU_{\max} presenta únicamente una zona de comportamiento lineal. Por este motivo, esta curva ϕU_{\max} se ajustó al modelo de zona de comportamiento lineal (ecuación 8.66). El ajuste obtenido se muestra en la figura 8.28a. El modelo ajustado obtenido corresponde con el modelo lineal para $f = 25 \text{ Hz}$. Como se puede observar en la figura, el modelo lineal para $f = 25 \text{ Hz}$ representa con precisión los



(a) $f = f_c^{\text{lineal}} = 25$ Hz



(b) $f = f_c^{\text{no lineal}} = 5$ mHz

Figura 8.28: Curvas ϕU_{max} versus la amplitud de la perturbación, para las dos frecuencias críticas

datos experimentales correspondientes. Por lo tanto, puesto que no se observan efectos no lineales para $f = 25$ Hz, la curva $\wp U_{max}$ para $f = 25$ Hz corresponde directamente con el modelo de comportamiento lineal para dicha frecuencia, $\wp U_{lineal}(f_c^{lineal})$:

$$\wp U_{max}(f_c^{lineal}) = \wp U_{lineal}(f_c^{lineal}) = \frac{20}{\ln(10)} \cdot \ln\left(\frac{1}{\Delta I}\right) + \check{c}_2(f_c^{lineal}) \quad (8.157)$$

Por otro lado, en la figura 8.28b se observa como la curva $\wp U_{max}$ para $f = 5$ mHz presenta dos tendencias claras: para amplitudes bajas, $\wp U_{max}$ disminuye con la amplitud; mientras que para amplitudes altas, $\wp U_{max}$ aumenta con la amplitud. Por lo tanto, la curva $\wp U_{max}$ para $f = 5$ mHz es una curva bizona. Como ya se explicó en apartados anteriores, la bizonalidad se debe al cambio de dominancia del ruido a los efectos no lineales. La zona de comportamiento lineal (i.e. zona decreciente) se ajustó al modelo de zona de comportamiento lineal (ecuación 8.66). El ajuste obtenido se muestra en la figura 8.28b. Además, sobre dicho gráfico se superpone el modelo teórico de zona de comportamiento no lineal (ecuación 8.156). Como se puede observar, para amplitudes bajas, el modelo de zona lineal (i.e. relacionado con el ruido y la mejora del ratio señal-ruido) se encuentra por encima del modelo de zona no lineal: para amplitudes bajas, el ruido domina sobre los efectos no lineales. Por el contrario, para amplitudes altas, el modelo de zona lineal se encuentra por debajo del modelo de zona no lineal: para amplitudes altas, los efectos no lineales dominan sobre el ruido. Por la definición del parámetro $\wp U_{max}$, introducida en el apartado 8.3.1, y la aplicación de las propiedades del operador máximo, se obtiene la siguiente expresión para el parámetro $\wp U_{max}$ para la frecuencia crítica de la zona de comportamiento no lineal:

$$\begin{aligned} \wp U_{max}(f_c^{no\ lineal}) &= \text{máx} \{ \wp U_{lineal}(f_c^{no\ lineal}); \wp U_{no\ lineal} \} \\ &= \text{máx} \left\{ \frac{20}{\ln(10)} \cdot \ln\left(\frac{1}{\Delta I}\right) + \check{c}_2(f_c^{no\ lineal}); 20 \cdot \log_{10}\left(\frac{10 - \sqrt{100 - \Delta I^2}}{2\Delta I}\right) \right\} \end{aligned} \quad (8.158)$$

Donde $\wp U_{lineal}(f_c^{no\ lineal})$ denota el modelo de comportamiento lineal para $f = 5$ mHz; y $\wp U_{no\ lineal}$ corresponde con el modelo teórico para comportamiento no lineal. Según la ecuación 8.158, la curva $\wp U_{max}$ para $f = 5$ mHz corresponde con el modelo de comportamiento lineal para amplitudes bajas, donde el ruido es el efecto dominante. Una vez los efectos no lineales superan al ruido (i.e. cuando el modelo de comportamiento lineal pasa por encima del modelo de comportamiento no lineal), la curva $\wp U_{max}$ para $f = 5$ mHz pasa a corresponder con el modelo de comportamiento no lineal. Esto es consistente con los datos experimentales para 5 mHz, como se puede apreciar en la figura 8.28b. El punto en el que se intersectan el modelo de comportamiento lineal y el modelo de comportamiento no lineal se denomina punto de transición lineal-no lineal para $f = 5$ mHz. Dicho punto se ha identificado sobre la figura 8.28b.

Tabla 8.5: Cálculo de los parámetros de caracterización del ruido

f	$\check{c}_2(f)$ (dB)	$ Z(f) $ (Ω)	$\overline{\Delta U}_{\text{noise}}$	$e^{\overline{\Delta U}_{\text{noise}}}$ (V)
$f_c^{\text{lineal}} = 25 \text{ Hz}$	-20.0	1.86	-1.68	0.186
$f_c^{\text{no lineal}} = 5 \text{ mHz}$	-33.1	4.76	-2.25	0.105

Al comparar los modelos de comportamiento lineal para $f = 25 \text{ Hz}$ y $f = 5 \text{ mHz}$, se puede observar que el parámetro de ruido efectivo, \check{c}_2 , es mayor para $f = 25 \text{ Hz}$. Empleando los valores de \check{c}_2 obtenidos de los ajustes del modelo de comportamiento lineal, los módulos de la impedancia y la ecuación 8.69 se calculó el parámetro de caracterización del ruido absoluto, $\overline{\Delta U}_{\text{noise}}$, para cada una de las dos frecuencias. Como se explicó en el apartado 8.7.2, el parámetro adimensional $\overline{\Delta U}_{\text{noise}}$ está relacionado con el logaritmo de un parámetro de caracterización del nivel absoluto de ruido con dimensiones de V. Por este motivo, se calculó el parámetro $e^{\overline{\Delta U}_{\text{noise}}}$, que tiene unidades de V. La ventaja de este parámetro frente al parámetro adimensional, es que permite obtener un orden de magnitud del nivel absoluto del ruido en V; que siempre es más fácil de interpretar que un valor adimensional arbitrario. La tabla 8.5 muestra los parámetro de caracterización del ruido obtenidos. De dichos resultados se puede deducir que el nivel de ruido absoluto de la medida EIS a 25 Hz es mayor que el nivel de ruido absoluto de la medida a 5 mHz. Por otra parte, el módulo de la impedancia a 25 Hz es menor que el módulo de la impedancia a 5 mHz. La combinación de ambos factores (nivel absoluto de ruido mayor y menor módulo de impedancia) se traduce en un valor del parámetro de ruido efectivo mayor. El significado de esto siendo que la medida a 25 Hz está más afectada por el ruido que la medida a 5 mHz. Por este motivo, la curva $\wp U_{\text{max}}$ para $f = 25 \text{ Hz}$ se encuentra por encima de la zona de comportamiento lineal de la curva $\wp U_{\text{max}}$ para $f = 5 \text{ mHz}$, como se puede observar claramente en la figura 8.29.

Como se puede observar en la figura 8.29, para amplitudes muy pequeñas, el ruido es dominante en las dos frecuencias; por lo que el sistema está en la zona de comportamiento lineal para ambas. Dado que la medida de 25 Hz se ve más afectada por el ruido que la de 5 mHz (al tener un parámetro de ruido efectivo mayor), la frecuencia crítica para amplitudes bajas es 25 Hz. Al aumentar la amplitud, ambas curvas $\wp U_{\text{max}}$ disminuyen a causa de la mejora del ratio señal-ruido para ambas frecuencias. Sin embargo, existe una amplitud para la que los efectos no lineales a 5 mHz superan el ruido a esa frecuencia. Este corresponde con el punto de transición lineal-no lineal para $f = 5 \text{ mHz}$, presentado anteriormente. Puesto que el efecto del ruido en la medida a 25 Hz es mayor que el efecto del ruido a 5 mHz, en el punto de transición lineal-no lineal para $f = 5 \text{ mHz}$, los efectos no lineales superan al ruido asociado a 5 mHz pero no al ruido asociado a 25 Hz. Consecuentemente, la frecuencia crítica sigue siendo 25 Hz en dicho punto. Si la amplitud se sigue aumentando, la curva $\wp U_{\text{max}}$ de 25 Hz continúa disminuyendo a causa de la mejora del ratio señal-ruido para esa frecuencia (no se generan efectos no lineales observables a 25 Hz); mientras que la curva $\wp U_{\text{max}}$ de 5 mHz aumenta a causa de los efectos no lineales

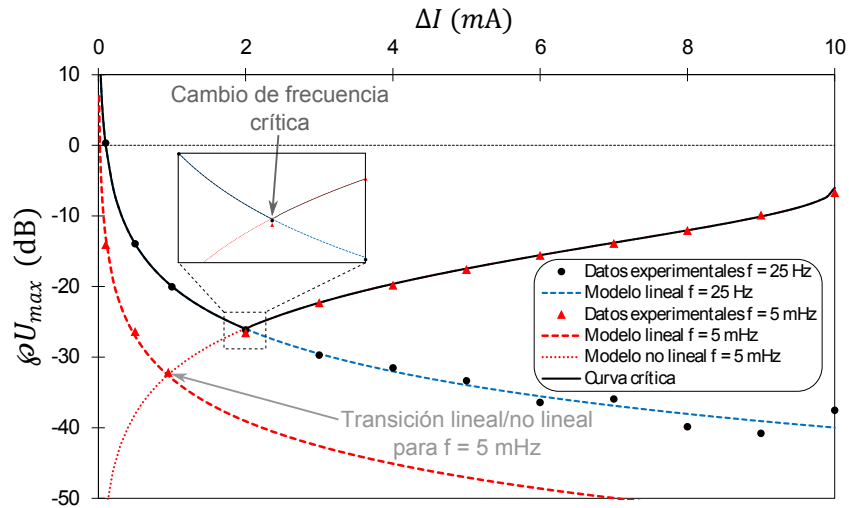


Figura 8.29: Curva crítica y cambio de frecuencia crítica

(después del punto de transición, el sistema se comporta como un sistema no lineal para 5 mHz). Llega una amplitud a la que los efectos no lineales a 5 mHz superan el nivel de ruido a 25 Hz. En dicho punto, hay un cambio de frecuencia crítica, que pasa de ser 25 Hz a ser 5 mHz. La amplitud asociada con este punto de cambio de frecuencia crítica corresponde con la amplitud crítica, descrita en el apartado 8.6.4.

Por la definición del parámetro crítico, ϕU_c , introducida en el apartado 8.6.4.1, y por las propiedades de la función máximo, se deduce la siguiente expresión para el parámetro crítico:

$$\phi U_c = \text{máx} \{ \phi U_{max}(f_c^{\text{lineal}}); \phi U_{max}(f_c^{\text{no lineal}}) \} \quad (8.159)$$

Según la ecuación anterior, la curva crítica corresponde con la curva ϕU_{max} más elevada en cada punto. En consecuencia, la curva ϕU_c coincide con la curva ϕU_{max} de 25 Hz para amplitudes bajas (i.e. inferiores a la amplitud crítica); y tras el cambio de frecuencia crítica (i.e. en la amplitud crítica) la curva ϕU_c coincide con la curva ϕU_{max} de 5 mHz. Esto se puede ver claramente en la figura 8.29.

8.7.5 Amplitud crítica

Por definición, la amplitud crítica corresponde con la amplitud mínima para la que los efectos no lineales superan al ruido. Como se desarrolló en el apartado anterior, esto se produce en el punto de cambio de frecuencia crítica; que a su vez corresponde con el punto de intersección del modelo de comportamiento lineal de la frecuencia crítica de la zona de comportamiento lineal con el modelo de comportamiento no lineal de la frecuencia crítica de la zona de comportamiento no lineal. Combinando la condición de intersección con la expresión del modelo de comportamiento lineal (ecuación 8.66) y con la expresión del modelo teórico de comportamiento no lineal (ecuación 8.155) se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{20}{\ln(10)} \cdot \ln\left(\frac{1}{\Delta I_c}\right) + \check{c}_2(f_c^{\text{lineal}}) = 20 \cdot \log_{10}\left(\frac{|I_{DC}| \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\Delta I_c^2}{|I_{DC}|^2}}\right)}{2\Delta I_c}\right) \quad (8.160)$$

Al despejar la amplitud crítica de la ecuación anterior, se obtiene:

$$\Delta I_c = |I_{DC}| \cdot \sqrt{1 - \left(1 - \frac{\check{c}_2(f_c^{\text{lineal}})}{2 \cdot 10 \frac{20}{\ln(10)}}\right)^2} \quad (8.161)$$

Notése que matemáticamente hay dos soluciones válidas (\pm la solución dada). Sin embargo, la solución negativa no se consideró en este trabajo puesto que no tiene sentido físico al haberse supuesto que $\Delta I > 0$. Además, de la propia resolución matemática de la ecuación 8.160 surge la siguiente condición:

$$\check{c}_2(f_c^{\text{lineal}}) \leq 20 \cdot \log_{10}\left(\frac{|I_{DC}|}{2}\right) \quad (8.162)$$

Se deduce que para poder emplear la expresión 8.161 para calcular la amplitud crítica, ΔI_c , el parámetro de ruido efectivo debe cumplir la condición 8.162. A pesar de que esta condición surge de la resolución matemática de la ecuación 8.160, tiene un sentido físico muy claro, que será discutido en detalle en el apartado 8.7.6.

Como se explicó en el apartado 8.5.3, se trabajó en el punto de operación $I_{DC} = -10$ mA. Particularizando las ecuaciones 8.161 y 8.162 a dicho punto de operación, se obtienen las expresiones:

$$\Delta I_c = \sqrt{100 - \left(10 - 2 \cdot 10 \frac{\check{c}_2(f_c^{\text{lineal}})}{20}\right)^2} \quad (8.163)$$

$$\check{c}_2(f_c^{\text{lineal}}) \leq 20 \cdot \log_{10}(5) \quad (8.164)$$

Como se puede ver en la figura 8.28a, en el caso del sistema estudiado: $\check{c}_2(f_c^{\text{lineal}}) = -20$ dB. Obsérvese que se prefiere emplear el valor del parámetro de ruido efectivo obtenido del ajuste de la curva ϕU_{max} versus la amplitud de la perturbación para $f = f_c^{\text{lineal}}$ (figura 8.28a) en lugar del valor obtenido del ajuste de la zona de comportamiento lineal de la curva crítica (figura 8.26); ya que el primero es más preciso, al tomar en cuenta un número mayor de puntos. En este caso, se cumple que $-20 \text{ dB} < 20 \cdot \log_{10}(5)$. Se deduce que se puede aplicar la expresión 8.163 para determinar la amplitud crítica. El resultado obtenido es $\Delta I_c \approx 1.99$ mA. Dicho resultado es consistente con el valor estimado a partir de los datos experimentales en el apartado 8.6.4.1.

8.7.6 Discusión

Como se ha introducido anteriormente, la amplitud crítica viene determinada por la intersección de la curva de la zona de comportamiento lineal y la de la zona de comportamiento no lineal. La figura 8.30 muestra el modelo de comportamiento no lineal, obtenido en el apartado 8.7.3; y el modelo de comportamiento lineal, obtenido en el apartado 8.7.2, para diferentes valores del parámetro de ruido efectivo a la frecuencia crítica de la zona de comportamiento lineal, $\check{c}_2(f_c^{\text{lineal}})$. Todas las curvas representadas en la figura 8.30 están asociadas al caso $|I_{DC}| = 10$ mA. Los puntos de intersección del modelo de comportamiento no lineal con cada uno de los modelos de comportamiento lineal (i.e. para diferentes $\check{c}_2(f_c^{\text{lineal}})$) aparecen marcados en la figura anteriormente mencionada. Como se puede observar, un incremento en el parámetro de ruido efectivo de la zona de comportamiento lineal desplaza el punto de intersección hacia amplitudes críticas mayores. Esto se debe al hecho de que un valor de $\check{c}_2(f_c^{\text{lineal}})$ mayor implica que el efecto neto del ruido en la frecuencia crítica de la zona de comportamiento lineal es más alto; y por lo tanto, se pueden generar más efectos no lineales (i.e. mayor amplitud de la perturbación) antes de que dichos efectos superen el ruido. Esto se traduce por una amplitud crítica mayor. Esta observación es consistente con la expresión 8.163, según la cual ΔI_c aumenta con $\check{c}_2(f_c^{\text{lineal}})$.

En la figura 8.30 se identifica un caso límite: en dicho caso, el punto de intersección corresponde con la amplitud máxima ($\Delta I = |I_{DC}|$). Este caso límite corresponde con el caso

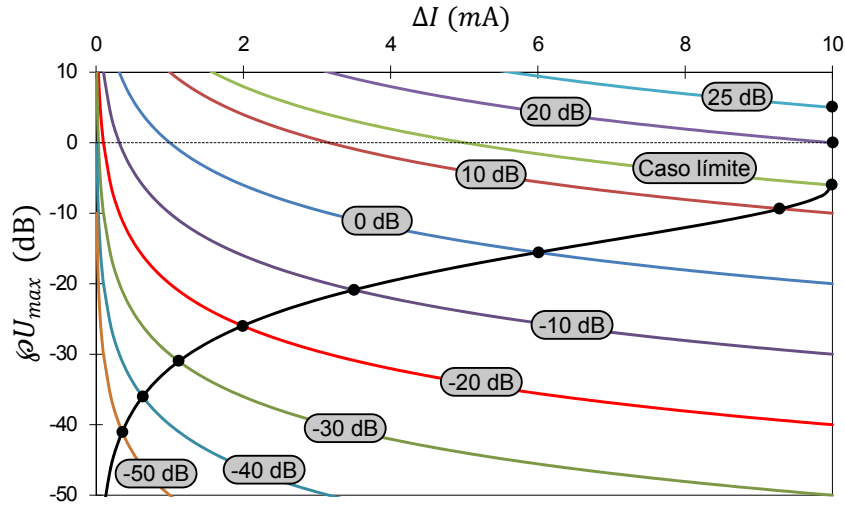


Figura 8.30: Efecto del parámetro de ruido efectivo sobre la intersección del modelo de la zona de comportamiento lineal y el de la zona de comportamiento no lineal

en el que el nivel de ruido efectivo en la zona de comportamiento lineal es tan alto que sólo es superado por los efectos no lineales para la amplitud máxima. En dicho caso límite, la curva crítica es una curva monozona, que sólo presenta una zona de comportamiento lineal: el ruido efectivo es tan alto que los efectos no lineales no son observables incluso a la amplitud máxima. Para valores de $\check{c}_2(f_c^{\text{lineal}})$ mayores al del caso límite, los efectos no lineales no superan el ruido incluso a la máxima amplitud. Por lo tanto, el valor de $\check{c}_2(f_c^{\text{lineal}})$ del caso límite define el límite entre la situación en la que el ruido puede ser superado por los efectos no lineales a una cierta amplitud crítica (curva crítica bizona); y la situación en que los efectos no lineales no superan al ruido incluso para la amplitud máxima (curva crítica monozona). Este caso límite está asociado con la condición 8.162, que surgió del proceso de resolución matemático presentado en el apartado 8.7.5. El parámetro $\check{c}_2(f_c^{\text{lineal}})$ asociado al caso límite viene dado por la expresión siguiente:

$$\check{c}_{lim} = 20 \cdot \log_{10} \left(\frac{|I_{DC}|}{2} \right) \quad (8.165)$$

Donde \check{c}_{lim} denota el parámetro de ruido efectivo límite: si el parámetro de ruido efectivo es mayor a dicho parámetro de ruido efectivo límite, los efectos no lineales no son observables incluso a la máxima amplitud, puesto que el alto nivel de ruido enmascara los efectos no lineales. Este parámetro define el límite entre la curva crítica bizona (compuesta por un zona de comportamiento lineal y una zona de comportamiento no lineal) y la curva crítica monozona (únicamente compuesta por una zona de comportamiento monozona).

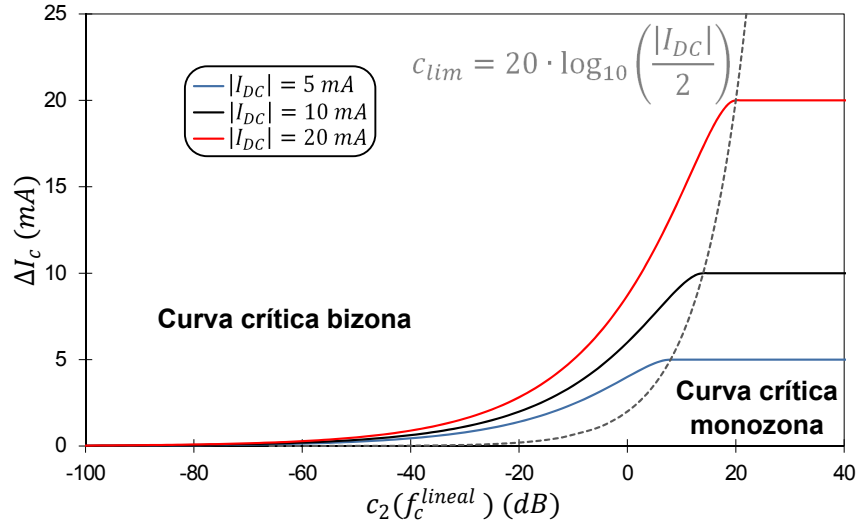


Figura 8.31: Efecto del parámetro de ruido efectivo sobre la amplitud crítica

La figura 8.31 representa la amplitud crítica frente al parámetro de ruido efectivo de la zona de comportamiento lineal, para diferentes puntos de operación (i.e. I_{DC}). Dicha figura corresponde con la representación de la ecuación 8.161. La línea discontinua representa el parámetro de ruido efectivo límite, dado por la ecuación 8.165. Se puede observar como para $\check{c}_2(f_c^{lineal}) < \check{c}_{lim}$, un incremento en el parámetro de ruido efectivo (i.e. efecto neto del ruido mayor) conduce a una amplitud crítica mayor. Sin embargo, para niveles efectivos de ruido superiores a \check{c}_{lim} , los efectos no lineales no aparecen incluso para la amplitud máxima: en ese caso, la amplitud crítica corresponde con la amplitud máxima $\Delta I = |I_{DC}|$. Esta es la razón por la que las curvas de la figura 8.31 saturan tras su paso por la línea discontinua.

Finalmente, se puede deducir el siguiente límite a partir de la ecuación 8.161:

$$\lim_{\check{c}_2(f_c^{lineal}) \rightarrow -\infty} \Delta I_c = \lim_{\check{c}_2(f_c^{lineal}) \rightarrow -\infty} |I_{DC}| \cdot \sqrt{1 - \left(1 - \frac{\check{c}_2(f_c^{lineal})}{20} \right)^2} = 0 \quad (8.166)$$

Este límite es consistente con las curvas mostradas en la figura 8.31. Físicamente este resultado implica que un nivel efectivo de ruido extremadamente bajo llevaría a una amplitud crítica nula. Esto tiene una implicación conceptual muy importante: un sistema no lineal es siempre no lineal. El ruido es el responsable de enmascarar las componentes no fundamentales generadas por los efectos no lineales; y por lo tanto, el ruido es el respon-

sable del comportamiento cuasi lineal del sistema. En el caso teórico de un sistema con ausencia total de ruido ($\check{c}_2(f_c^{\text{lineal}}) \rightarrow -\infty$), incluso amplitudes muy pequeñas generarían efectos no lineales observables; por lo que la amplitud crítica sería 0. En consecuencia, la definición de comportamiento cuasi lineal está relacionado con el nivel de ruido: un sistema se comporta de manera cuasi lineal cuando los efectos no lineales son enmascarados por el ruido; en otras palabras, cuando los efectos no lineales son despreciables frente al ruido.

8.8 Conclusiones

En conclusión, en este capítulo se ha desarrollado un método de evaluación de la linealidad basado en el análisis de las señales en el dominio de la frecuencia y en dos parámetros de síntesis de información (el ratio señal-componente y la distorsión armónica total). Dicho método se ha validado satisfactoriamente tanto experimental como teóricamente. Se ha comprobado que el método desarrollado es más sensible a los efectos no lineales del sistema que los propios espectros; y por lo tanto, que los parámetros extraídos del ajuste de dichos espectros. En consecuencia, si el test de verificación basado en este método de validación de la linealidad determina que el sistema se comporta como un sistema lineal, se puede asegurar que no habrá distorsión significativa del espectro debido a los efectos de la no linealidad del sistema. Esto es fundamental para el empleo del método desarrollado como test de verificación del cumplimiento de la hipótesis de linealidad del sistema.

La principal ventaja de este método sobre los métodos comúnmente empleados para la evaluación de linealidad (figuras AC y figuras de Lissajous) es que se trata de un método cuantitativo que permite cuantificar con precisión el ratio señal-ruido y la magnitud de los efectos no lineales. Además, este método es capaz de distinguir los efectos no lineales del ruido. Esto permite, por ejemplo, comparar la no linealidad o el nivel de ruido en dos sistemas diferentes. Esto constituye una importante ventaja del método desarrollado frente a los otros métodos de evaluación de la linealidad basados en el análisis armónico disponibles en la literatura.

Por un lado, el método presentado es capaz de determinar la amplitud de perturbación crítica que delimita la zona en la que la hipótesis de linealidad puede ser aceptada, y la zona donde no puede ser aceptada. Esto se puede emplear para la optimización de la amplitud de la perturbación. Por otro lado, el método presentado es capaz de determinar la frecuencia umbral del sistema, por encima de la cual no aparecen efectos no lineales significativos incluso para amplitudes muy altas. Esta información puede emplearse para determinar qué parte del espectro EIS es sensible a los efectos no lineales, y cual no lo es. Por último, el método presentado permite la cuantificación y la caracterización del ruido presente en el sistema. Gracias a este método se puede determinar el nivel de ruido por frecuencia. De esta manera se puede determinar en que frecuencias hay un nivel mayor

de ruido; y de esta manera identificar y caracterizar las diferentes fuentes de ruido (v.g. acople eléctrico con la red).

Cabe destacar que el método desarrollado no requiere conocimiento alguno del modelo de impedancias subyacente del sistema. De hecho en este trabajo, dicho modelo sólo se ha mencionado para la cuantificación de los errores producidos por los efectos no lineales. Esta es una gran ventaja del método implementado: se puede aplicar a cualquier sistema independientemente de su mecanismo subyacente. Incluso se puede aplicar a sistemas para los cuales no se tiene ningún conocimiento previo de su modelo de impedancias.

Por estas razones, el método desarrollado en el presente trabajo es un excelente método para la evaluación de la linealidad de sistemas electroquímicos; y la caracterización y cuantificación del ruido. En esta Tesis se empleó este método para dos cometidos. Por una parte, se empleó para la optimización de la amplitud de la perturbación para las medidas EIS de la pila de combustible sobre la que se centra la Tesis (capítulo 11). Y por otra parte, se empleó como método de validación de la hipótesis de linealidad para todos los espectros EIS medidos en esta Tesis (capítulos 10 a 14).

Referencias

- [1] M. Kiel, O. Bohlen y D. U. Sauer. "Harmonic analysis for identification of nonlinearities in impedance spectroscopy". *Electrochimica Acta* 53.25 (2008), págs. 7367-7374.
- [2] G. S. Popkirov y R. N. Schindler. "Optimization of the perturbation signal for electrochemical impedance spectroscopy in the time domain". *Review of Scientific Instruments* 64.11 (1993), págs. 3111-3115.
- [3] K. Darowicki. "Linearization in impedance measurements". *Electrochimica Acta* 42.12 (1997), págs. 1781-1788.
- [4] K. Darowicki. "The amplitude analysis of impedance spectra". *Electrochimica Acta* 40.4 (1995), págs. 439-445.
- [5] M. E. Orazem y B. Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- [6] J. E. Garland, C. M. Pettit y D. Roy. "Analysis of experimental constraints and variables for time resolved detection of Fourier transform electrochemical impedance spectra". *Electrochimica Acta* 49.16 (2004), págs. 2623-2635.
- [7] B. Hirschorn, B. Tribollet y M. E. Orazem. "On selection of the perturbation amplitude required to avoid nonlinear effects in impedance measurements". *Israel Journal of Chemistry* 48.3 (2008), págs. 133-142.
- [8] X. Z. R. Yuan y col. *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*. London: Springer Science & Business Media, 2009.

- [9] W. Lai. "Fourier analysis of complex impedance (amplitude and phase) in nonlinear systems: A case study of diodes". *Electrochimica Acta* 55.19 (2010), págs. 5511-5518.
- [10] G. S. Popkirov y R. N. Schindler. "Effect of sample nonlinearity on the performance of time domain electrochemical impedance spectroscopy". *Electrochimica Acta* 40.15 (1995), págs. 2511-2517.
- [11] K. Darowicki. "Frequency dispersion of harmonic components of the current of an electrode process". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 394.1 (1995), págs. 81-86.
- [12] K. Darowicki. "Theoretical description of fundamental-harmonic impedance of a two-step electrode reaction". *Electrochimica Acta* 40.6 (1995), págs. 767-774.
- [13] J. Smulko y K. Darowicki. "Nonlinearity of electrochemical noise caused by pitting corrosion". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 545 (2003), págs. 59-63.
- [14] J. P. Diard, B. Le Gorrec y C. Montella. "Theoretical formulation of the odd harmonic test criterion for EIS measurements". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 377.1 (1994), págs. 61-73.
- [15] J. P. Diard, B. Le Gorrec y C. Montella. "Impedance measurement errors due to non-linearities. I. Low frequency impedance measurements". *Electrochimica Acta* 39.4 (1994), págs. 539-546.
- [16] J. P. Diard, B. Le Gorrec y C. Montella. "Deviation from the polarization resistance due to non-linearity. I. Theoretical formulation". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 432.1 (1997), págs. 27-39.
- [17] J. P. Diard, B. Le Gorrec y C. Montella. "Deviation of the polarization resistance due to non-linearity. II. Application to electrochemical reactions". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 432.1 (1997), págs. 41-52.
- [18] J. P. Diard, B. Le Gorrec y C. Montella. "Deviation of the polarization resistance due to non-linearity. III. Polarization resistance determination from non-linear impedance measurements". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 432.1 (1997), págs. 53-62.
- [19] E. Van Gheem y col. "Electrochemical impedance spectroscopy in the presence of non-linear distortions and non-stationary behaviour. Part I: theory and validation". *Electrochimica Acta* 49.26 (2004), págs. 4753-4762.
- [20] E. Van Gheem y col. "Electrochemical impedance spectroscopy in the presence of non-linear distortions and non-stationary behaviour. Part II. Application to crystallographic pitting corrosion of aluminium". *Electrochimica Acta* 51.8 (2006), págs. 1443-1452.
- [21] S. N. Victoria y S. Ramanathan. "Effect of potential drifts and ac amplitude on the electrochemical impedance spectra". *Electrochimica Acta* 56.5 (2011), págs. 2606-2615.

- [22] C. Montella y J. P. Diard. *Nonlinear Impedance of Tafelian Electrochemical Systems*. Wolfram Demonstrations Project. 2014. URL: <http://demonstrations.wolfram.com/NonlinearImpedanceOfTafelianElectrochemicalSystems/>.
- [23] C. Montella. "Combined effects of Tafel kinetics and Ohmic potential drop on the nonlinear responses of electrochemical systems to low-frequency sinusoidal perturbation of electrode potential—New approach using the Lambert W-function". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 672 (2012), págs. 17-27.
- [24] R. Pintelon, E. Louarroudi y J. Lataire. "Detecting and quantifying the nonlinear and time-variant effects in FRF measurements using periodic excitations". *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* 62.12 (2013), págs. 3361-3373.
- [25] R. Pintelon, E. Louarroudi y J. Lataire. "Nonparametric time-variant frequency response function estimates using arbitrary excitations". *Automatica* 51 (2015), págs. 308-317.
- [26] J. Duoandikoetxea. *Fourier analysis. Volume 29 of Graduate Studies in Mathematics*. Providence: American Mathematical Society, 2001.
- [27] M. C. Pereyra y L. A. Ward. *Harmonic Analysis. Volume 63 of Graduate Studies in Mathematics*. Providence: American Mathematical Society, 2012.
- [28] L. Grafakos. *Classical and modern Fourier analysis*. New York: Prentice Hall, 2004.
- [29] H. C. Taneja. *Advanced Engineering Mathematics*. New York: IK International Publishing House Pvt. Ltd, 2011.
- [30] J. M. Almira Picazo. *Matemáticas para la recuperación de señales: una introducción*. Madrid: Grupo Editorial Universitario, 2005.
- [31] M. Rahman. *Applications of Fourier transforms to generalized functions*. Boston: WIT Press, 2011.
- [32] J. Fraden. *Handbook of modern sensors: physics, designs, and applications*. New York: Springer, 2010.
- [33] G. Strang. "Wavelet transforms versus Fourier transforms". *Bulletin of the American Mathematical Society* 28.2 (1993), págs. 288-305.
- [34] E. O. Brigham. *The fast Fourier transform*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1974.
- [35] Q. Mao y U. Krewer. "Total harmonic distortion analysis of oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells". *Electrochimica Acta* 103 (2013), págs. 188-198.
- [36] J. Arrillaga, N. R. Watson y S. Chen. *Power system quality assessment*. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [37] *Voltage characteristics of electricity supplied by public electricity networks. UNE-EN 50160:2011*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), 2011.

- [38] *IEEE recommended practice and requirements for harmonic control in electrical power systems. IEEE Std. 1100-1999*. Institute of Electrical y Electronics Engineers (IEEE), 1999.
- [39] D. Shmilovitz. “On the definition of total harmonic distortion and its effect on measurement interpretation”. *IEEE Transactions on Power Delivery* 20.1 (2005), págs. 526-528.
- [40] *Disturbances in Supply Systems Caused by Household Appliances and Similar Electrical Equipment. IEC 60555*. International Electrotechnical Commission (IEC), 1988.
- [41] I. Herraiz Cardona. “Desarrollo de nuevos materiales de electrodo para la obtención de Hidrógeno a partir de la electrólisis alcalina del agua”. Tesis doct. Universitat Politècnica de València, 2012.
- [42] J. García-Antón y col. “Horizontal cell for electro-optical analysis of electrochemical processes”. Pat. P-200002526. 2000.
- [43] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega y V. Pérez-Herranz. “Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni-Co/Zn stainless steel based electrodeposits”. *Electrochimica Acta* 56.3 (2011), págs. 1308-1315.
- [44] P. Agarwal, M. E. Orazem y L. H. Garcia-Rubio. “Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy. III. Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations”. *Journal of the Electrochemical Society* 142.12 (1995), págs. 4159-4168.
- [45] I. Herraiz-Cardona y col. “Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction on Ni-based electrodeposits”. *International Journal of Hydrogen Energy* 36.16 (2011), págs. 9428-9438.
- [46] I. Herraiz-Cardona y col. “Electrochemical characterization of a NiCo/Zn cathode for hydrogen generation”. *International Journal of Hydrogen Energy* 36.18 (2011), págs. 11578-11587.
- [47] L. Chen y A. Lasia. “Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Powder Electrodes”. *Journal of the Electrochemical Society* 139.11 (1992), págs. 3214-3219.
- [48] L. Birry y A. Lasia. “Studies of the Hydrogen evolution reaction on raney nickel-molybdenum electrodes”. *Journal of Applied Electrochemistry* 34.7 (2004), págs. 735-749.
- [49] B. Hirschorn y M. E. Orazem. “On the Sensitivity of the Kramers-Kronig Relations to Nonlinear Effects in Impedance Measurements”. *Journal of the Electrochemical Society* 156.10 (2009), págs. C345-C351.
- [50] V. Tuzlukov. *Signal processing noise*. New York: CRC Press, 2002.
- [51] J. J. E. Slotine y W. Li. *Applied nonlinear control*. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1991.
- [52] T. M. Apostol. *Calculus. Volume I*. New York: John Wiley & Sons, 1967.
- [53] A. A. Sayel. “The mth Ratio Test: New Convergence Tests for Series”. *American Mathematical Monthly* 115.6 (2008), págs. 514-524.

“The man of science has learned to believe in justification, not by faith, but by verification.”

Thomas H. Huxley

Capítulo 9

Método KKT-Montecarlo

9.1 Introducción

9.1.1 Problemática

Como se introdujo en el apartado 7.4, la ley de Ohm compleja, y por lo tanto el concepto de impedancia, sólo son válidos si se cumplen las hipótesis de causalidad, linealidad y estabilidad. En caso de que alguna de estas condiciones no se cumpla, los espectros EIS obtenidos pueden contener artefactos o datos inconsistentes, cuyo análisis puede llevar a resultados sesgados o erróneos [1]. Por esta razón, antes de analizar y extraer resultados de un espectro EIS hay que verificar si el espectro es consistente con las 3 hipótesis anteriormente mencionadas; o si por el contrario, el espectro está corrompido por errores instrumentales, no linealidades o fenómenos transitorios [2]. Este proceso de validación de la medida EIS es de vital importancia, puesto que de no realizarlo se podrían estar obteniendo resultados sin ningún sentido físico, sin ser conscientes de ello. Por ello, la validación de los espectros EIS se puede considerar igual de importante que el propio análisis [3].

Generalmente en sistemas electroquímicos la falta de consistencia de los datos EIS se debe al no cumplimiento de la condición de estabilidad [4], que por lo tanto, suele ser la

condición crítica en la mayoría de sistemas electroquímicos. Esto es particularmente cierto en pilas de combustible, puesto que son sistemas que suelen presentar drifts temporales a causa de fenómenos transitorios, como por ejemplo procesos de secado o inundación de las MEAs, degradación de las MEAs o envenenamiento del catalizador [5]. Esto hace que la validación de espectros EIS de pilas de combustible sea más importante si cabe que la validación de espectros EIS de otros sistemas cuya naturaleza los hace más estables [6].

El objetivo de este capítulo es diseñar y validar un método que permita verificar si un espectro experimental dado cumple con las hipótesis fundamentales, o no. En caso que sí las cumpla, el espectro podrá considerarse como válido, y se podrá proceder a analizarlo y a extraer los resultados correspondientes. En caso negativo, el método deberá ser capaz de identificar los puntos del espectro que son inconsistentes con las 3 hipótesis fundamentales. Por lo tanto, el método implementado en este capítulo se empleará, por una parte, para validar los espectros obtenidos experimentalmente; y por otra parte, para identificar los puntos inconsistentes de los espectros que no cumplen alguna de las 3 hipótesis. La eliminación de los puntos inconsistentes permite analizar el resto del espectro, reduciendo así el número de espectros que tienen que repetirse debido a la presencia de una pequeña cantidad de puntos inconsistentes.

9.1.2 Relaciones de Kramers-Kronig

Las relaciones de Kramers-Kronig (KKT) son ecuaciones integrales que relacionan la parte real y la parte imaginaria de cantidades complejas que cumplen las condiciones de causalidad, linealidad y estabilidad. En matemáticas, estas relaciones se conocen como teorema de Sokhotski-Plemelj y como transformadas de Hilbert. Inicialmente se dedujeron en el campo de la óptica por Kronig [7] y Kramers [8]; y posteriormente, fueron extrapoladas a las impedancias eléctricas por Bode [9]. Proviene del teorema de Cauchy, por el que se define un sistema causal. Las relaciones de Kramers-Kronig son relaciones puramente matemáticas, y por lo tanto, no reflejan ninguna condición física real del sistema estudiado.

Sea $Z = Z' + j \cdot Z''$ una función compleja. Las relaciones de Kramers-Kronig establecen que:

$$Z''(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (9.1)$$

$$Z'(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow +\infty} [Z'(\omega)] + \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{x \cdot Z''(x) - \omega \cdot Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (9.2)$$

Kramers y Kronig demostraron la siguiente equivalencia:

$$\text{Sistema causal, lineal y estable} \Leftrightarrow \text{Se cumplen las KKT}$$



Hendrik Anthony Kramers (1894-1952)



Físico holandés nacido en 1894, en Rotterdam. Hijo de un médico de Rotterdam. En 1912, ingresó en la Universidad de Leiden para estudiar matemáticas y física. Se graduó en 1914, tras lo que empezó a trabajar como investigador en física teórica bajo las órdenes de Paul Ehrenfest. En 1916 obtuvo su maestría, y fue contratado como profesor en la escuela secundaria de Arnhem. En ese momento, Kramers consideró que necesitaba proseguir su carrera en el extranjero. A nivel científico, habría elegido estudiar con Max Born en Göttingen, pero a causa de la Primera Guerra Mundial esto era totalmente inviable. Por este motivo, Kramers decidió embarcarse en un peligroso viaje marítimo hasta Copenhague, donde se presentó sin previo aviso ante Niels Bohr. Bohr aceptó a Kramers como doctorando. En 1919, Kramers obtuvo el título de doctor con su tesis doctoral “Intensities of spectral lines: On the application of the quantum theory to the problem of the relative intensities of the components of the fine structure and of the Stark effect of the lines of the hydrogen spectrum”. Tras doctorarse, Kramers se convirtió en el primer ayudante de Bohr. Como ayudante de Bohr, Kramers tuvo la oportunidad de trabajar con Werner Heisenberg y Albert Einstein. En 1926, Kramers regresó a Holanda, donde aceptó la cátedra de física teórica de la Universidad de Utrecht; y en 1931, fue nombrado profesor en la Delft University of Technology. En 1933, tras el suicidio de Paul Ehrenfest, Kramers lo sucedió en la cátedra de física teórica de la Universidad de Leiden. Tras el estallido de la Segunda Guerra Mundial, y la ocupación alemana de Holanda, la Universidad de Leiden fue clausurada. Para conseguir los ingresos suficientes tras la clausura de la universidad, Kramers se convirtió en consultor de la Bataafsche Petroleum Maatschappij, una de las empresas más grandes de los Países Bajos de la época. Durante la guerra, Kramers ayudó a esconder a judíos, como por ejemplo, al físico Abraham Pais. Tras la guerra, Kramers fue nombrado presidente del subcomité técnico de la Comisión Internacional de Energía Atómica de la ONU. También participó en la construcción de un reactor nuclear con uranio holandés y agua pesada noruega, y fue uno de los padres de la Fundación para la Investigación Fundamental sobre la Materia.

Sus principales trabajos fueron en el campo de la mecánica cuántica, en especial en el estudio de las interacciones de las ondas electromagnéticas con la materia, y en su aplicación a las propiedades ópticas y magnéticas de la materia. En 1925, junto a Heisenberg, desarrolló la fórmula que hoy se conoce como fórmula de dispersión de Kramers-Heisenberg. En 1948, introdujo el concepto de renormalización a la teoría cuántica de campos. En su honor, fueron bautizadas la aproximación Wentzel-Kramers-Brillouin-Jeffries, las relaciones de Kramers-Kronig y la dualidad Kramers-Wannier. Además, el cráter lunar Kramers recibió ese nombre en su honor.



Ralph Kronig (1904-1995)



Físico holandés nacido en 1904, en Dresden. Recibió su educación primaria y secundaria en Dresden; tras lo que se trasladó a Nueva York para estudiar en la Universidad de Columbia, donde se doctoró en 1925, con tan sólo 21 años. Tras obtener el título de doctor, fue contratado como instructor en Columbia; y en 1927, fue nombrado profesor asistente de dicha universidad. Durante esos primeros años de su carrera, Kronig coincidió con Paul Ehrenfest, durante una visita de éste a América. Siguiendo los consejos de Ehrenfest, Kronig emprendió un viaje por Europa, en 1925, durante el cual visitó los centros neurálgicos de la investigación en física teórica de la época, en Alemania y Copenhague. Durante este viaje, trabajó con grandes físicos teóricos de la época como Neils Bohr, Werner Heisenberg, Wolfgang Pauli y Hendrik Anthony Kramers. En 1927, volvió definitivamente a Europa, donde trabajó en algunos de los centros de investigación más importantes de la época: Copenhague, Londres y Zürich. En 1930, se trasladó a Holanda, primero a Utrecht, y posteriormente a Groningen. En 1931, fue nombrado profesor asociado de la Delft University of Technology; y en 1939, obtuvo la cátedra de física teórica de dicha universidad, que ocupó hasta su jubilación en 1969.

Sus investigaciones se centraron en la mecánica cuántica y su aplicación a la física molecular, en especial a los espectros moleculares. En 1925, aún siendo doctorando, Kronig fue el primero en proponer el concepto de espín del electrón. Dicha idea no fue aceptada por Werner Heisenberg y Wolfgang Pauli, quien incluso la ridiculizó diciendo “It is indeed very clever but of course has nothing to do with reality”. Ante tales críticas, Kronig decidió no publicar su teoría. Por este motivo, hoy en día, se considera que el concepto del espín electrónico se debe a George Eugene Uhlenbeck y Samuel Goudsmit, a pesar de que Kronig lo propusiera varios meses antes que ellos. En 1927, junto a Isidor Isaac Rabi, Kronig obtuvo la primera solución de la ecuación de Schrödinger con condiciones de contorno rígidas y simétricas. En 1926, Kronig derivó las hoy conocidas como relaciones de Kramers-Kronig, de forma independiente a Kramers. En 1931, Kronig publicó la primera teoría sobre la estructura fina de la absorción de rayos X. Dicha teoría, conocida actualmente como teoría de Kronig-Penny, ya contenía algunos de los conceptos básicos de la interpretación moderna de la absorción de rayos X. Hasta los años 1970, el 2 % de los artículos de la revista *Physical Review* trataban sobre la espectroscopia de absorción de rayos X, y la gran mayoría de estos artículos empleaban la teoría de Kronig. A partir de 1932, Kronig se centró en la física molecular.

Por lo tanto, un sistema que cumpla las condiciones de causalidad, linealidad y estabilidad cumplirá las relaciones de Kramers-Kronig. Y un sistema que cumpla las relaciones de Kramers-Kronig cumplirá las condiciones de causalidad, linealidad y estabilidad. Esto convierte a las KKT en una herramienta muy potente para la verificación de la consistencia de espectros EIS, puesto que un espectro consistente (que cumple las 3 condiciones) satisface las relaciones KK; y viceversa, un espectro que satisface las relaciones KK cumple las 3 condiciones, y por lo tanto es consistente. En este trabajo se denominará test KK a la verificación de si un espectro EIS cumple las KKT. Si el test es positivo (el espectro satisface las KKT) se puede deducir que se cumplen las 3 condiciones fundamentales, y por lo tanto que el espectro es válido; mientras que si el test es negativo (el espectro no satisface las KKT) se deduce que no se cumple al menos una de ellas, y por lo tanto que el espectro no es válido. En este último caso, las relaciones de Kramers-Kronig permiten detectar únicamente que no se cumple alguna de las tres condiciones; pero no permiten determinar cual de las 3 condiciones es la que no se cumple.

Si bien, en teoría, las relaciones de Kramers-Kronig son capaces de detectar el no cumplimiento de cualquiera de las 3 condiciones; en la práctica, son más sensibles a las inestabilidades que a las no linealidades [10]. De hecho, en el sistema estudiado por Urquidí-Macdonald y sus colaboradores [11] se observó que las relaciones KK eran prácticamente insensibles a las no linealidades del sistema. En dicho sistema, se cumplían las KKT aún cuando el sistema no cumplía la condición de linealidad. Recientemente se ha demostrado que las relaciones de Kramers-Kronig sólo son sensibles a las no linealidades si al menos una parte del espectro ha sido medida en un rango de frecuencias superior a la frecuencia umbral del sistema [12]. Dicha frecuencia umbral ya fue presentada en el apartado 8.6.4.1, y corresponde con la frecuencia por encima de la cual no aparecen efectos no lineales incluso para perturbaciones con amplitudes muy elevadas. La frecuencia umbral, que marca la transición entre el comportamiento no lineal para bajas frecuencias y el comportamiento lineal para altas frecuencias, varía de un sistema a otro [13].

Por el contrario, se ha observado que las relaciones de Kramers-Kronig son extremadamente sensibles a las no estabilidades: incluso procesos poco inestables no cumplen las KKT [11]. Se deduce que las relaciones de Kramers-Kronig son muy sensibles al no cumplimiento de la condición de estabilidad, pero lo son ostensiblemente menos al cumplimiento de la condición de linealidad (al menos en condiciones generales en las que no se sabe si se han alcanzado frecuencias superiores a la frecuencia umbral del sistema, que suele ser desconocida). Por esta razón, en este trabajo se decidió elaborar un método específico para la evaluación de la no linealidad (capítulo 8). Con dicho método se puede verificar la condición de linealidad por separado, independientemente de las condiciones de causalidad y estabilidad. Esto es extremadamente útil por una doble razón. Por una parte, permite asegurar que se detecte el no cumplimiento de la condición de linealidad; puesto que como se ha mencionado anteriormente, las KKT no son muy sensibles a dicha condición. Por otra parte, permite determinar cuál de las hipótesis es la responsable de la inconsistencia del espectro EIS. La tabla 9.1 resume las conclusiones que se pueden extraer de los resultados de los tests KK y FFT.

Tabla 9.1: Conclusiones a extraer a partir de los resultados de los tests KK y FFT

	Test KK positivo	Test KK negativo
Test FFT positivo	Se cumplen las 3 condiciones. El espectro es válido.	Cumple la condición de linealidad y no cumple las condiciones de estabilidad y causalidad. El espectro no es válido.
Test FFT negativo	No cumple la condición de linealidad (falso positivo del test KK debido a su baja sensibilidad a las no linealidades). El espectro no es válido.	No cumple la condición de linealidad y no se dispone de suficiente información para saber si se cumplen el resto de condiciones. El espectro no es válido.

En resumen, en esta Tesis se emplearán en paralelo un test KK (que se va a desarrollar en el presente capítulo) y el test FFT (descrito en el capítulo 8). De esta manera se pueden validar los espectros EIS obtenidos experimentalmente (i.e. comprobar si se cumplen las 3 hipótesis básicas); y en caso negativo, se puede determinar cuál de estas hipótesis es la que no se cumple. Esto último siendo importante puesto que dependiendo de cuál de ellas no se cumple, el tratamiento posterior es diferente.

9.2 Métodos de aplicación de las relaciones de Kramers-Kronig

En el apartado anterior, se introdujo el concepto de test KK. Dicho test consiste en determinar si un espectro EIS cumple las relaciones de Kramers-Kronig, o no. Hasta la fecha, se han desarrollado tres tipos de métodos para realizar el test KK [14]:

- Integración directa de las relaciones de Kramers-Kronig.
- Evaluación experimental de la consistencia con las relaciones de Kramers-Kronig.
- Regresión a circuitos equivalentes.

En este apartado, en primer lugar, se va a proceder a describir los 3 tipos de métodos; para, en segundo lugar, seleccionar el método que se empleará en el presente trabajo.

9.2.1 Integración directa

El primer tipo de método para realizar el test KK es realizar una integración directa de las relaciones de Kramers-Kronig. Estas relaciones permiten predecir una de las componentes de la impedancia (real o imaginaria) a partir de la otra componente, con la condición de que esta última sea conocida desde $\omega \rightarrow 0$ hasta $\omega \rightarrow +\infty$. La forma típica de emplear esta metodología es emplear las relaciones de Kramers-Kronig para calcular la parte imaginaria usando la parte real medida, y comparar los resultados obtenidos con la parte imaginaria obtenida experimentalmente. Alternativamente, se puede realizar el proceso análogo inverso: se puede calcular la parte real a partir de la parte imaginaria medida y comparar los resultados con la parte real experimental [15].

Por comparación (ya sea gráfica o numérica) de la componente calculada con la componente experimentalmente medida se puede deducir si el espectro cumple las relaciones de Kramers-Kronig o no: en caso de que las cumpla los puntos calculados estarán “cerca” de los experimentales (residuos bajos); mientras que puntos calculados “alejados” de los experimentales (residuos altos) indican que las relaciones de Kramers-Kronig no se cumplen. Justamente, la primera limitación de este método es la definición de “cerca” y “lejos”. Hay que definir un valor de residuo umbral por debajo del cual se considera que los residuos son lo suficientemente bajos para considerar que el test es positivo (el espectro cumple las relaciones de Kramers-Kronig); y por encima del cual el test es considerado como negativo. La definición de este valor umbral de los residuos depende del sistema en cuestión, y suele ser una elección arbitraria.

Además de la limitación anterior, este método presenta un segundo problema: las relaciones de Kramers-Kronig requieren datos desde frecuencia 0 hasta $+\infty$. Sin embargo, generalmente el rango de frecuencias medidas no es lo suficientemente grande para realizar la integración en el intervalo $[0; +\infty[$. La integración sobre un intervalo de frecuencias muy estrecho puede llevar a falsos negativos: aún cumpliéndose las 3 hipótesis, el test KK daría un resultado negativo, ya que la integración sobre un rango de frecuencias demasiado estrecho en comparación al rango teórico de $[0; +\infty[$ puede llevar a grandes discrepancias entre la componente calculada y la experimental [14].

Para evitar los falsos negativos debidos a un rango de frecuencias medidas demasiado estrecho para la correcta integración de las relaciones de Kramers-Kronig se debe realizar una extrapolación adecuada de los datos medidos al rango de frecuencias no medidas. De esta manera se consigue disponer de datos en todo el rango de frecuencias $[0; +\infty[$, pudiendo así realizar la correcta integración de las relaciones de Kramers-Kronig. Se han desarrollado varios métodos de extrapolación de datos de impedancias a valores de frecuencias no medidas:

- Método Kendig: Se realiza la extrapolación de las impedancias hacia el dominio de bajas frecuencias, usando la suposición de que la parte imaginaria es simétrica respecto al eje que pasa por el punto de máxima componente imaginaria de la impedancia [16]. Este método se puede emplear únicamente en sistemas con un tiempo

de relajación único. Esto no suele ser válido en la mayoría de los sistemas electroquímicos, que suelen tener diferentes procesos elementales, cada uno de ellos con un tiempo característico diferente [17].

- Método Macdonald: Se realiza la extrapolación de las impedancias empleando polinomios de regresión ajustados a los datos de impedancias medidos [18]. El dominio experimental de frecuencias se divide en varios subintervalos, y en cada uno de ellos se ajustan las dos componentes de la impedancia por polinomios de grado n :

$$Z'(\omega) = a_0 + a_1 \cdot \omega + a_2 \cdot \omega^2 + \dots + a_n \cdot \omega^n \quad (9.3)$$

$$Z''(\omega) = b_0 + b_1 \cdot \omega + b_2 \cdot \omega^2 + \dots + b_n \cdot \omega^n \quad (9.4)$$

Estos polinomios se emplean para realizar la extrapolación al rango de frecuencias no medidas. Además estos polinomios de ajuste se pueden emplear para la integración numérica de las expresiones de Kramers-Kronig mediante polinomios de regresión. Este método no da resultados muy fiables. Por esta razón, se suele reservar el uso de polinomios de regresión al suavizado de datos de impedancias; y no se suele usar para la extrapolación propiamente dicha [11].

- Método Haili: Se realiza la extrapolación de las impedancias suponiendo comportamiento Randle o Warburg [19]. En estos supuestos se tiene que:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z' = R_{ct} + R_{ohm} \text{ y } \lim_{\omega \rightarrow 0} Z'' \propto \omega \quad (9.5)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow +\infty} Z' = R_{ohm} \text{ y } \lim_{\omega \rightarrow +\infty} Z'' \propto \frac{1}{\omega} \quad (9.6)$$

La primera relación se emplea para extrapolar las impedancias al rango de bajas frecuencias no medidas; y la segunda relación se emplea para extrapolar las impedancias al rango de altas frecuencias no medidas. En este método, con sólo 5 parámetros de ajuste se consigue extrapolar el espectro de impedancias tanto a bajas frecuencias como a altas frecuencias.

Existe un método alternativo que permite evitar los problemas derivados de tener un rango de frecuencias finito sin necesidad ni de extrapolar los datos experimentales ni de realizar suposiciones iniciales. En lugar de predecir la parte imaginaria a partir de la parte real o viceversa, se emplean ambas ecuaciones simultáneamente para determinar la impedancia compleja por debajo de la última frecuencia medida experimentalmente, ω_{min} [20]. Para ello se toma un límite inferior de integración, ω_0 , generalmente 3 o 4 órdenes de magnitud inferior a ω_{min} . Dicho límite inferior de integración se selecciona de tal manera de que se cumpla que:

$$\lim_{\omega \rightarrow \omega_0} Z' = \text{cte y } \lim_{\omega \rightarrow \omega_0} Z'' = 0 \quad (9.7)$$

Se calcula la impedancia compleja en el intervalo $[\omega_0; \omega_{min}[$ usando las relaciones de Kramers-Kronig, empleando ω_0 como límite inferior de integración en las ecuaciones integrales, en lugar de 0. De esta manera se fuerza que los datos de impedancias calculados en este intervalo satisfagan las relaciones de Kramers-Kronig. La consistencia de las componentes de la impedancia en el rango medido requiere que las funciones calculadas mediante este procedimiento en el intervalo $[\omega_0; \omega_{min}[$ sean continuas, en particular con los datos experimentales en ω_{min} . Discontinuidades entre los datos experimentales y los datos calculados por el procedimiento anteriormente descrito se atribuyen a que el sistema no cumple las relaciones de Kramers-Kronig [21].

Todos los métodos de integración directa de las relaciones de Kramers-Kronig (tanto los basados en la extrapolación de los datos experimentales, como el método del límite inferior de integración) no pueden ser empleados si el rango de frecuencias medidas es excesivamente estrecho, o si no se ha obtenido experimentalmente el punto de máxima componente imaginaria [14].

9.2.2 Evaluación experimental de la consistencia

Otra opción para verificar si se cumplen las relaciones de Kramers-Kronig es emplear la equivalencia enunciada en el apartado 9.1.2, en sentido inverso: un sistema que cumpla las 3 hipótesis fundamentales cumplirá necesariamente las relaciones de Kramers-Kronig. Por lo tanto, si se puede demostrar experimentalmente que esas 3 hipótesis se cumplen, se puede deducir que las relaciones de Kramers-Kronig también se cumplen.

Existen diferentes métodos experimentales para evaluar si se cumplen las diferentes hipótesis. Por una parte, para evaluar el cumplimiento de la hipótesis de causalidad se puede analizar la respuesta del sistema en el dominio de la frecuencia. En sistemas causales, la señal respuesta debe estar compuesta por una única señal sinusoidal, de misma frecuencia que la señal perturbación. Por otra parte, el cumplimiento de la condición de linealidad puede evaluarse por cualquiera de los métodos de evaluación de la linealidad mencionados en el apartado 8.1.2. Finalmente, hay dos métodos principales para la evaluación de la hipótesis de estabilidad. El primero de ellos siendo la replicación del espectro. En caso de que la variabilidad del espectro entre réplicas sea despreciable, se puede deducir que se cumple la hipótesis de estabilidad. Además, si el rango de frecuencias medidas es suficientemente grande, se puede extrapolar el espectro a $\omega \rightarrow \infty$ para obtener la resistencia de polarización asociada (apartado 7.8). Dicha resistencia se puede comparar con los resultados de ensayos estacionarios (v.g. curvas de polarización) para comprobar el cumplimiento de la hipótesis de estabilidad. El segundo método consiste en el seguimiento del punto DC a lo largo de la medida del espectro EIS. En caso de que se cumpla la hipótesis de estabilidad, el punto $(I_{DC}; U_{DC})$ no debe variar significativamente con el tiempo. Por lo tanto, se puede estudiar el cumplimiento de la hipótesis de estabilidad con un gráfico de I_{DC} y U_{DC} frente al tiempo.

Si se consigue verificar que se cumplen las 3 condiciones por separado, se puede deducir que el espectro es consistente con las relaciones de Kramers-Kronig. Este método no es útil para este trabajo, puesto que justamente se quiere verificar que se cumplen las 3 hipótesis a partir de la comprobación de que se cumplen las relaciones de Kramers-Kronig, y no lo contrario.

9.2.3 Ajuste a circuitos equivalentes

Finalmente, el tercer método para realizar el test KK consiste en la regresión a circuitos equivalentes. Este método se basa en el teorema según el cual si un sistema puede ajustarse a un circuito equivalente que cumple las relaciones de Kramers-Kronig, entonces el sistema también cumple dichas relaciones [22]. Los circuitos constituidos por elementos pasivos y distribuidos satisfacen las relaciones de Kramers-Kronig [23]. Por el teorema anteriormente citado se demuestra que si se consigue ajustar los datos del espectro experimental a un circuito equivalente formado por elementos pasivos y distribuidos, entonces se puede deducir directamente que los datos del espectro satisfacen las relaciones de Kramers-Kronig.

Esta metodología tiene la gran ventaja de no requerir la evaluación de integrales en un rango de frecuencias infinito, con la consiguiente necesidad de extrapolar los datos medidos, como se explicó para el test por integración directa de las relaciones de Kramers-Kronig. De esta manera, el test KK basado en la regresión a circuitos equivalentes no requiere el uso de algoritmos de extrapolación, que como ya se mencionó, son una gran fuente de errores en el análisis, y además tienen una aplicabilidad bastante limitada. Sin embargo, este tipo de test KK presenta dos grandes problemas. En primer lugar, la interpretación de un “mal” ajuste no es obvia. Dicho “mal” ajuste puede deberse a que efectivamente no se cumplan las relaciones de Kramers-Kronig; pero también puede deberse al empleo de un circuito equivalente o valores de inicialización inadecuados. En segundo lugar, esta metodología presenta el mismo problema que el método de integración directa: la definición del criterio para considerar un ajuste como “malo”. La definición del criterio de aceptación del test (la definición de “mal” ajuste) no es trivial y depende del sistema estudiado [14].

9.2.4 Selección del método

Como se explicó anteriormente, el test KK mediante verificación experimental no tiene aplicabilidad en el presente trabajo. Si bien las verificaciones experimentales (v.g. evaluación del cumplimiento de la condición de linealidad) se emplearon en esta Tesis como verificaciones auxiliares, se quiere implementar un método KK independiente de dichas verificaciones experimentales. Se decidió hacerlo de esta manera por dos razones. La primera de ellas es la redundancia en la validación espectral. Y la segunda de ellas es poder

identificar que condición es la que no se cumple en el caso de que el resultado del test KK sea negativo.

De los otros dos tipos de test KK descritos, ambos tienen el problema de la necesidad de una definición arbitraria del criterio de aceptación. Además, por una parte, el test por integración directa requiere algoritmos extrapoladores, con los problemas derivados del uso de este tipo de algoritmos. Mientras que por otra parte, el test por regresión a circuitos equivalentes requiere la selección adecuada del circuito y de las inicializaciones de dicho circuito. Considerando todos estos aspectos, se decidió emplear en el presente trabajo el test KK por regresión a circuitos equivalentes.

Para solucionar el problema de la definición del criterio de aceptación del test se decidió elaborar un método cuantitativo basado en un algoritmo de Montecarlo. Dicho método cuantitativo permite establecer los criterios de aceptación individuales de cada punto experimental con un grado de confianza dado. De esta manera, el criterio de aceptación no es arbitrario, puesto que viene determinado por un análisis con un grado de confianza conocido. Además, este método permite detectar puntos inconsistentes individuales, en lugar de trabajar con el espectro como un todo (test positivo o negativo). Por lo tanto, el método seleccionado para el presente trabajo se divide en dos partes: el ajuste del espectro a un circuito equivalente; y el empleo de los resultados del ajuste y de un algoritmo de Montecarlo para construir la zona de aceptación de cada uno de los puntos individuales del espectro experimental.

9.3 Metodología KKT-Montecarlo

9.3.1 Ajuste al circuito equivalente

Como se explicó en el apartado anterior, el primer paso del método KKT-Montecarlo consiste en el ajuste del espectro experimental a un circuito equivalente. En este apartado, se va a proceder a describir en detalle dicho paso.

9.3.1.1 Circuito de ajuste

El primer paso es definir el circuito equivalente al que se va a realizar el ajuste. Puesto que la finalidad es realizar un test KK, dicho circuito debe cumplir las relaciones de Kamers-Kronig. Como ya se explicó, todo circuito compuesto por elementos pasivos y distribuidos cumple las relaciones de Kramers-Kronig. Por este motivo, el circuito de ajuste buscado debe estar compuesto únicamente por elementos pasivos y/o distribuidos.

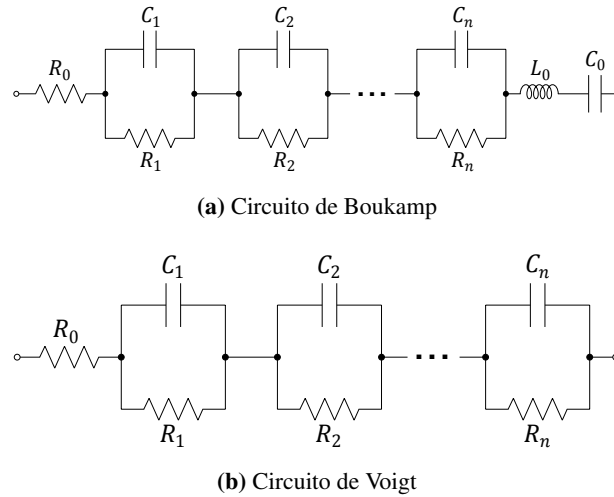


Figura 9.1: Circuitos equivalentes para el test KK

En el test KK por regresión a circuitos equivalentes, la elección del circuito equivalente es crítica; puesto que una mala elección puede llevar a un mal ajuste, y por lo tanto, a un resultado negativo del test aún cuando se cumplen las KKT (i.e. falso negativo). Por esta razón, se debe buscar un circuito equivalente lo suficientemente general y flexible para que sea capaz de ajustar cualquier espectro EIS. De esta manera, se emplea un circuito general único para ajustar todos los espectros, y no se debe buscar el circuito idóneo para cada espectro por separado.

En el programa RCNTRANS, implementado por el Dr. B.A. Boukamp, el circuito equivalente que se emplea para realizar el test KKT es el circuito de la figura 9.1a [24]. Dicho circuito corresponde con una resistencia, un condensador y una inductancia en serie, seguidos de n subcircuitos RC (i.e. resistencia y condensador en paralelo) en serie. Otros autores proponen el uso del circuito de Voigt, representado en la figura 9.1b [25]. Dicho circuito, ligeramente más sencillo que el circuito de Boukamp, consiste en una resistencia en serie con n subcircuitos RC en serie.

Tanto el circuito de Boukamp, como el de Voigt, cumplen las relaciones de Kramers-Kronig, por tratarse de circuitos de elementos pasivos. Además por tratarse de circuitos con un número variable de elementos, son capaces de ajustar cualquier tipo de espectro EIS, simplemente variando el número n de subcircuitos RC . Por lo tanto, ambos circuitos cumplen las características buscadas para el circuito de ajuste. El circuito de Voigt tiene dos elementos menos que el de Boukamp. Las relaciones de Kramers-Kronig no son más que relaciones matemáticas, sin sentido físico. Por este motivo, el circuito equivalente sólo debe ser capaz de ajustar matemáticamente el espectro experimental. Por esta razón,

en este trabajo se decidió emplear el circuito de Voigt, por tener un número inferior de elementos.

Nótese que aparentemente este circuito es incapaz de ajustar zonas inductivas. Sin embargo, este tipo de zonas se pueden ajustar mediante un circuito de Voigt con resistencias y capacitancias negativas [26]. Por lo tanto, al realizar el ajuste para el test KK se aceptan valores negativos para los valores del modelo. Si bien existen explicaciones físicas para valores de resistencias y capacitancias negativas [27]; en este caso, los parámetros del ajuste no tienen ningún significado físico. Simplemente se intenta determinar si el espectro se ajusta al circuito (cuyos parámetros no tienen ningún sentido físico real) para saber si cumple las relaciones de Kramers-Kronig.

El circuito Voigt está formado por $n + 1$ resistencias y n capacitancias. Por lo tanto, el modelo tiene $2n + 1$ parámetros. El vector de parámetros del circuito, $\vec{a}_{R(RC)_n} \in \mathbb{R}^{2n+1}$, se define de la siguiente manera:

$$\vec{a}_{R(RC)_n} = \begin{pmatrix} R_0 \\ R_1 \\ C_1 \\ \vdots \\ R_n \\ C_n \end{pmatrix} \quad (9.8)$$

Obsérvese que el primer elemento del vector corresponde con la resistencia R_0 ; y posteriormente aparecen la resistencia y la capacitancia del subcircuito RC i -ésimo, empezando por el primer subcircuito y terminando con el subcircuito n -ésimo. La selección del número de subcircuitos RC , n , se discutirá en el apartado 9.3.1.4.

A continuación, se va a proceder a deducir la expresión matemática de la impedancia de este circuito. El subcircuito i -ésimo, con $i \in [1; n]$, está compuesto por la asociación en paralelo de R_i y C_i . La impedancia equivalente de dos impedancias en paralelo viene dada por la expresión:

$$\frac{1}{Z_{RC_i}(\omega)} = \frac{1}{Z_{R_i}} + \frac{1}{Z_{C_i}(\omega)} \quad (9.9)$$

Al despejar Z_{RC_i} de la expresión anterior se obtiene:

$$Z_{RC_i}(\omega) = \frac{Z_{R_i} \cdot Z_{C_i}(\omega)}{Z_{R_i} + Z_{C_i}(\omega)} \quad (9.10)$$

Al introducir la expresión de la impedancia de una resistencia y la de una capacitancia, ambas presentadas en el apartado 7.7.1, en la ecuación anterior se obtiene que $\forall i \in [1; n]$:

$$\begin{aligned} Z_{RC_i}(\omega) &= \frac{R_i \cdot \frac{1}{C_i \cdot \omega \cdot j}}{R_i + \frac{1}{C_i \cdot \omega \cdot j}} \\ &= \frac{R_i}{R_i \cdot C_i \cdot \omega \cdot j + 1} \end{aligned} \quad (9.11)$$

Los n subcircuitos RC están conectados en serie entre ellos, y con la resistencia R_0 . La impedancia equivalente de impedancias en serie es la suma de las impedancias, por lo que:

$$Z_{R(RC)_n}(\omega) = Z_{R_0} + \sum_{i=1}^n Z_{RC_i}(\omega) \quad (9.12)$$

Introduciendo la impedancia de la resistencia R_0 y la de los subcircuitos RC (ecuación 9.11), se obtiene:

$$Z_{R(RC)_n}(\omega) = R_0 + \sum_{i=1}^n \frac{R_i}{R_i \cdot C_i \cdot \omega \cdot j + 1} \quad (9.13)$$

Al multiplicar los numeradores y denominadores por el conjugado del denominador correspondiente, se obtiene:

$$\begin{aligned} Z_{R(RC)_n}(\omega) &= R_0 + \sum_{i=1}^n \frac{R_i \cdot (1 - R_i \cdot C_i \cdot \omega \cdot j)}{(1 + R_i \cdot C_i \cdot \omega \cdot j) \cdot (1 - R_i \cdot C_i \cdot \omega \cdot j)} \\ &= R_0 + \sum_{i=1}^n \frac{R_i - R_i^2 \cdot C_i \cdot \omega \cdot j}{(R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1} \end{aligned} \quad (9.14)$$

Reordenando los elementos de la ecuación 9.14, se obtiene:

$$Z_{R(RC)_n}(\omega) = \left[R_0 + \sum_{i=1}^n \frac{R_i}{(R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1} \right] - j \cdot \left[\sum_{i=1}^n \frac{R_i^2 \cdot C_i \cdot \omega}{(R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1} \right] \quad (9.15)$$

Se concluye que la parte real e imaginaria de la impedancia del circuito de Voigt vienen dadas por:

$$Z'_{R(RC)_n}(\omega) = R_0 + \sum_{i=1}^n \frac{R_i}{(R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1} \quad (9.16)$$

$$Z''_{R(RC)_n}(\omega) = - \sum_{i=1}^n \frac{R_i^2 \cdot C_i \cdot \omega}{(R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1} \quad (9.17)$$

Las expresiones anteriores corresponden con las ecuaciones del modelo matemático del circuito de Voigt. Dichas expresiones dan la parte real y la parte imaginaria de la impedancia del circuito de Voigt, en función de los parámetros del modelo, R_i con $i \in [0; n]$ y C_i con $i \in [1; n]$, y de la frecuencia.

9.3.1.2 Método de ajuste

En la primera parte del método KKT-Montecarlo, el espectro experimental se ajusta al modelo dado por las ecuaciones 9.16 y 9.17. En otras palabras, la primera parte del método consiste en obtener el vector de parámetros ajustados del modelo. Dicho vector corresponde con el vector $\vec{a}_{R(RC)_n}$ que minimiza el error del modelo respecto a los puntos experimentales. En el mercado existen un gran número de programas que pueden realizar este tipo de ajustes, como por ejemplo el NOVA[®] y el Zview[®]. Sin embargo, estos programas no son de utilidad en el presente caso, puesto que el circuito de ajuste es un circuito con un número variable de elementos, dicho número pudiendo ser muy elevado. Estos programas requerirían que se modificara el circuito de ajuste manualmente tras cada iteración, lo que los hace poco prácticos en este caso. Por este motivo, en este trabajo se implementó un programa de Labview[®] para realizar los ajustes al circuito de Voigt. Dicho programa está basado en el método de ajuste descrito en detalle en el apartado 7.7.2.

9.3.1.3 Inicialización de parámetros

Como se explicó en el apartado 7.7.2.1, el método de ajuste empleado en este trabajo se basa en el algoritmo de Levenberg-Marquardt. Dicho algoritmo requiere unos valores de inicialización de los parámetros del modelo para poder empezar a iterar. El resultado del ajuste, y el tiempo de ajuste, dependen fuertemente de las inicializaciones de los parámetros del modelo [1]. Por ello, la inicialización de los parámetros es crítica para conseguir que el método KKT-Montecarlo funcione correctamente. Antes de definir el método de inicialización de parámetros que se va a emplear, se va a proceder a estudiar las características más importantes del circuito Voigt.

En primer lugar, se va a determinar los límites de las componentes de la impedancia para bajas y altas frecuencias. Por un lado, se considera el límite para bajas frecuencias, $\omega \rightarrow 0$. Se tiene que:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} (R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1 = 1 \quad (9.18)$$

Se deduce que:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{R_i}{(R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1} = R_i \quad (9.19)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{R_i^2 \cdot C_i \cdot \omega}{(R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1} = \frac{R_i^2 \cdot C_i \cdot 0}{1} = 0 \quad (9.20)$$

Consecuentemente:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \sum_{i=1}^n \frac{R_i}{(R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1} = \sum_{i=1}^n R_i \quad (9.21)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \sum_{i=1}^n \frac{R_i^2 \cdot C_i \cdot \omega}{(R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1} = \sum_{i=1}^n 0 = 0 \quad (9.22)$$

Al introducir las expresiones anteriores en las ecuaciones 9.16 y 9.17 se obtiene que:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z'_{R(RC)_n}(\omega) = R_0 + \sum_{i=1}^n R_i = \sum_{i=0}^n R_i \quad (9.23)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z''_{R(RC)_n}(\omega) = 0 \quad (9.24)$$

Se deduce que el límite de la impedancia del circuito de Voigt a bajas frecuencias es un valor real, igual a la suma de todas las resistencias del circuito. Por lo tanto, el espectro de impedancias del circuito de Voigt tiende a bajas frecuencias hacia un punto del eje real, cuya parte real corresponde con la suma de todas las resistencias del circuito.

Por otro lado, se considera el límite para altas frecuencias, $\omega \rightarrow +\infty$. Se tiene que:

$$\lim_{\omega \rightarrow +\infty} (R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1 = +\infty \quad (9.25)$$

Se deduce que:

$$\lim_{\omega \rightarrow +\infty} \frac{R_i}{(R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1} = 0 \quad (9.26)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow +\infty} \frac{R_i^2 \cdot C_i \cdot \omega}{(R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1} = \lim_{\omega \rightarrow +\infty} \frac{R_i^2 \cdot C_i \cdot \omega}{(R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2} = \lim_{\omega \rightarrow +\infty} \frac{1}{C_i \cdot \omega} = 0 \quad (9.27)$$

Consecuentemente:

$$\lim_{\omega \rightarrow +\infty} \sum_{i=1}^n \frac{R_i}{(R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1} = \sum_{i=1}^n 0 = 0 \quad (9.28)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow +\infty} \sum_{i=1}^n \frac{R_i^2 \cdot C_i \cdot \omega}{(R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1} = \sum_{i=1}^n 0 = 0 \quad (9.29)$$

Al introducir las expresiones anteriores en las ecuaciones 9.16 y 9.17 se obtiene que:

$$\lim_{\omega \rightarrow +\infty} Z'_{R(RC)_n}(\omega) = R_0 + \sum_{i=1}^n 0 = R_0 \quad (9.30)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow +\infty} Z''_{R(RC)_n}(\omega) = 0 \quad (9.31)$$

Se deduce que el límite de la impedancia del circuito de Voigt a altas frecuencias también es un valor real. Sin embargo, a diferencia del caso de bajas frecuencias, a altas frecuencias dicho valor es igual a R_0 . Por lo tanto, el espectro de impedancias del circuito de Voigt tiende a altas frecuencias hacia un punto del eje real, de parte real R_0 .

En segundo lugar, se va a determinar el número de puntos de corte del espectro con el eje real. Puesto que los puntos de corte con el eje real corresponden con puntos de parte imaginaria nula, para determinar dichos puntos de corte se considera la siguiente ecuación:

$$Z''_{R(RC)_n}(\omega) = 0 \quad (9.32)$$

Introduciendo la expresión 9.17 en la ecuación anterior, se obtiene:

$$-\sum_{i=1}^n \frac{R_i^2 \cdot C_i \cdot \omega}{(R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1} = 0 \quad (9.33)$$

Reduciendo al mismo denominador se llega a la expresión siguiente:

$$\frac{\sum_{i=1}^n \left[R_i^2 \cdot C_i \cdot \omega \cdot \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \left[(R_k \cdot C_k \cdot \omega)^2 + 1 \right] \right]}{\prod_{i=1}^n \left[(R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1 \right]} = 0 \quad (9.34)$$

Por tratarse de la suma de un número positivo y de un número real al cuadrado:

$$(R_i \cdot C_i \cdot \omega)^2 + 1 \neq 0 \quad \forall \omega \in \mathbb{R}^+ \text{ y } \forall R_i, C_i \in \mathbb{R} \quad (9.35)$$

Por lo que la ecuación 9.34 se puede simplificar:

$$\sum_{i=1}^n \left[R_i^2 \cdot C_i \cdot \omega \cdot \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \left[(R_k \cdot C_k \cdot \omega)^2 + 1 \right] \right] = 0 \quad (9.36)$$

$\omega = 0$ es solución de la ecuación anterior $\forall R_i, C_i \in \mathbb{R}$. Esta solución corresponde con el límite para bajas frecuencias determinado anteriormente. En este caso, el límite es igual al valor funcional puesto que la función del modelo es continua en el punto $\omega = 0$. Por ello, el límite corresponde con un punto de corte propiamente dicho. En el caso de que todas las resistencias y todas las capacitancias sean positivas, y puesto que $\omega \in \mathbb{R}^+$, la expresión 9.36 corresponde con una suma de números reales positivos. Se deduce que, en el caso de que todos los parámetros del modelo sean positivos, la única solución de la ecuación es $\omega = 0$. Obsérvese que anteriormente se ha determinado que el límite para altas frecuencias también era un punto de corte. Sin embargo, a diferencia del límite de bajas frecuencias, el límite de altas frecuencias no coincide con el valor funcional correspondiente (¡no existe el valor funcional en $+\infty$!). Esto implica que para altas frecuencias, el espectro se acerca infinitamente al eje real, aunque no llega a cortarlo nunca. En el caso de que al menos uno de los parámetros del modelo sea negativo, pueden aparecer soluciones de la ecuación 9.36, diferentes a la solución trivial, $\omega = 0$. En ese caso, puede que haya más de un punto de corte con el eje real. Pero para el caso de que todos los parámetros del modelo sean positivos, el espectro del circuito de Voigt tiene un único punto de corte con el eje real (para $\omega = 0$); y un pseudo punto de corte (para $\omega \rightarrow +\infty$).

En tercer lugar, se va a determinar la forma del espectro. El espectro de un circuito de Voigt está formado por m semicírculos, donde m es el número de subcircuitos RC con una constante de tiempo lo suficientemente diferenciada del resto para que no se solapen sus semicírculos. En caso que dos subcircuitos RC tengan una constante de tiempo similar,

sus semicírculos se solapan y aparecen como un único semicírculo en el espectro. La constante de tiempo de un circuito RC viene dada por:

$$\tau_{RC} = R \cdot C \quad (9.37)$$

En el caso de que todas las resistencias y capacitancias sean positivas, la totalidad del espectro del circuito de Voigt se encuentra en el 4º cuadrante del plano complejo (cuadrante capacitivo), que corresponde con el 1º cuadrante del plano electroquímico.

En cuarto lugar, se van a determinar las características de los puntos mínimos, que se convierten en máximos en el plano electroquímico, de cada uno de los semicírculos del espectro. Por la condición necesaria de extremo, los puntos singulares del semicírculo (i.e. parte imaginaria mínima) cumplen que:

$$\frac{dZ''_{R(RC)_n}(\omega_{max_i})}{d\omega} = 0 \quad (9.38)$$

Al aplicar las reglas básicas de derivación sobre la expresión 9.17, y definir la constante de tiempo arbitraria $\tau_i^* = R_i \cdot \tau_{RC}$, se obtiene que:

$$\frac{dZ''_{R(RC)_n}(\omega)}{d\omega} = - \sum_{i=1}^n \frac{\tau_i^* - \tau_i^* \cdot \tau_i^2 \cdot \omega^2}{(\tau_i^2 \cdot \omega^2 + 1)^2} \quad (9.39)$$

Al introducir esta expresión de la derivada de $Z''_{R(RC)_n}$ en la condición necesaria de extremo (ecuación 9.38), se obtiene la ecuación que cumplen las frecuencias angulares para las que la parte imaginaria es mínima, ω_{max} :

$$- \sum_{i=1}^n \frac{\tau_i^* - \tau_i^* \cdot \tau_i^2 \cdot \omega_{max}^2}{(\tau_i^2 \cdot \omega_{max}^2 + 1)^2} = 0 \quad (9.40)$$

Reduciendo al mismo denominador se llega a la expresión siguiente:

$$\frac{\sum_{i=1}^n \left[(\tau_i^* - \tau_i^* \cdot \tau_i^2 \cdot \omega_{max}^2) \cdot \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n [(\tau_k^2 \cdot \omega_{max}^2 + 1)^2] \right]}{\prod_{i=1}^n [(\tau_i^2 \cdot \omega_{max}^2 + 1)^2]} = 0 \quad (9.41)$$

Por ser la suma de dos números reales positivos, $(\tau_i^2 \cdot \omega_{max}^2 + 1)^2 \neq 0 \quad \forall \omega_{max} \in \mathbb{R}^+$ y $\forall \tau_i \in \mathbb{R}$. Se deduce que la ecuación 9.41 no tiene ningún valor prohibido, pudiendo simplificarse:

$$\sum_{i=1}^n \left[(\tau_i^* - \tau_i^* \cdot \tau_i^2 \cdot \omega_{max}^2) \cdot \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n [(\tau_k^2 \cdot \omega_{max}^2 + 1)^2] \right] = 0 \quad (9.42)$$

Particularizando este resultado al circuito de Voigt más simple posible, $R(RC)_1$, se obtiene:

$$\tau_1^* - \tau_1^* \cdot \tau_1^2 \cdot \omega_{max}^2 = 0 \quad (9.43)$$

Operando y simplificando se obtiene que:

$$\omega_{max}^2 = \frac{1}{\tau_1^2} \quad (9.44)$$

Puesto que $\omega_{max} \in \mathbb{R}^+$, la única solución de la ecuación anterior es:

$$\omega_{max} = \sqrt{\frac{1}{\tau_1^2}} = \frac{1}{\tau_1} \quad (9.45)$$

Se deduce que en el caso de un circuito $R(RC)_1$, el espectro tiene un único punto singular, y dicho punto singular se da para la frecuencia angular igual a la inversa del tiempo característico del único subcircuito RC del circuito. Este resultado puede generalizarse para el circuito $R(RC)_n$. Dicho circuito tendrá m puntos singulares:

$$\omega_{max_i} = \frac{1}{\tau_i} \quad i \in \{1; 2; \dots; m\} \quad (9.46)$$

Por lo tanto, el espectro de un circuito de Voigt tiene m puntos singulares, cada uno asociado a una frecuencia angular igual a la inversa del tiempo característico del subcircuito RC en cuestión. Notése que no se observan n semicírculos, puesto que los puntos singulares de los subcircuitos con tiempos característicos muy similares se dan prácticamente a la misma frecuencia angular. Esto provoca que los semicírculos asociados a dichos subcircuitos estén prácticamente solapados.

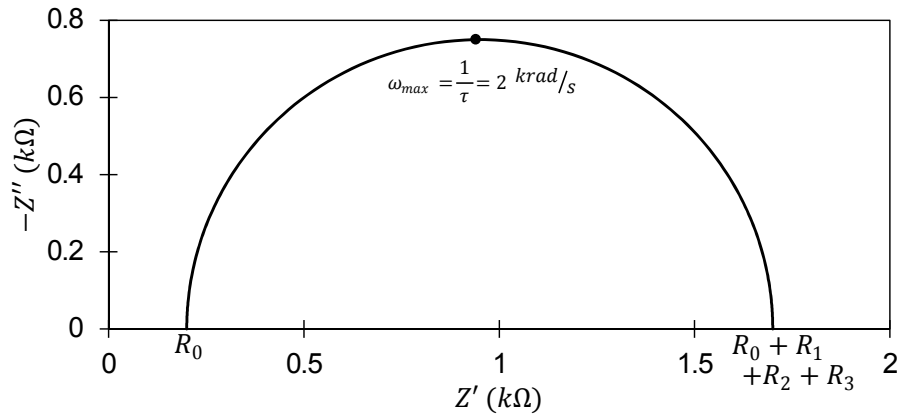
Resumiendo, el espectro de un circuito de Voigt de parámetros positivos se compone de m semicírculos, uno por cada grupo de subcircuitos con tiempos característicos similares.

Tabla 9.2: Parámetros de los circuitos $R(RC)_3$ de ejemplo

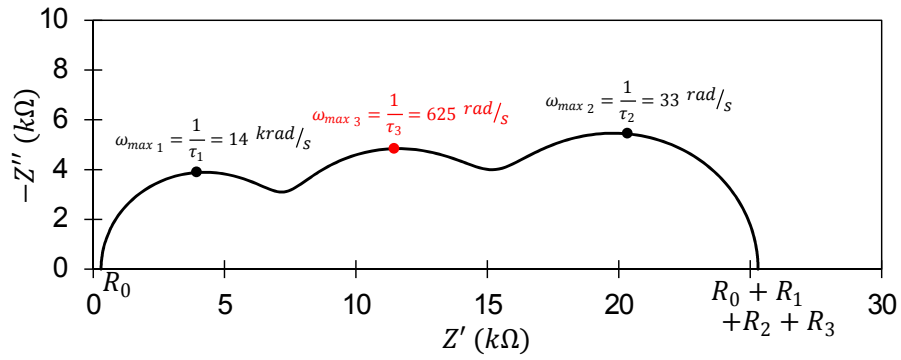
Parámetro	Circuito 1	Circuito 2
R_0 (Ω)	200	300
R_1 (Ω)	500	7000
C_1 (μF)	1.00	0.01
R_2 (Ω)	500	10000
C_2 (μF)	1.00	3.00
R_3 (Ω)	500	8000
C_3 (μF)	1.00	0.20

Cada semicírculo presenta un punto singular cuya frecuencia angular corresponde con la inversa del tiempo característico del grupo de subcircuitos asociado al semicírculo en cuestión. El espectro corta al eje real únicamente en un punto, el punto asociado a $\omega = 0$. El valor de la componente real de dicho punto de corte corresponde con la suma de todas las resistencias del circuito. Además, el espectro tiene un pseudo punto de corte con el eje real para altas frecuencias ($\omega \rightarrow +\infty$). La abscisa de dicho punto de corte es igual a la resistencia independiente. Para ilustrar todas estas características se consideran dos circuitos $R(RC)_3$, cuyos parámetros se recogen en la tabla 9.2. En el caso del circuito 1, los tres subcircuitos RC tienen una constante de tiempo igual a 0.5 ms; mientras que en el caso del circuito 2, los subcircuitos RC tienen constantes de tiempo iguales a 70 μs , 30 ms y 1.6 ms. Por lo tanto, en el circuito 1, hay un único grupo de subcircuitos con constantes de tiempo diferenciadas ($m = 1$); mientras que en el segundo circuito, cada uno de los tres subcircuitos tiene una constante de tiempo diferente ($m = 3$). La figura 9.2 muestra los diagramas de Nyquist de los espectros simulados de los circuitos 1 y 2. Dichos circuitos simulados fueron obtenidos gracias a un programa de simulación implementado en Labview[®].

En la figura 9.2, se observa como efectivamente cada espectro se compone de m semicírculos: el espectro del circuito 1 (figura 9.2a) se compone de un único semicírculo, que en realidad corresponde con 3 semicírculos perfectamente superpuestos; mientras que el espectro del circuito 3 (figura 9.2b) se compone de tres semicírculos. Comparando los valores de los parámetros, que aparecen en la tabla 9.2, con los valores de los puntos de corte de los espectros con los ejes reales, se comprueba que el punto de corte para altas frecuencias corresponde con la resistencia en serie; mientras que el punto de corte para bajas frecuencias corresponde con la suma de todas las resistencias del circuito. Además, se observa que la frecuencia angular del punto singular de cada semicírculo corresponde con la inversa de la constante de tiempo del subcircuito RC asociado a dicho semicírculo. De esta manera, los ejemplos muestran todas las características relevantes de los espectros de circuitos $R(RC)_n$ deducidas teóricamente en este apartado.



(a) Circuito 1



(b) Circuito 2

Figura 9.2: Diagramas de Nyquist de los espectro de los circuitos $R(RC)_3$ de ejemplo

Una vez analizadas en detalle las características de los circuito $R(RC)_n$, estas características se van a emplear para definir la inicialización de los parámetros de los ajustes al circuito de Voigt. Puesto que sólo se quiere determinar un orden de magnitud de los valores de los parámetros, ya que el ajuste ya determinará sus valores exactos, se decidió considerar el caso $m = 1$ para realizar la inicialización de los parámetros. De esta manera, a efectos de la inicialización de los parámetros, se consideró que todos los subcircuitos RC eran iguales.

En primer lugar, como se ha visto anteriormente, el punto de corte con el eje real para altas frecuencias corresponde con el valor de la resistencia individual. Evidentemente, experimentalmente no se puede alcanzar una frecuencia infinita. En este trabajo, se consideró que la parte real de la impedancia medida a la frecuencia máxima de la lista de frecuencias es un buen estimador del límite de la parte real de la impedancia a frecuencia infinita, y por lo tanto, de la resistencia independiente. Por este motivo, la inicialización de la resistencia independiente, R_0^{ini} , se realiza empleando la parte real de la impedancia medida a la frecuencia máxima de la lista de frecuencias, f_{max} :

$$R_0^{ini} = Z'_{exp}(f_{max}) \quad (9.47)$$

En segundo lugar, como se ha visto anteriormente, el punto de corte con el eje real para bajas frecuencias corresponde con la suma de todas las resistencias del circuito. Puesto que a efectos de inicialización se ha supuesto que los n subcircuitos RC son idénticos, se tiene que:

$$R_0 + n \cdot R_{RC} = Z'(0) \quad (9.48)$$

Al despejar el valor de la resistencia de los subcircuitos RC de la expresión anterior, se obtiene:

$$R_{RC} = \frac{Z'(0) - R_0}{n} \quad (9.49)$$

Al igual que ocurre con el punto de corte a altas frecuencias, el punto de corte a bajas frecuencias tampoco se puede obtener experimentalmente, puesto que para que los ensayos tengan una duración razonable se trabaja con una frecuencia mínima de la lista de frecuencias diferente de 0. Sin embargo, si se considera que la frecuencia mínima medida es lo suficientemente pequeña, se puede considerar que la parte real de la impedancia medida para la frecuencia más pequeña, f_{min} , es una buena estimación del punto de corte para bajas frecuencias:

$$Z'(0) \approx Z'_{exp}(f_{min}) \quad (9.50)$$

Empleando la aproximación anterior, y la inicialización de la resistencia individual descrita anteriormente, se puede obtener el valor de inicialización de las resistencias de los subcircuitos RC , que se inicializan todas al mismo valor:

$$R_{RC}^{ini} = \frac{Z'_{exp}(f_{min}) - R_0^{ini}}{n} \quad (9.51)$$

Finalmente, para obtener la inicialización de la capacitancia de los subcircuitos RC , se decidió emplear la característica del circuito de Voigt según la cual la frecuencia angular del punto singular de un semicírculo corresponde con la inversa de su tiempo característico, que viene dado por el producto de su resistencia y su capacitancia. Para la realización de la inicialización se ha supuesto que todos los subcircuitos RC son idénticos, y por lo tanto, que hay un único semicírculo. Sin embargo, la realidad es que el espectro experimental puede tener más semicírculos. Puesto que se decidió que no se inicializan los parámetros de cada semicírculo por separado, hay que seleccionar un semicírculo para la inicialización. En este caso, se decidió considerar el semicírculo que presenta el mínimo absoluto de la parte imaginaria de la impedancia. La frecuencia angular del punto singular del espectro experimental correspondiente al mínimo absoluto de la parte imaginaria se denota por $\omega_{max_{exp}}$. Dicho parámetro se puede emplear para obtener una inicialización de la capacitancia de los subcircuitos RC :

$$C_{RC}^{ini} = \frac{1}{\omega_{max_{exp}} \cdot R_{RC}^{ini}} = \frac{n}{\omega_{max_{exp}} \cdot [Z'_{exp}(f_{min}) - R_0^{ini}]} \quad (9.52)$$

En resumen, el vector de inicialización considerado para los ajustes al circuito de Voigt corresponde con:

$$\vec{d}_{R(RC)_n}^{ini} = \begin{pmatrix} Z'_{exp}(f_{max}) \\ \frac{Z'_{exp}(f_{min}) - Z'_{exp}(f_{max})}{n} \\ \frac{n}{\omega_{max_{exp}} \cdot [Z'_{exp}(f_{min}) - Z'_{exp}(f_{max})]} \\ \vdots \\ \frac{Z'_{exp}(f_{min}) - Z'_{exp}(f_{max})}{n} \\ \frac{n}{\omega_{max_{exp}} \cdot [Z'_{exp}(f_{min}) - Z'_{exp}(f_{max})]} \end{pmatrix} \quad (9.53)$$

Nótese que los n subcircuitos RC se inicializan con los mismos valores de resistencia y capacitancia. Evidentemente, en la realidad los valores de cada subcircuito serán diferentes. Pero esta inicialización sólo pretende obtener un buen punto de partida para realizar el ajuste, que determinará con exactitud los valores de los parámetros del modelo. Por ello no importa que se supongan todos los subcircuitos idénticos; posteriormente, durante el ajuste, el algoritmo obtendrá los parámetros exactos del modelo.

9.3.1.4 Selección del número de subcircuitos

Hasta ahora se ha considerado un circuito de Voigt genérico, sin precisar el valor del número de subcircuitos RC , n . En este apartado, se va a describir el método empleado para la selección de dicho número. Boukamp estableció que el número de subcircuitos podía tomar valores desde 1 hasta el número de puntos experimentales disponibles [23]: $n \in \{1; 2; \dots; N_p\}$. El modelo de ajuste considerado en este trabajo tiene $2n + 1$ parámetros. Se deduce que para algunos valores del intervalo de n anteriormente mencionado, el número de parámetros excede al número de puntos experimentales. Dicha situación presenta un gran riesgo de sobreajuste del problema de ajuste, que se traduciría por la obtención de unos parámetros con una incertidumbre muy elevada. Además, por el método empleado en este trabajo para cuantificar la incertidumbre de los parámetros de ajuste, descrito en el apartado 7.7.2.4, un número de grados de libertad negativo (i.e. más parámetros que puntos experimentales) se traduce en la obtención de desviaciones típicas de los parámetros complejas, que no tienen sentido alguno. Por este motivo, en este trabajo se consideró un rango para el número de subcircuitos inferior al propuesto por Boukamp. La condición que se consideró en este trabajo, es que el número de grados de libertad debe ser estrictamente positivo:

$$n_{gl} = N_p - (2n + 1) > 0 \quad (9.54)$$

De la resolución de la inecuación anterior, se dedujo el intervalo de n que garantiza que el problema de ajuste no esté sobredefinido es:

$$n \in \left\{ \mathbb{N} \mid n < \frac{N_p - 1}{2} \right\} \quad (9.55)$$

Una vez determinado el rango de posibles valores de n , el siguiente paso es determinar el número de subcircuitos óptimo dentro del rango anterior. Puesto que el circuito de ajuste no tiene ningún sentido físico, la elección del número de subcircuitos debe realizarse en base a otros factores. Los dos parámetros principalmente afectados por el número de subcircuitos, n , son la bondad del ajuste y la incertidumbre de los parámetros del ajuste.

En primer lugar, al aumentar el número de subcircuitos RC , la bondad del ajuste aumenta. Teóricamente, con infinitos subcircuitos RC se puede modelar a la perfección cualquier espectro experimental. Por lo tanto, se tiene:

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} R^2 = 1 \quad (9.56)$$

Si sólo se tuviera en cuenta esta tendencia con n , parecería adecuado seleccionar el número máximo de subcircuitos posible, $n = 0.5(N_p - 1)$, puesto que sería el circuito de Voigt que mejor ajuste conseguiría sin sobredefinir el problema. Sin embargo, un aumento del número de subcircuitos se traduce también en un aumento de la incertidumbre de los parámetros ajustados. Dicho aumento puede provocar que los errores en los parámetros ajustados sean tan elevados que el ajuste no tenga ningún valor para su posterior uso en el algoritmo de propagación de errores, que se describirá en el apartado 9.3.2. Por este motivo, la selección de n debe hacerse en base a un compromiso entre el aumento de la bondad del ajuste, y el control de la incertidumbre en los parámetros ajustados. El n óptimo corresponde con el valor de n para el que la ganancia en bondad de ajuste para un subcircuito adicional es mucho menor que el aumento de la incertidumbre en los parámetros ajustados.

Para observar estas tendencias, se realizó el ajuste al circuito de Voigt de un espectro experimental dado, para diferentes valores del número de subcircuitos RC , n . Por una parte, la evolución con n del coeficiente de determinación (i.e. bondad del ajuste) viene dada por la figura 9.3. Por otra parte, la evolución con n del error estándar del parámetro R_0 (i.e. incertidumbre de dicho parámetro) se puede observar en la figura 9.4. Y finalmente, la figura 9.5 muestra la evolución con n del error estándar medio de los parámetros de resistencias y capacitancias asociados a los subcircuitos RC .

Por un lado, en la figura 9.3, se puede observar como tanto el coeficiente de determinación total (i.e. considerando la impedancia compleja), como los coeficientes de determinación considerando únicamente la parte real o la parte imaginaria, muestran la misma tendencia al aumentar n . Inicialmente, R^2 aumenta fuertemente con el número de subcircuitos RC ; para posteriormente, tender asintóticamente hacia 100 % (i.e. ajuste perfecto). Se deduce que inicialmente la consideración de un subcircuito suplementario mejora significativamente el ajuste; pero después de un cierto número de subcircuitos, aumentos adicionales del número de subcircuitos no mejoran significativamente el ajuste. En el ejemplo presentado, la bondad del ajuste no mejora significativamente por la adición de un subcircuito adicional a partir de $n = 5$. El coeficiente de determinación del ajuste del circuito de Voigt con $n = 5$ al espectro ejemplo es de 99.99 %. De este valor se puede deducir que ya con 5 subcircuitos, el circuito de Voigt es capaz de ajustar casi perfectamente el espectro ejemplo.

Por otro lado, en la figura 9.4 se observa que el error estándar del parámetro R_0 , σ_{R_0} , varía inicialmente con n hasta estabilizarse para $n = 4$. A partir de dicho número de subcircuitos RC , la incertidumbre del parámetro R_0 se mantiene aproximadamente constante

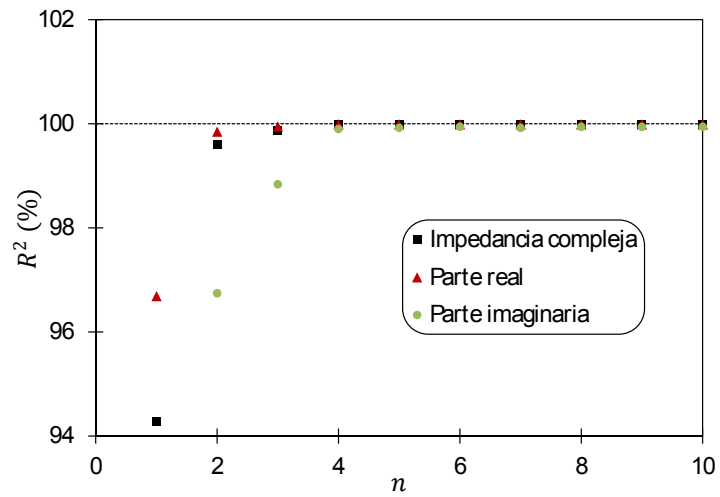


Figura 9.3: Evolución del coeficiente de determinación con el número de subcircuitos RC

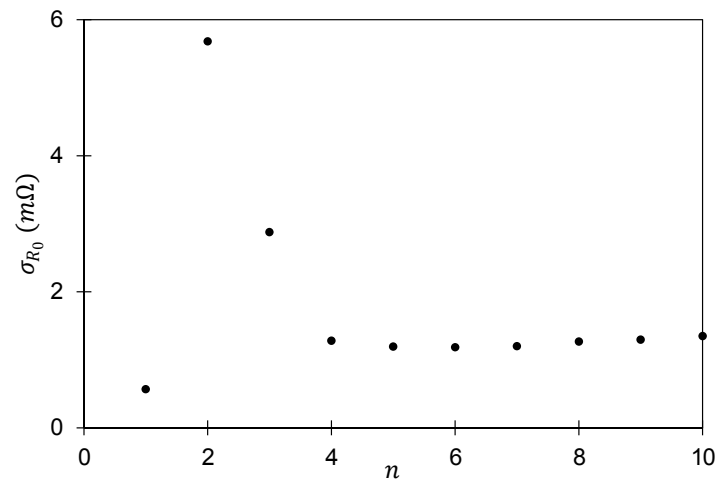
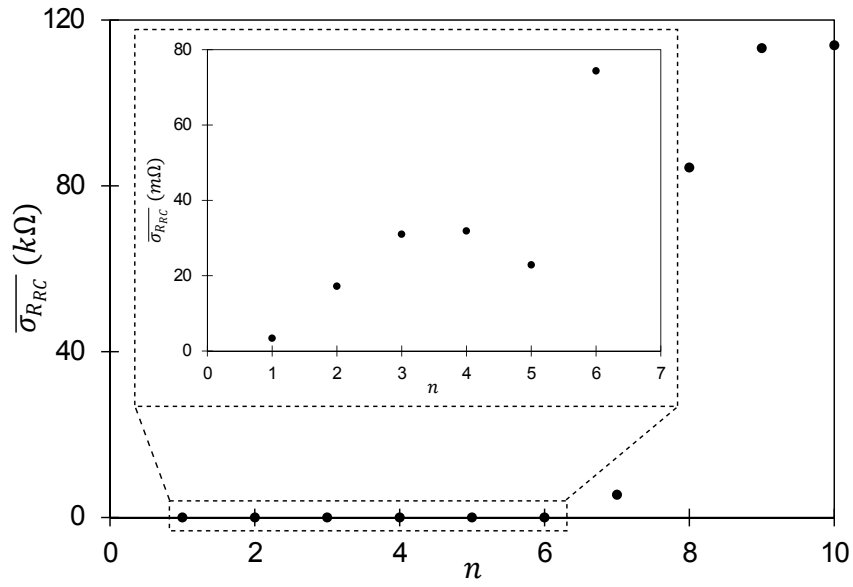
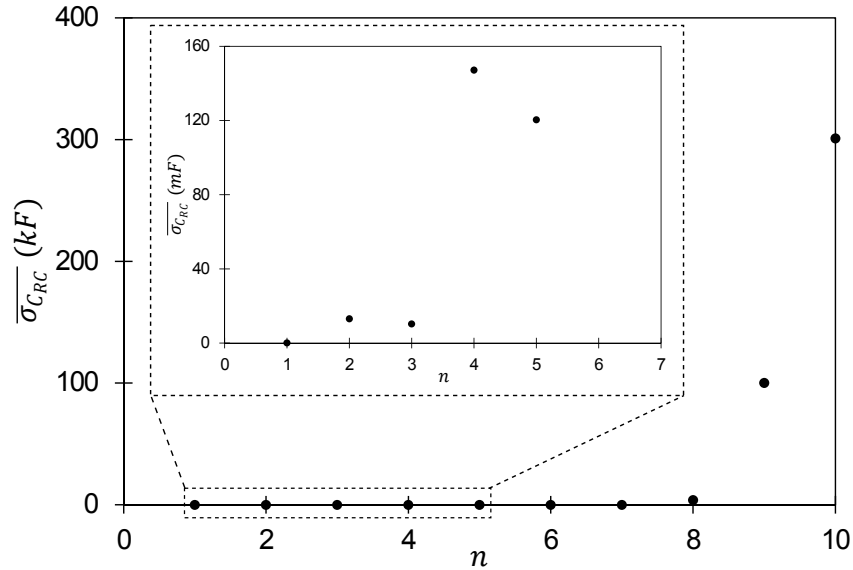


Figura 9.4: Evolución del error estándar del parámetro R_0 con el número de subcircuitos RC



(a) Resistencias



(b) Capacitancias

Figura 9.5: Evolución del error estándar medio de los parámetros RC con el número de subcircuitos RC

con el número de subcircuitos RC . Finalmente, en la figura 9.5 se puede observar como los errores estándar medios de los parámetros de los subcircuitos RC aumentan con el número de subcircuitos: inicialmente de manera controlada; y posteriormente, de forma significativamente más rápida. En la figura 9.5a, se observa como la media de los errores estándar de los parámetros R_{RC} se mantiene en el mismo orden de magnitud, hasta $n = 7$ donde dicho valor se dispara y cambia de orden de magnitud. En la figura 9.5b, se observa la misma tendencia con la media de los errores estándar de los parámetros C_{RC} , sólo que en este caso se observan dos saltos bruscos (i.e. cambios de orden de magnitud), uno para $n = 5$ y otro para $n = 8$. Por lo tanto, en el ejemplo considerado, para $n = 5$ la introducción de un subcircuito adicional no mejora significativamente la bondad del ajuste, puesto que el circuito de Voigt con $n = 5$ ajusta casi perfectamente al espectro ejemplo; pero sí que incrementa drásticamente la incertidumbre de los parámetros ajustados. Esto demuestra que, en el caso del ejemplo considerado, el modelo sobreajusta el espectro a partir de $n = 5$.

Resumiendo, las figuras 9.3, 9.4 y 9.5 muestran las tendencias predichas teóricamente. Por una parte, la bondad del ajuste aumenta rápidamente con n ; hasta que a partir de un cierto valor n , la mejora de la bondad del ajuste con el número de subcircuitos deja de ser apreciable. Por otra parte, la incertidumbre de los parámetros del modelo se mantiene aproximadamente constante hasta alcanzar un número de subcircuitos, a partir del cual los errores estándar de los parámetros ajustados se disparan. El número óptimo de subcircuitos corresponde con el número n a partir del cual la mejora del coeficiente de bondad es despreciable frente al aumento de la incertidumbre de los parámetros ajustados. En el caso del espectro ejemplo, presentado en este apartado, el número óptimo de subcircuitos es $n = 5$. Este estudio se debe realizar para cada espectro experimental que se quiera analizar mediante el método KKT-Montecarlo, para obtener el n óptimo para dicho espectro. En los espectros estudiados en esta Tesis, el número de subcircuitos óptimo varía entre $n = 4$ y $n = 10$.

9.3.2 Algoritmo de Montecarlo

9.3.2.1 Introducción

En los apartados anteriores se ha construido un método de ajuste del espectro experimental a validar a un circuito que cumple las relaciones de Kramers-Kronig. Sin embargo, el ajuste por sí sólo no es un método cuantitativo: no permite distinguir qué puntos no cumplen las relaciones KK y cuáles sí las cumplen. Es posible construir un método cuantitativo fusionando el método de ajuste a un circuito equivalente con un método de propagación de los errores de los parámetros de ajuste del modelo, mediante un algoritmo de Montecarlo [14]. El algoritmo de Montecarlo es capaz de propagar los errores de los parámetros ajustados a través del modelo, para obtener de esta manera una zona de consistencia con un grado de confianza determinado. Todos los puntos experimentales que se encuentren

dentro de la zona de consistencia pueden considerarse como consistentes con las expresiones de Kramers-Kronig, con el grado de confianza empleado para construir la zona de consistencia; mientras que aquellos puntos que se encuentren fuera de la zona de confianza se pueden considerar como inconsistentes con las relaciones de Kramers-Kronig, con dicho grado de confianza.

El método de Montecarlo es un método estocástico (i.e. no determinista) que consiste en simular el comportamiento aleatorio de un sistema real gracias a la generación de números pseudo-aleatorios mediante una computadora. El desarrollo de este método se adjudica a Stanislaw Ulam y John von Neumann, dos de los integrantes del proyecto Manhattan para la construcción de la bomba atómica [28]. Nació por la necesidad de resolver el problema de la difusión neutrónica, que viene definido por una serie de ecuaciones integro-diferenciales asociadas a la dispersión y absorción de neutrones, y a la generación de dichos neutrones durante la fisión. Estas ecuaciones resultan prácticamente imposibles de resolver de manera determinista. En 1946, Ulam tuvo la idea germen durante una partida de solitario: observó que era más fácil obtener una idea del resultado global del juego realizando múltiples partidas y contabilizando las frecuencias de los resultados, que computando todas las combinaciones posibles de manera formal [28].

Desde su desarrollo hasta la actualidad, el método ha sido aplicado en una infinidad de campos, tanto como alternativa al uso de modelos matemáticos exactos, y generalmente difíciles de resolver (o con un alto coste computacional); como para resolver problemas cuya solución determinista no existe, o no es accesible con los medios de los que se dispone en la actualidad [28]. Algunos de los campos de aplicación son la criptografía, la física nuclear y de partículas, la ecología, el estudio del tráfico y otros problemas de organización. Uno de los campos en el que el uso de algoritmo de Montecarlo se está estandarizando en la actualidad es el de la determinación de incertidumbres por propagación de errores experimentales [29]. Éste es el tipo de aplicación que se quiere emplear en el presente trabajo.

La base del método de Montecarlo es considerar los parámetros de entrada como variables aleatorias con una función de distribución de probabilidad conocida. Mediante un generador de números pseudo-aleatorios se consigue obtener un valor de cada uno de los parámetros de entrada, consistente con la distribución de probabilidad que rige cada uno de los parámetros. Empleando los diferentes parámetros aleatorios generados, se obtiene la salida del modelo para esa iteración de la simulación. Repitiendo este proceso un número muy elevado de veces se consigue obtener una muestra de las posibles salidas del modelo. Si el número de iteraciones es suficientemente elevado, los estimadores muestrales (media y desviación típica muestrales) serán buenos aproximadores de las variables poblacionales (media y desviación típica de la salida del modelo). Por lo tanto, se puede obtener información de la distribución de probabilidad de la variable de salida del modelo realizando un gran número de iteraciones. Cada una de dichas iteraciones consiste en generar valores aleatorios de las variables de entrada según sus distribuciones de probabilidad, y combinando los valores generados según el modelo.



John von Neumann (1903-1957)

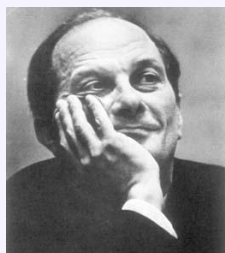


Matemático húngaro nacido en 1903, en Budapest que pertenecía en aquella época al imperio austrohúngaro. Fue el mayor de los tres hijos de una familia judía no practicante. Desde una edad muy temprana ya demostró grandes aptitudes para las matemáticas. Así por ejemplo, con tan sólo 6 años era capaz de dividir números de 8 dígitos de cabeza. En 1911, ingresó en un Gymnasium luterano; y en 1913, su padre compró un título nobiliario, y la familia adquirió la marca de la nobleza austriaca “von”. Con el objetivo de convertirse en ingeniero químico, von Neumann asistió a un curso de química de dos años en la Universidad de Berlín. Tras el cual, en 1923, ingresó en el ETH Zurich para proseguir con sus estudios de química. Simultáneamente, von Neumann ingresó en el programa de doctorado en matemáticas de la Universidad Pázmány Péter de Budapest. A los 23 años, obtuvo el título de doctor por su tesis, en la que desarrolló una axiomatización de la teoría de conjuntos de Cantor. Ese mismo año se graduó en la ETH Zurich; tras lo cual, obtuvo una beca de la Fundación Rockefeller para estudiar matemáticas en la Universidad de Göttingen, bajo la tutela de David Hilbert. En 1927, von Neumann se convirtió en privatdozent en la Universidad de Berlín. En 1930, fue invitado por la Universidad de Princeton para dar conferencias sobre física matemática. En Princeton, los fundadores del recién creado Institute for Advanced Study le ofrecieron una cátedra de matemáticas. De esta manera, en 1933, von Neumann se convirtió en uno de los miembros originales del prestigioso instituto, donde permaneció el resto de su vida. En 1937, von Neumann obtuvo la nacionalidad estadounidense. En 1943, von Neumann empezó a trabajar en el Proyecto Manhattan, donde desarrolló los modelos matemáticos de las lentes explosivas empleadas en armas nucleares de tipo implosivas. Fue entonces cuando se interesó en el uso de máquinas para realizar computaciones, contribuyendo extensamente a la construcción de las primeras computadoras modernas. En 1955, fue nombrado miembro del comité asesor general de la Comisión de Energía Atómica. En 1957, murió de cáncer.

Realizó contribuciones relevantes en casi todas las áreas de la matemática, por lo que muchos lo consideran como uno de los matemáticos más importantes de la historia moderna. Sus principales áreas de interés fueron la física cuántica, la teoría de juegos, la teoría de conjuntos, el análisis funcional y la ciencia de la computación. En total publicó aproximadamente 150 artículos en su vida: 60 en matemáticas puras, 20 en física, 60 en matemáticas aplicadas, y el resto en materias matemáticas especiales o no matemáticas. Uno de los mayores logros de von Neumann fue la formulación matemática rigurosa de la mecánica cuántica en términos de operadores lineales actuando sobre espacios de Hilbert. Además, demostró la imposibilidad de la existencia de variables ocultas, demostrando así que la mecánica cuántica era profundamente diferente a todas las demás teorías físicas.



Stanislaw Ulam (1909-1984)



Matemático polaco nacido en 1909, en la ciudad de Lemberg, la actual ciudad ucraniana de Lviv. En aquella época, Lemberg pertenecía al imperio austrohúngaro. En 1918, tras la I Guerra Mundial, la ciudad pasó a formar parte de la recién restaurada Polonia, adoptando de nuevo su nombre polaco, Lwów. La familia Ulam era una rica familia judía de banqueros, industriales y otros profesionales liberales. En particular, el padre de Ulam era un abogado acomodado. En 1919, Ulam ingresó en el Gymnasium Nr. VII de Lwów, de donde se graduó en 1927. Posteriormente, ingresó en el Instituto Politécnico de Lwów para estudiar matemáticas; obteniendo su Maestría en 1932, y su doctorado en 1933. De 1931 a 1935, se dedicó a viajar por Vilnius, Viena, Zurich, París y Cambridge. En 1935, John von Neumann, a quien Ulam había conocido en Varsovia, lo invitó al Institute for Advanced Study en Princeton, por unos meses. Obtuvo una beca en la Universidad de Harvard. Por lo que, de 1936 a 1939, pasó los años escolares en Harvard, y los veranos en Polonia. A finales del verano de 1939, los padres de Ulam lo mandaron a él y a su hermano menor a América. Sólo unos días más tarde, el ejercito alemán ocupó Polonia. Dos años más tarde, toda la familia de Ulam había sido víctima del Holocausto. En 1940, fue nombrado profesor asistente en la Universidad de Wisconsin-Madison; y en 1941, se nacionalizó Americano. En 1943, se unió al Proyecto Manhattan por invitación de von Neumann, donde trabajó realizando cálculos hidrodinámicos para predecir el comportamiento de las lentes explosivas de la bomba “Super” de Edward Teller y Enrico Fermi. Tras la Guerra, aceptó un puesto de profesor en la Universidad de Southern California; y en 1946, volvió a Los Álamos para trabajar en el programa de armas termonucleares. En 1965, obtuvo una cátedra de matemáticas en la Universidad de Colorado; y posteriormente, un puesto de profesor en la Universidad de Florida. Por este motivo, dividía su tiempo entre Colorado, Los Álamos y Florida. Finalmente, murió en 1984.

Ulam es conocido principalmente por el desarrollo del método de Montecarlo. Durante el proyecto Manhattan, Ulam sugirió este método para evaluar las ecuaciones integro-diferenciales que surgen en la teoría de las reacciones nucleares en cadena. Esta sugerencia inicial, llevó al desarrollo más sistemático del método por von Neumann. Otro campo en el que Ulam realizó contribuciones importantes es el del diseño de armas termonucleares. Primero demostró que el diseño de Teller no podía funcionar; y posteriormente, descubrió accidentalmente el diseño que hoy se conoce como diseño Teller-Ulam, y que es la base de todas las armas termonucleares actuales. También estudió el problema de la propulsión nuclear de cohetes, primero en el Proyecto Rover; y posteriormente, en el proyecto Orión. Su última gran contribución fue el estudio del problema de Fermi-Pasta-Ulam, que sentó las bases de la teoría del caos.

9.3.2.2 Algoritmo de Montecarlo

Del ajuste del espectro experimental al circuito de Voigt se obtiene el vector de parámetros ajustados, $\vec{a}_{R(RC)_n}$. Además, empleando el procedimiento presentado en el apartado 7.7.2.4, se obtiene el vector de incertidumbres de los parámetros ajustados, $\vec{\sigma}_{R(RC)_n}$. El primer paso del algoritmo de Montecarlo es generar un valor aleatorio para cada una de las variables de entrada. En este caso, se está realizando la propagación de los errores de los parámetros de ajuste a través del modelo, por lo que las variables de entrada corresponden con los parámetros de ajuste del modelo de Voigt. El primer elemento que debe determinarse es la naturaleza de la distribución de probabilidad que siguen las variables de entrada. En principio, la distribución de probabilidad seguida por los parámetros de ajuste del modelo de Voigt es desconocida. Sin embargo, en virtud del teorema central del límite se puede considerar, sin cometer un gran error, que los parámetros de ajuste del modelo se distribuyen según una distribución normal de probabilidad [14]. Suponer normalidad es una estrategia muy común en los casos en los que no se dispone de información sobre la distribución de probabilidad de las variables de entrada [30]. Por estos motivos, en este trabajo se consideró que cada uno de los parámetros de ajuste del modelo se distribuye según una distribución de probabilidad normal de media el valor obtenido para ese parámetro en el proceso de ajuste; y de desviación típica el error asociado a dicho parámetro. Esto se puede enunciar en forma vectorial:

$$\vec{X} \sim N(\vec{a}_{R(RC)_n}; \vec{\sigma}_{R(RC)_n}) \quad (9.57)$$

La ecuación anterior está en notación vectorial componente a componente: el elemento i -ésimo del vector \vec{X} se distribuye según una distribución normal de media igual al elemento i -ésimo del vector $\vec{a}_{R(RC)_n}$, y desviación típica igual al elemento i -ésimo del vector $\vec{\sigma}_{R(RC)_n}$. De esta manera se define un vector de variables aleatorias, \vec{X} , cuyos elementos tienen distribuciones de probabilidad diferentes. Mediante un generador de números pseudo-aleatorios se puede obtener un vector de valores aleatorios de los parámetros del modelo, consistentes con las distribuciones de probabilidad supuestas para cada uno de ellos.

Tras obtener el vector de valores aleatorios de parámetros del modelo, se puede introducir dicho vector en el modelo de Voigt. De esta manera se obtiene el espectro de impedancias correspondiente a los valores de los parámetros contenidos en el vector aleatorio generado. Este proceso se repite para un gran número de vectores de parámetros aleatorios diferentes, obteniéndose una gran colección de espectros de impedancias simulados con el modelo de Voigt. El espectro se simula para las frecuencias presentes en el espectro experimental que se está validando. Los outputs que se consideran son la parte real y la parte imaginaria de la impedancia, para cada una de las frecuencias simuladas. Por lo tanto, se tiene un total de $2N_f$ outputs. Tras realizar todas las iteraciones, se dispone del valor de cada uno de estos outputs (la parte real y la parte imaginaria para cada una de las frecuencias del espectro experimental) obtenido en cada una de las iteraciones. A con-



Teorema central del límite

El teorema central del límite, también conocido como teorema del límite central, es un teorema de teoría de probabilidad según el cual la suma de n variables aleatorias independientes e idénticamente distribuidas tiende a distribuirse según una distribución normal, incluso si las variables aleatorias originales no siguen dicha distribución de probabilidad. El teorema establece que la distribución normal aproxima mejor la distribución de la suma de variables aleatorias, cuanto mayor es el número de dichas variables. Este teorema es clave en teoría de probabilidad puesto que implica que los métodos probabilísticos y estadísticos que funcionan para distribuciones normales, pueden aplicarse a muchos problemas asociados a otros tipos de distribuciones. Por esta razón, este teorema se aplica extensamente en muchos campos relacionados con la probabilidad, como por ejemplo la inferencia estadística.

La primera versión de este teorema fue postulada por Abraham de Moivre, que en un artículo de 1733 empleó la distribución normal para aproximar la distribución del número de caras obtenidas en una gran cantidad de lanzamientos de una moneda perfectamente equilibrada. Este descubrimiento quedó relegado al olvido durante mucho tiempo, hasta que en 1812, Pierre-Simon de Laplace aproximó la distribución binomial mediante la distribución normal. Al igual que el descubrimiento de De Moivre, el hallazgo de Laplace recibió poca atención en su tiempo. No fue hasta principios del siglo XX que se reconoció la importancia de este resultado, cuando, en 1901, el matemático ruso Aleksandr Lyapunov lo definió en términos generales y demostró de forma rigurosa. El término actual de “central limit theorem” (en alemán, “zentraler Grenzwertsatz”) fue acuñado en 1920, por George Pólya, en el título de uno de sus artículos. Pólya se refirió al teorema como “central” por su importancia en teoría de probabilidad. Sin embargo, la Escuela Francesa de Probabilidad interpreta el término “central” en el sentido que describe el comportamiento del centro de la distribución, en oposición a sus colas.

Formalmente, el teorema establece que si $\{X_1; X_2; \dots; X_n\}$ es un conjunto de variables aleatorias, independientes e idénticamente distribuidas con media μ y varianza $\sigma^2 \in]0; +\infty[$, y definiendo $S_n = X_1 + \dots + X_n$, entonces:

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \mathbb{P} \left[\frac{S_n - n \cdot \mu}{\sigma \cdot \sqrt{n}} \leq z \right] = \Phi(z)$$

Donde $\Phi(z)$ denota la función de distribución de la distribución normal tipificada, $N(0; 1)$.

tinuación, se calculan los parámetros muestrales de cada uno de estos outputs. Por una parte, las medias muestrales asociadas a la frecuencia medida i -ésima, f_i , vienen dadas por:

$$\overline{Z'}(f_i) = \frac{1}{n_{\text{ite}}} \cdot \sum_{k=1}^{n_{\text{ite}}} Z'_{\text{sim}}(f_i)_k \quad (9.58)$$

$$\overline{Z''}(f_i) = \frac{1}{n_{\text{ite}}} \cdot \sum_{k=1}^{n_{\text{ite}}} Z''_{\text{sim}}(f_i)_k \quad (9.59)$$

Por otra parte, las desviaciones típicas muestrales asociadas a la frecuencia medida i -ésima vienen dadas por:

$$s_{Z'(f_i)} = \sqrt{\frac{1}{n_{\text{ite}} - 1} \cdot \sum_{k=1}^{n_{\text{ite}}} (Z'_{\text{sim}}(f_i)_k - \overline{Z'}(f_i))^2} \quad (9.60)$$

$$s_{Z''(f_i)} = \sqrt{\frac{1}{n_{\text{ite}} - 1} \cdot \sum_{k=1}^{n_{\text{ite}}} (Z''_{\text{sim}}(f_i)_k - \overline{Z''}(f_i))^2} \quad (9.61)$$

Donde $\overline{Z'}(f_i)$ y $\overline{Z''}(f_i)$ denotan respectivamente, la media muestral de la parte real y la de la parte imaginaria, para la frecuencia i -ésima. $s_{Z'(f_i)}$ y $s_{Z''(f_i)}$ representan respectivamente, la desviación típica muestral de la parte real y la de la parte imaginaria, para la frecuencia i -ésima. $Z'_{\text{sim}}(f_i)_k$ denota la parte real para la frecuencia i -ésima, obtenida a partir de la simulación del modelo de Voigt en la iteración k -ésima. Análogamente, $Z''_{\text{sim}}(f_i)_k$ denota la parte imaginaria para la frecuencia i -ésima, obtenida en dicha simulación. Finalmente, n_{ite} es el número total de iteraciones realizadas.

Por la ley de los grandes números, cuando el número de iteraciones tiende a infinito, los parámetros muestrales tienden a los parámetros poblacionales:

$$\lim_{n_{\text{ite}} \rightarrow +\infty} \overline{Z'}(f_i) = \mu_{Z'(f_i)} \quad (9.62)$$

$$\lim_{n_{\text{ite}} \rightarrow +\infty} \overline{Z''}(f_i) = \mu_{Z''(f_i)} \quad (9.63)$$

$$\lim_{n_{\text{ite}} \rightarrow +\infty} s_{Z'(f_i)} = \sigma_{Z'(f_i)} \quad (9.64)$$

$$\lim_{n_{\text{ite}} \rightarrow +\infty} s_{Z''(f_i)} = \sigma_{Z''(f_i)} \quad (9.65)$$

Donde $\mu_{Z'(f_i)}$ y $\mu_{Z''(f_i)}$ denotan respectivamente, la media poblacional de la parte real y la de la parte imaginaria, de la frecuencia i -ésima; y, $\sigma_{Z'(f_i)}$ y $\sigma_{Z''(f_i)}$ corresponden con las desviaciones típicas poblacionales de estas variables.

 Ley de los grandes números

La ley de los grandes números es una ley de teoría de probabilidad según la cual la media muestral de los resultados obtenidos en un gran número de ensayos aleatorios tiende hacia el valor esperado al aumentar el número de ensayos realizados. Esta ley engloba varias leyes que describen el comportamiento de una sucesión de variables aleatorias al aumentar el número de ensayos realizados. Las diferentes leyes prescriben condiciones suficientes para garantizar que el promedio muestral converge a la esperanza de las variables aleatorias involucradas. Las distintas formulaciones de la ley de los grandes números especifican de forma diferente dicha convergencia. De forma simple, se puede resumir que la ley de los grandes números explica por qué la media muestral tiende hacia la media poblacional cuando el tamaño de muestra crece. Esta ley justifica la interpretación intuitiva del valor esperado de una variable aleatoria como el promedio a largo plazo al hacer un muestreo repetitivo.

En el siglo XVI, Gerolamo Cardano enunció, sin demostrarlo, que la precisión de los estadísticos empíricos tiende a mejorar al aumentar el número de ensayos. Esta conjetura fue el germen de la ley de los grandes números. La primera demostración de una versión especial de dicha ley (para variables aleatorias binarias) fue propuesta por Jacob Bernoulli, en 1713. Inicialmente, se denominó a este teorema como “teorema de Bernoulli”, pero en 1837, Siméon Denis Poisson acuñó el término “ley de los grandes números”. Tras los trabajos de Bernoulli y Poisson, otros matemáticos contribuyeron al refinamiento de la ley. Entre ellos destacaron Chebyshev, Markov, Borel, Cantelli, Kolmogorov y Khinchin. De estos trabajos han surgido una gran cantidad de resultados, que se engloban bajo el nombre de ley de los grandes números. De todos ellos, dos destacan sobre el resto. Se conocen como la “ley débil” y la “ley fuerte”, en referencia a dos modos diferentes de convergencia de las medias muestrales al valor esperado.

Por una parte, la ley débil, también conocida como ley de Khinchin, establece que si X_1, X_2, X_3, \dots es una sucesión infinita de variables aleatorias independientes con misma esperanza, μ , y varianza, σ^2 , entonces el promedio $\bar{X}_n = (X_1 + \dots + X_n)/n$ converge en probabilidad a μ . Matemáticamente esto implica que para cualquier $\varepsilon \in \mathbb{R}^+$ se tiene que:

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \mathbb{P} [|\bar{X}_n - \mu| < \varepsilon] = 1$$

Por otra parte, la ley fuerte establece que si X_1, X_2, X_3, \dots es una sucesión infinita de variables aleatorias independientes e idénticamente distribuidas con misma esperanza, $\mu < +\infty$, entonces el promedio de las variables aleatorias converge a μ casi seguramente. Matemáticamente esto quiere decir que:

$$\mathbb{P} \left[\lim_{n \rightarrow +\infty} \bar{X}_n = \mu \right] = 1$$

Se deduce que, si el número de iteraciones es suficientemente elevado, los parámetros muestrales son buenos estimadores de los parámetros poblacionales. Por lo tanto, si se realiza un número de iteraciones suficientemente elevado, se pueden estimar los parámetros poblacionales a partir de los parámetros muestrales, que son los que se pueden calcular a partir del conjunto de datos simulados. Matemáticamente, se tiene:

$$\mu_{Z'(f_i)} \approx \bar{Z}'(f_i) \quad (9.66)$$

$$\mu_{Z''(f_i)} \approx \bar{Z}''(f_i) \quad (9.67)$$

$$\sigma_{Z'(f_i)} \approx s_{Z'(f_i)} \quad (9.68)$$

$$\sigma_{Z''(f_i)} \approx s_{Z''(f_i)} \quad (9.69)$$

Las variables output son combinaciones de las variables de entrada, que corresponden con variables aleatorias distribuidas normalmente. Por el teorema central del límite, las variables output también se distribuyen normalmente. En un trabajo previo, se aplicó el test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov al conjunto de datos simulados para cada uno de los outputs. El test demostró que no habían evidencias estadísticamente significativas para rechazar la hipótesis de normalidad para ninguno de los outputs. Estos resultados corroboran la conclusión extraída de la aplicación del teorema central del límite. Por este motivo, en el presente trabajo se supuso que las variables output se distribuían según las distribuciones de probabilidad siguientes:

$$Z'(f_i) \sim N(\mu_{Z'(f_i)}; \sigma_{Z'(f_i)}) \quad (9.70)$$

$$Z''(f_i) \sim N(\mu_{Z''(f_i)}; \sigma_{Z''(f_i)}) \quad (9.71)$$

Debe notarse que las distribuciones de probabilidad anteriores están definidas en base a variables poblacionales. En el caso de que se realice un número de iteraciones suficientemente elevado, se pueden estimar los parámetros poblacionales a partir de los muestrales, y de esta manera, obtener la distribución de probabilidad de los outputs, las partes real e imaginaria de la impedancia para cada una de las frecuencias consideradas. Una vez conocida la distribución de probabilidad de las variables output, se puede construir un intervalo de confianza para cada una de estas variables. Por las propiedades de la distribución normal, se pueden construir intervalos de confianza para las diferentes variables output:

$$Z'(f_i) \in [\mu_{Z'(f_i)} - k_N \cdot \sigma_{Z'(f_i)}; \mu_{Z'(f_i)} + k_N \cdot \sigma_{Z'(f_i)}] \quad \text{con un g.d.c. } f(k) \quad (9.72)$$

$$Z''(f_i) \in [\mu_{Z''(f_i)} - k_N \cdot \sigma_{Z''(f_i)}; \mu_{Z''(f_i)} + k_N \cdot \sigma_{Z''(f_i)}] \quad \text{con un g.d.c. } f(k) \quad (9.73)$$

Tabla 9.3: Factores de cobertura y grados de confianza

Grado de confianza (%)	k_N	$\mathbb{P}[\text{Error I}]$
68.26	1	0.3174
95.45	2	0.0455
99.73	3	0.0027

Donde k_N es un factor de cobertura, que determina el grado de confianza del intervalo de confianza construido. La tabla 9.3 recoge el valor del factor de cobertura para los grados de confianza típicos. También recoge la probabilidad de cometer un error de tipo I. En este caso, un error de tipo I corresponde con clasificar un punto consistente como punto inconsistente (i.e. falso negativo).

De esta manera, al emplear los parámetros muestrales para estimar los parámetros poblacionales, se puede obtener un intervalo de confianza de las partes real e imaginaria para cada una de las frecuencias. Dichos intervalos de confianza contendrán al punto experimental con un grado de confianza dado, determinado por la elección del factor de cobertura. En el caso de que el punto experimental se encuentre en el interior del intervalo de confianza correspondiente, se puede deducir que no existen evidencias estadísticas suficientes para considerar que el punto no es consistente con el modelo de Voigt. En dicho caso, se deduce que el punto es consistente con las relaciones Kramers-Kronig. Por el contrario, en el caso de que el punto experimental se encuentre fuera de la zona de confianza, se deduce que hay evidencias estadísticas suficientes (con el grado de confianza considerado) para considerar que el punto no es consistente con el modelo de Voigt, y que por lo tanto, no es consistente con las relaciones de Kramers-Kronig. De esta manera se consigue construir una zona de consistencia. Todos los puntos experimentales situados en el interior de dicha zona son consistentes con las relaciones de Kramers-Kronig, mientras que todos los que están fuera de ella son inconsistentes con dichas relaciones, con el grado de confianza empleado para construir la zona de consistencia. Como se quería, el método desarrollado es un método cuantitativo, puesto que permite discriminar los puntos individuales del espectro experimental en función de su consistencia con las relaciones de Kramers-Kronig.

9.3.2.3 Convergencia del método

Para que los parámetros muestrales sean buenos estimadores de los parámetros poblacionales es necesario que el tamaño de la muestra (i.e. el número de iteraciones) sea suficientemente elevado. Por esta razón, es muy importante realizar un estudio de convergencia del método, con el objetivo de estimar el orden de magnitud del número de iteraciones

requeridas para que la hipótesis de “tamaño de muestra suficientemente elevado” sea válida.

Considerando que $\bar{Z}'(f_i)$, $\bar{Z}''(f_i)$, $s_{Z'(f_i)}$ y $s_{Z''(f_i)}$ son sucesiones, donde el índice de la sucesión es el número de iteraciones, se puede aplicar la definición formal del límite de una sucesión a las expresiones 9.62 a 9.65, obteniendo:

$$\forall \varepsilon \in \mathbb{R}^+, \exists N_{\bar{Z}'(f_i)} \in \mathbb{R}^+ : \forall n_{\text{ite}} > N_{\bar{Z}'(f_i)}, |\bar{Z}'(f_i)_{n_{\text{ite}}} - \mu_{Z'(f_i)}| < \varepsilon \quad (9.74)$$

$$\forall \varepsilon \in \mathbb{R}^+, \exists N_{\bar{Z}''(f_i)} \in \mathbb{R}^+ : \forall n_{\text{ite}} > N_{\bar{Z}''(f_i)}, |\bar{Z}''(f_i)_{n_{\text{ite}}} - \mu_{Z''(f_i)}| < \varepsilon \quad (9.75)$$

$$\forall \varepsilon \in \mathbb{R}^+, \exists N_{s_{Z'(f_i)}} \in \mathbb{R}^+ : \forall n_{\text{ite}} > N_{s_{Z'(f_i)}}, |s_{Z'(f_i)}_{n_{\text{ite}}} - \sigma_{Z'(f_i)}| < \varepsilon \quad (9.76)$$

$$\forall \varepsilon \in \mathbb{R}^+, \exists N_{s_{Z''(f_i)}} \in \mathbb{R}^+ : \forall n_{\text{ite}} > N_{s_{Z''(f_i)}}, |s_{Z''(f_i)}_{n_{\text{ite}}} - \sigma_{Z''(f_i)}| < \varepsilon \quad (9.77)$$

De las expresiones anteriores se deduce que a partir de un valor de n_{ite} (diferente para cada uno de los outputs), la distancia entre el estimador muestral y el parámetro poblacional es inferior a un error ε . Puesto que el valor poblacional es único para cada output, dada una precisión (definida por ε), el valor muestral se estabiliza alrededor de un determinado valor, a partir de un número de iteraciones. Dicho valor corresponde con la aproximación del valor poblacional con la precisión establecida. Por estabilizarse alrededor de un valor se entiende variar alrededor de dicho valor con una amplitud inferior a ε . Evidentemente, si se quiere trabajar con mayor precisión (i.e. disminuir ε), se requieren más iteraciones para que el valor muestral se estabilice. Consecuentemente, una buena manera de determinar si el número de iteraciones es suficientemente elevado para que los parámetros muestrales sean buenos estimadores de los parámetros poblacionales es aumentar el número de iteraciones, y comprobar si los valores muestrales varían, dada una precisión. En caso de que varíen (i.e. variaciones mayores que la precisión seleccionada), se puede deducir que el número de iteraciones no es suficiente para que los valores muestrales sean buenos estimadores de los poblacionales, y por lo tanto, que la zona de consistencia no es válida. En cambio, si el aumento del número de iteraciones no provoca una variación de los valores muestrales (variaciones menores que la precisión seleccionada), se puede deducir que el número de iteraciones es suficientemente elevado para que los valores muestrales sean buenos estimadores de los valores poblacionales para la precisión seleccionada, y que por lo tanto, la zona de consistencia es válida para dicha precisión.

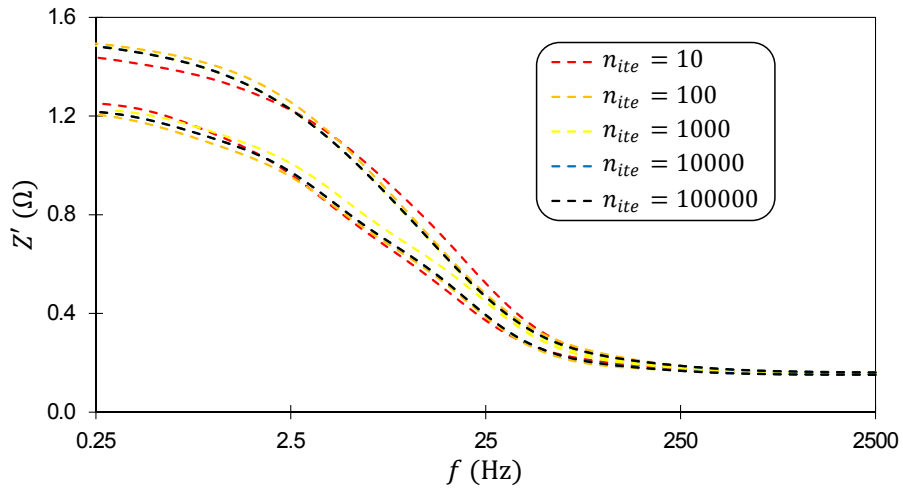
La figura 9.6 muestra las zonas de consistencia construidas para un espectro de ejemplo, para diferentes números de iteraciones. En dicha figura, se observa que las zonas de confianza obtenidas para 10000 y 100000 iteraciones coinciden, con el nivel de precisión establecido por la escala del gráfico. Esto implica que con 10000 iteraciones los valores muestrales ya estiman suficientemente bien los valores poblacionales, puesto que un número mayor de iteraciones no provoca un cambio apreciable (con la precisión con la que se está trabajando) en los resultados. Se deduce que en el ejemplo presentado, en caso

de trabajar con la precisión dada por la escala del gráfico, unas 10000 iteraciones serían suficientes para la convergencia del método.

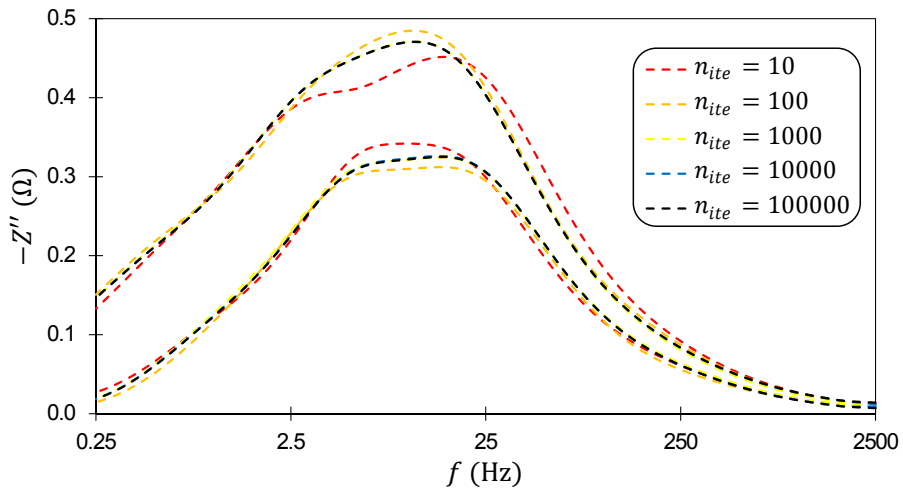
Un parámetro importante es la precisión con la que se quiere trabajar. En este trabajo, la selección de dicho parámetro se hizo en base al criterio de rechazo de los puntos, puesto que no tiene sentido obtener las zonas de consistencia con una alta precisión si después el criterio de rechazo va a ser más laxo. Puesto que el rechazo de puntos se realiza superponiendo las zonas de consistencia sobre los espectros experimentales, una precisión adecuada es la mínima variación apreciable sobre un gráfico representado a una escala que permita visualizar la totalidad del espectro experimental.

Evidentemente, el valor de 10000 iteraciones para alcanzar una buena estimación es adecuado para el espectro ejemplo; pero no hay razón alguna para poder asegurar que será suficiente para otros espectros. Este resultado es un resultado orientativo para saber en qué orden de magnitud se debe trabajar. Sin embargo, para poder validar las zonas de consistencia obtenidas para otros espectros, se debe disponer de unos indicadores de convergencia, que cuantifiquen la convergencia de los diferentes parámetros muestrales. Una manera rápida de seguir la convergencia de los indicadores muestrales, es seguir la evolución de los propios indicadores muestrales tras cada nueva iteración del método de Montecarlo. El problema que se tiene en este caso, es que el número de indicadores de convergencia a tener en cuenta es muy grande: dos componentes (parte real y parte imaginaria) por cada frecuencia del espectro (un espectro típico se compone de unos 50 puntos); y hay dos valores muestrales por output (media y desviación típica). Esto equivaldría a seguir la evolución de unos 200 parámetros durante la ejecución del método; lo que lógicamente es inviable. Por esta razón, en este trabajo, se decidió seleccionar algunas frecuencias clave, y seguir la convergencia de los parámetros muestrales asociados a dichas frecuencias. Se consideró que si los estimadores convergen para las frecuencias clave, entonces se puede considerar que los estimadores convergen para todas las demás frecuencias.

En este trabajo se optó por trabajar con tres frecuencias clave, lo que se traduce en 12 gráficos de control de la convergencia: dos indicadores (media y desviación típica) por cada una de las dos componentes (real e imaginaria) de cada una de las tres frecuencias clave. La elección de las frecuencias clave debe realizarse de tal manera que haya una frecuencia clave en cada zona del espectro, para así poder validar que la convergencia se ha producido en todo el espectro. En este caso, se decidió seleccionar la frecuencia mínima, f_{min} , que controla la convergencia en la zona de bajas frecuencias; la frecuencia máxima, f_{max} , que controla la convergencia en la zona de altas frecuencias; y la frecuencia asociada al punto singular de parte imaginaria mínima, que controla la convergencia en la zona de frecuencias medias. Con estas tres frecuencias clave se puede monitorizar la convergencia del método en todo el rango de frecuencias. La figura 9.7 muestra los gráficos de control asociados a la frecuencia mínima. Durante la ejecución del algoritmo de Montecarlo, se emplean otros dos gráficos más, iguales al anterior, uno para la frecuencia máxima y otro para la frecuencia del punto singular. Dichos gráficos de control muestran la evolución de la media y la desviación típica de cada una de las dos componentes de la impedancia, para cada una de las 3 frecuencias clave, con las iteraciones sucesivas del



(a) Diagrama de la componente real



(b) Diagrama de la componente imaginaria

Figura 9.6: Zonas de consistencia obtenidas para diferentes números de iteraciones

algoritmo de Montecarlo. En el gráfico de control de ejemplo de la figura 9.7, se observa como en las primeras iteraciones todos los indicadores de convergencia presentan grandes variaciones; para posteriormente estabilizarse alrededor de un valor, que corresponde con la aproximación del valor poblacional de dicho indicador. Por lo tanto, para considerar que el método ha convergido satisfactoriamente se debe haber conseguido la convergencia de los 12 indicadores considerados: los 12 deben haber alcanzado la zona asintótica, anteriormente descrita. Estos gráficos de control se muestran en tiempo real durante la ejecución del algoritmo, para poder monitorizar la convergencia del método en tiempo real.

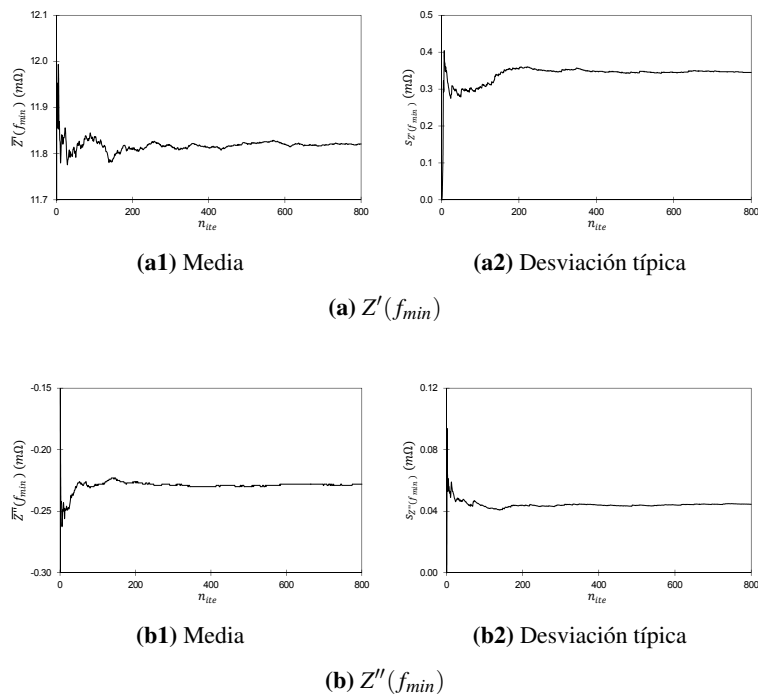


Figura 9.7: Gráficos de control de la convergencia para la frecuencia mínima

9.3.3 Resumen del método KKT-Montecarlo

El método implementado en este trabajo se divide en dos partes. En primer lugar, el espectro experimental a validar se ajusta al circuito de Voigt. Y en segundo lugar, los resultados del ajuste (el vector de parámetros ajustados y el vector de incertidumbres) se introducen en un algoritmo de propagación de errores basado en un algoritmo de Montecarlo. El método es capaz de construir una zona de aceptación para cada punto individual del espectro experimental, para un nivel de confianza dado. El criterio de decisión, considerado en este trabajo, está basado en la pertenencia de un determinado punto experimental a la zona de consistencia. Los puntos situados en el interior de la zona de confianza se consideran consistentes con las relaciones de Kramers-Kronig, con el nivel de confianza empleado para construir dicha zona. Se deduce que durante la medida de dichos puntos se cumplieron las tres hipótesis fundamentales; y por lo tanto, que dichos puntos pueden emplearse en el análisis del espectro. Por el contrario, los puntos experimentales situados en el exterior de la zona de consistencia se consideran como inconsistentes con las relaciones de Kramers-Kronig, con el nivel de confianza empleado para construir dicha zona. Se deduce que durante la medida de dichos puntos, al menos una de las tres hipótesis fundamentales no se cumplió; y por lo tanto, dichos puntos deben eliminarse del espectro antes de realizar su análisis.

La figura 9.8 muestra el esquema general del método KKT-Montecarlo desarrollado en el marco de la presente Tesis. Dicho método se desglosa en los pasos siguientes:

- Parte 1: Ajuste al circuito de Voigt.
 - Paso 1.1: Ajuste del espectro experimental a un circuito de Voigt, para diferentes números de subcircuitos RC .
 - Paso 1.2: Obtención del número de subcircuitos óptimo, buscando un equilibrio entre la mejora del coeficiente de bondad de ajuste y el aumento de la incertidumbre de los coeficientes ajustados.
 - Paso 1.3: Ajuste del espectro experimental a un circuito de Voigt, con el número óptimo de subcircuitos RC . De esta manera, se obtiene el vector de parámetros ajustados y el vector de incertidumbres.
- Parte 2: Propagación de los errores de los parámetros ajustados a través del modelo de Voigt, basada en un algoritmo de Montecarlo.
 - Paso 2.1: Generación, mediante un generador de números pseudo-aleatorios, de un vector de parámetros aleatorios distribuidos según una distribución normal con media igual al parámetro ajustado y desviación típica igual a la incertidumbre del parámetro. Dichos datos provienen de la parte 1 del método.

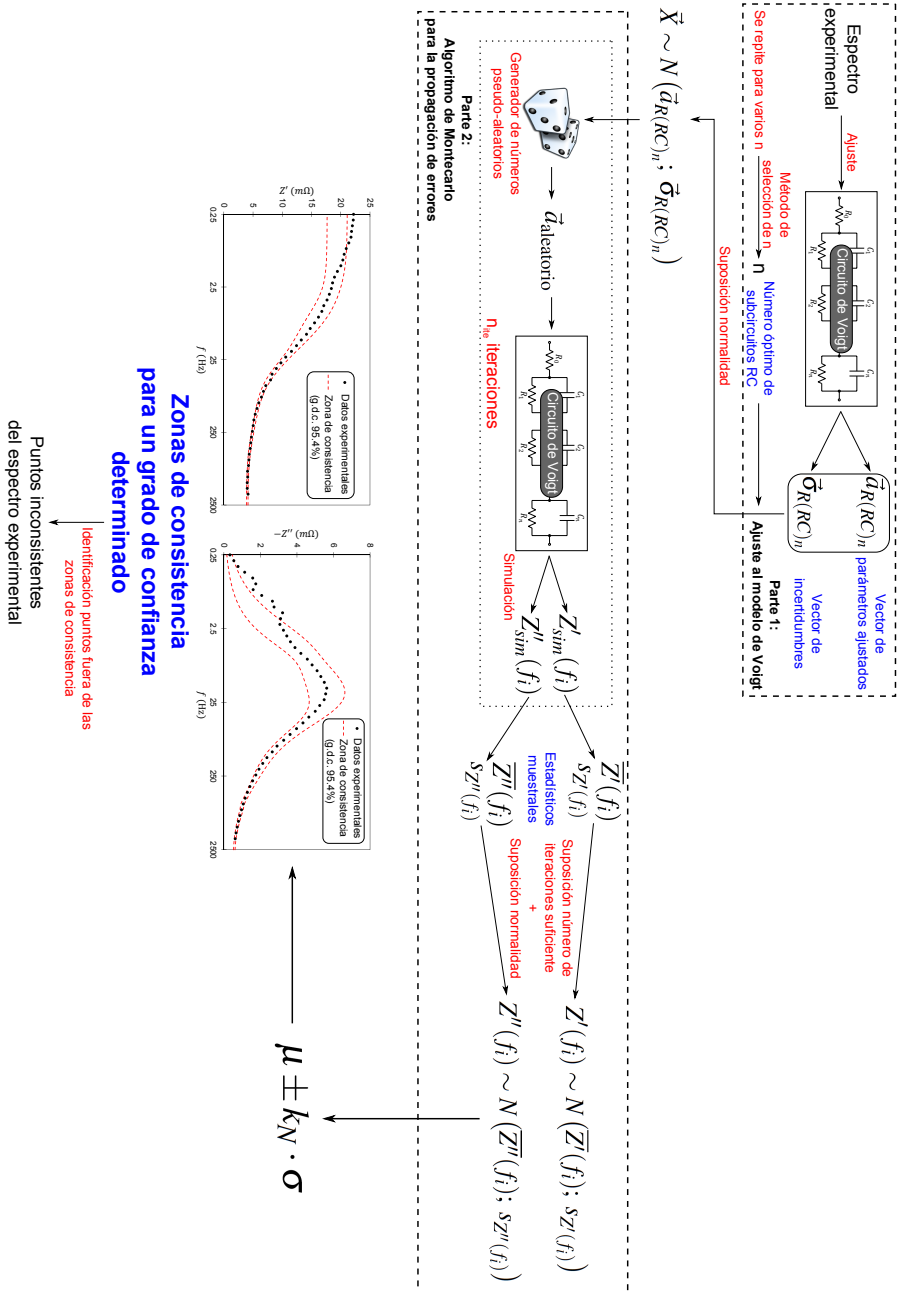


Figura 9.8: Esquema resumen del método KKT-Montecarlo desarrollado en este trabajo

- Paso 2.2: Simulación del modelo de Voigt, empleando como input el vector de parámetros aleatorios. De esta manera, se obtienen las partes real e imaginaria de la impedancia simulada.
 - Paso 2.3: Se repiten los pasos 2.1 y 2.2, n_{ite} veces. Tras cada iteración, se determina la media muestral y la desviación típica muestral de la parte real y de la parte imaginaria, para cada frecuencia medida.
 - Paso 2.4: Monitorización de la convergencia del método mediante 12 gráficos de control.
 - Paso 2.5: Construcción de las zonas de consistencia, para un grado de confianza dado.
- Parte 3: Empleo de las zonas de consistencia construidas para clasificar los puntos experimentales en puntos consistentes y puntos inconsistentes.

En el caso de que el número de puntos inconsistente sea pequeño, la eliminación de dichos puntos del espectro no supone una gran pérdida de información; por lo que, el análisis posterior puede realizarse de forma normal. Por el contrario, en el caso de que el número de puntos inconsistentes sea tan grande que su eliminación provoque la pérdida de gran parte del espectro, sí que hay que identificar a la violación de qué condición se debe la inconsistencia. Para realizar la discriminación se debe emplear el método FFT. Con dicho método se puede comprobar si se cumple la condición de linealidad o no. En caso de que el análisis FFT demuestre que no se cumple la condición de linealidad, hay que repetir la medida del espectro experimental empleando perturbaciones de menor amplitud. En cambio, si el análisis FFT demuestra que sí que se cumple la condición de linealidad, entonces se deduce que la condición violada corresponde con la condición de estabilidad. En dicho caso, se debe repetir la obtención del espectro empleando metodologías para reducir el tiempo de adquisición del espectro, y así minimizar el efecto de la no estabilidad del sistema; o emplear técnicas de corrección de inestabilidades temporales, como las descritas por Savova y Stoynov [31] o por el grupo del Schiller [32].

El método KKT-Montecarlo desarrollado en este trabajo es un híbrido entre el método de Voigt [23, 33], y el método del modelo de medida (measurement model method) desarrollado por el grupo de Orazem [14, 21, 34-41]. Por una parte, el método de Voigt corresponde con un test KK basado en la regresión al circuito de Voigt. Como todos los test KK basados en la regresión a circuitos equivalentes, el método de Voigt presenta dos inconvenientes principales: sólo permite realizar una validación global del espectro (todo el espectro se considera válido, o todo el espectro se considera no válido); y la definición del criterio de aceptación de la prueba (la definición de ajuste “bueno” y “malo”) no es trivial y depende del sistema estudiado. El método KKT-Montecarlo solventa ambos problemas. Por un lado, el método establece el criterio de aceptación de cada punto del espectro experimental empleando el algoritmo de Montecarlo. De esa manera, se evita tener que recurrir a una definición arbitraria del criterio de aceptación. Por otro lado, dado que este

método establece un criterio de aceptación diferente para cada punto individual, detectará puntos inconsistentes individualmente, en lugar de trabajar con el espectro como un todo. Por otra parte, el método de Orazem emplea un modelo generalizado que satisface las KKT. Este modelo permite distinguir entre los errores de sesgo y los errores estocásticos, obteniendo de esta manera la estructura de los errores de los datos experimentales. Dicha estructura de errores se introduce en un algoritmo de Montecarlo para obtener una zona de aceptación que permite discriminar entre puntos consistentes e inconsistentes. El método de Orazem no sólo es capaz de discriminar entre puntos consistentes e inconsistentes individualmente; sino que también es capaz de evaluar el nivel de ruido en la medida. El principal inconveniente de este método es que requiere replicar las medidas de los espectros EIS. El método KKT-Montecarlo no tiene este problema, pero en cambio no es capaz de evaluar el nivel de ruido en la medida. En este caso, esto no constituye un inconveniente grave puesto que el método KKT-Montecarlo se emplea en paralelo con el método FFT, que sí que es capaz de cuantificar el nivel de ruido en la medida.

9.3.4 Implementación práctica

El método KKT-Montecarlo puede ser fácilmente automatizado empleando cualquier lenguaje de programación. En este trabajo, se implementó totalmente en Labview[®]. El programa desarrollado en Labview toma directamente como input el archivo generado por NOVA[®] durante la medida EIS, y construye las zonas de consistencia.

La figura 9.9 muestra el tiempo de computación requerido para obtener la zona de consistencia de un espectro dado en un equipo portátil convencional (Intel[®] Pentium[®] Dual CPU T2370 a 1.73 GHz, 2 GB de RAM, con Windows[®] Vista[®] de 32 bits) para diferentes números de iteraciones. Se puede observar como existe una relación cuadrática entre el tiempo de cálculo requerido y el número de iteraciones realizadas. Además, en dicha figura se puede ver también como en un ordenador portátil típico sólo se necesitan 25 minutos para realizar 100000 iteraciones. Al tratarse de un tiempo aceptable, este algoritmo de validación puede ser fácilmente incorporado al proceso rutinario de análisis preliminar de los resultados EIS experimentales, sin aumentar significativamente el tiempo requerido para el análisis preliminar, y sin necesidad de replicar las medidas.

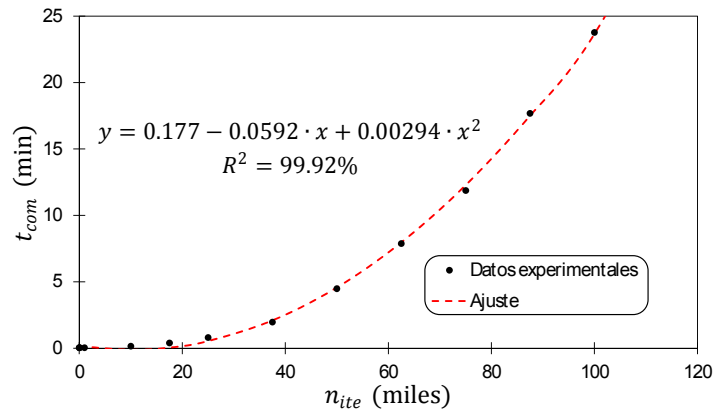


Figura 9.9: Tiempo de computación en función del número de iteraciones

9.4 Validación del método respecto a la linealidad

Una vez descrito el método KKT-Montecarlo, el siguiente paso es validarlo experimentalmente. En primer lugar, en este apartado, se va a proceder a validar el método respecto a la condición de linealidad: se va a comprobar si el método es capaz de identificar la violación de la condición de linealidad durante la medida de un espectro EIS.

9.4.1 Procedimiento experimental

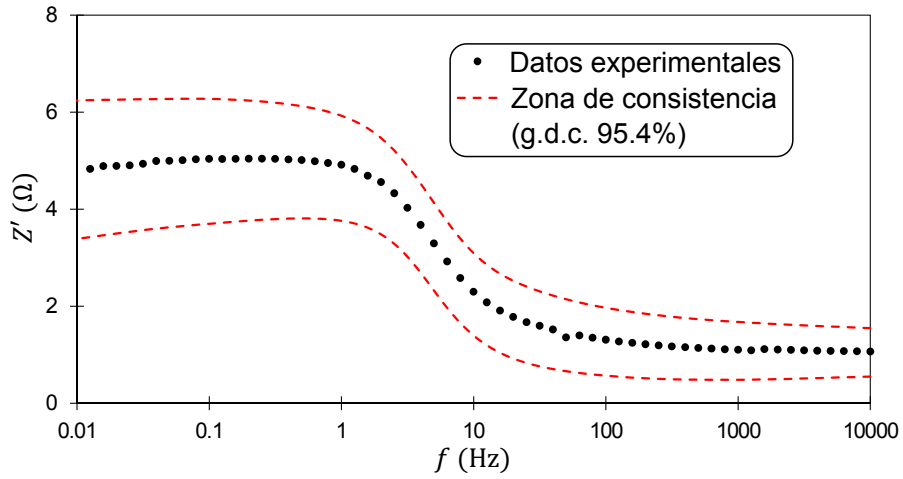
En el capítulo 8, se presentó la validación experimental del método FFT para la evaluación de la linealidad. En el apartado 8.5 de dicho capítulo, se describió con detalle el procedimiento experimental para obtener espectros en diferentes condiciones de no linealidad. En este caso, se decidió emplear los espectros que se utilizaron para validar el método FFT, para validar el método KKT-Montecarlo respecto a la condición de linealidad. Por lo tanto, la validación del método KKT-Montecarlo respecto a la linealidad consistió en la aplicación de dicho método a los espectros presentados en el apartado 8.6.1.

9.4.2 Resultados experimentales

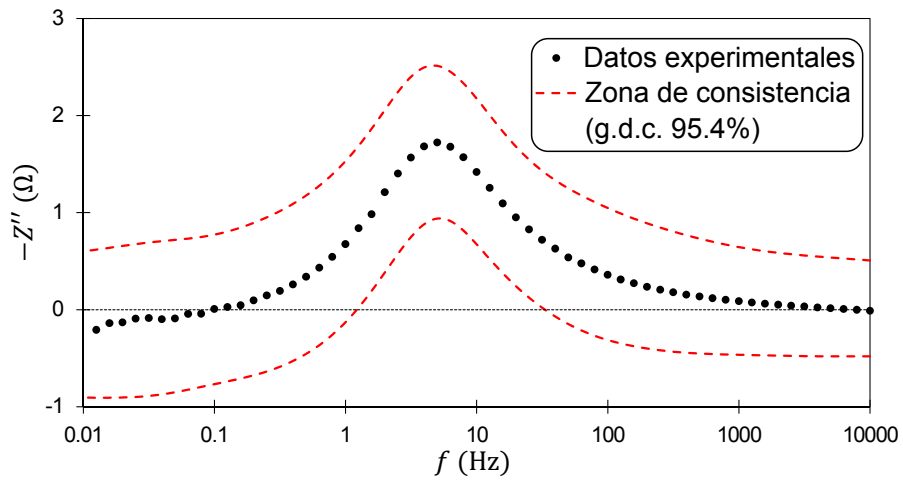
Las figuras 9.10 a 9.15 muestran los espectros experimentales de la serie galvanostática obtenidos para diferentes amplitudes de la perturbación, analizados en el apartado 8.6.1. Sobre dichos espectros se han superpuesto las zonas de confianza construidas para un grado de confianza del 95.4 %. Por simplicidad, puesto que los resultados para las amplitudes de 2 mA a 6 mA son muy similares, en este rango de amplitudes, sólo se presentan los resultados para 2 mA y 3 mA.

Se puede observar como el método KKT-Montecarlo no detecta ningún punto inconsistente para amplitudes de perturbación de 2 mA a 7 mA, aunque sí que se observa un estrechamiento de las zonas de confianza al aumentar la amplitud de la perturbación. Por el contrario, el método sí detecta puntos inconsistentes para amplitudes de perturbación de 8 mA, 9 mA y 10 mA. En los tres casos, los puntos inconsistentes identificados se encuentran en la región de bajas frecuencias. Como se explicó en el apartado 8.6.4, los efectos no lineales sólo aparecen para frecuencias inferiores a la frecuencia umbral del sistema. Esto es consistente con el hecho de que se detecten puntos inconsistentes únicamente en la zona de bajas frecuencias (i.e. por debajo de la frecuencia umbral). Se deduce que el método es capaz de detectar la distorsión producida a bajas frecuencias en el espectro por los efectos no lineales, para no linealidades severas (i.e. amplitudes de 8 mA a 10 mA). Por el contrario, el método KKT-Montecarlo no es capaz de detectar no linealidades ligeras (i.e. amplitudes de 3 mA a 7 mA). En el apartado 8.6.2, se observó que la no linealidad tenía un efecto apreciable sobre el espectro a partir de una amplitud de 3 mA. Por lo tanto, se deduce que el método KKT-Montecarlo tiene una sensibilidad a la no linealidad muy inferior a la del propio espectro; y por lo tanto, muy inferior a la del método FFT, que como se vio en el apartado 8.6.4, era capaz de detectar no linealidades que no afectaban apreciablemente al propio espectro. Urquidí-Macdonald y sus colaboradores ya observaron que las relaciones de Kramers-Kronig eran altamente insensibles a la no linealidad [11]. Más recientemente, se ha demostrado que las relaciones de Kramers-Kronig sólo son sensibles a las no linealidades si se mide la impedancia en un rango de frecuencias que incluya frecuencias superiores a la frecuencia umbral del sistema (i.e. zona de comportamiento lineal); e incluso entonces, la sensibilidad de las KKT a la no linealidad no es excesivamente alta [12]. En el apartado 8.6.4, se determinó que la frecuencia umbral del sistema del electrodo catódico del electrolizador alcalino era de alrededor de 5 Hz. Dicha frecuencia está incluida en el rango de frecuencias medidas (de 10 kHz a 5 mHz). Se deduce que el requisito propuesto por Hirschorn y Orazem se cumple en este caso; y por lo tanto, en este caso, las KKT son sensibles a las no linealidades, aunque su sensibilidad no es muy alta. Puesto que el método KKT-Montecarlo está basado en las relaciones de Kramers-Kronig, es lógico que sólo sea capaz de detectar no linealidades severas, y no linealidades ligeras. Esto es consistente con las observaciones extraídas de las figuras 9.10 a 9.15.

En la figura 9.13, se observa que en el caso de una amplitud de 8 mA, el método KKT-Montecarlo sólo detecta puntos inconsistentes en el diagrama de la componente imagi-

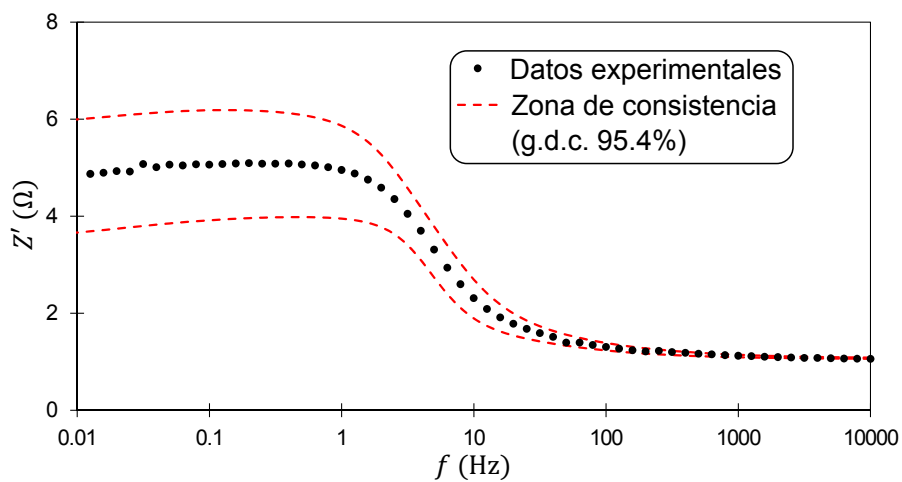


(a) Diagrama de la componente real

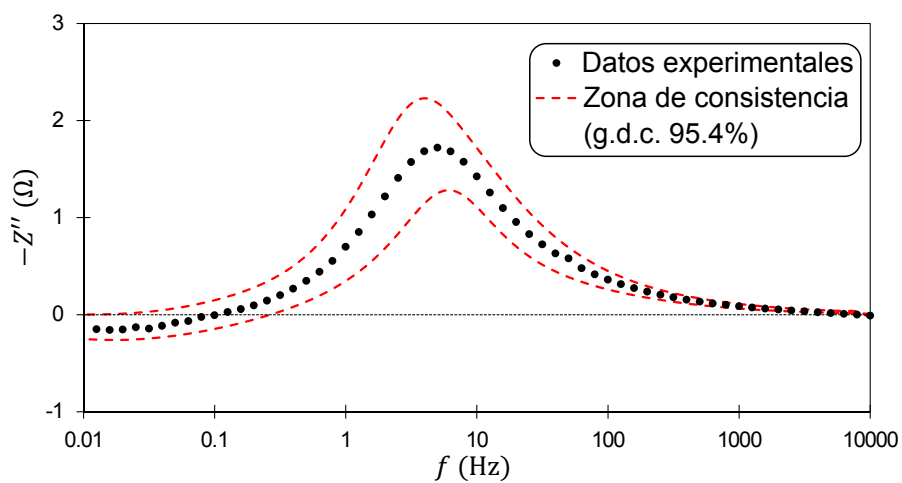


(b) Diagrama de la componente imaginaria

Figura 9.10: Zonas de consistencia del espectro obtenido con una amplitud de perturbación de 2 mA

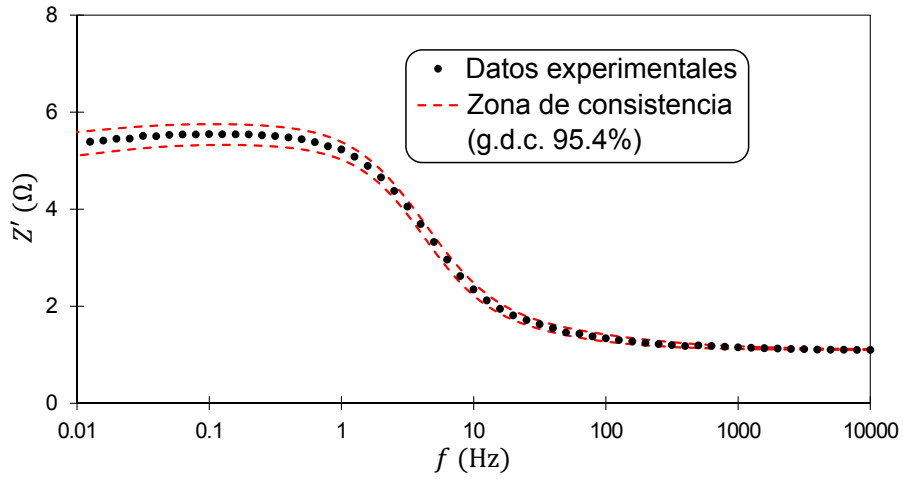


(a) Diagrama de la componente real

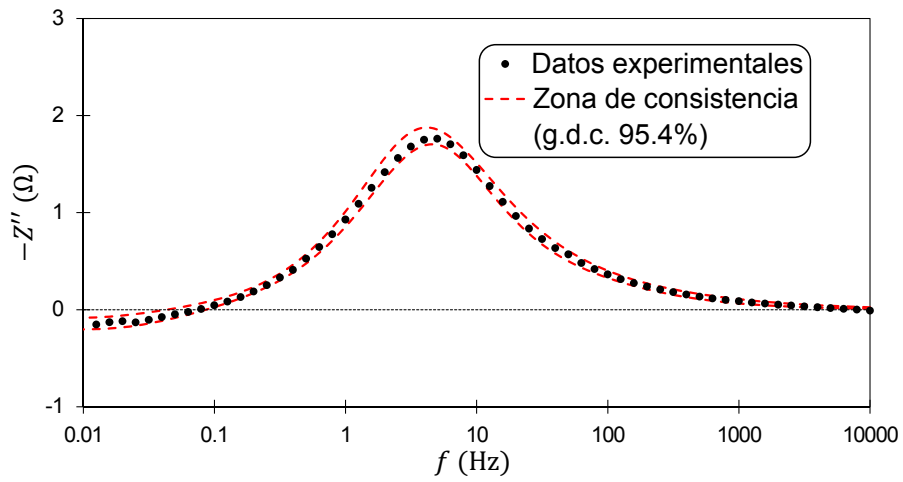


(b) Diagrama de la componente imaginaria

Figura 9.11: Zonas de consistencia del espectro obtenido con una amplitud de perturbación de 3 mA

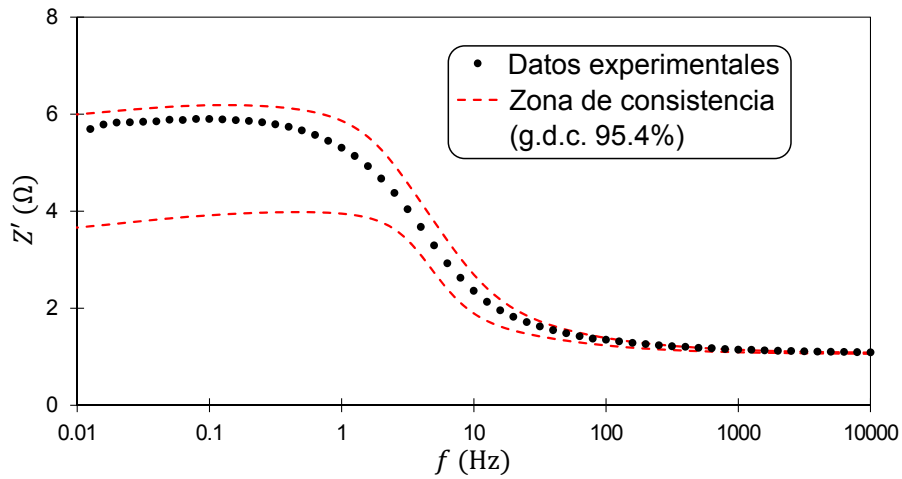


(a) Diagrama de la componente real

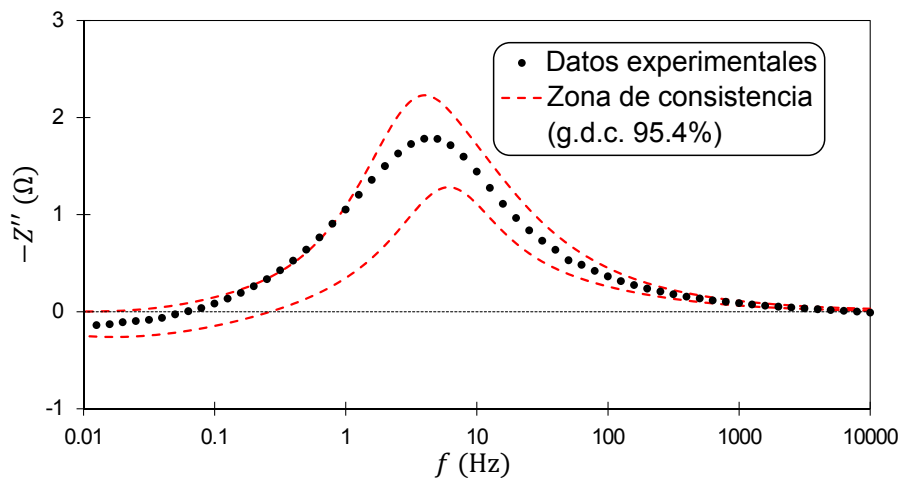


(b) Diagrama de la componente imaginaria

Figura 9.12: Zonas de consistencia del espectro obtenido con una amplitud de perturbación de 7 mA

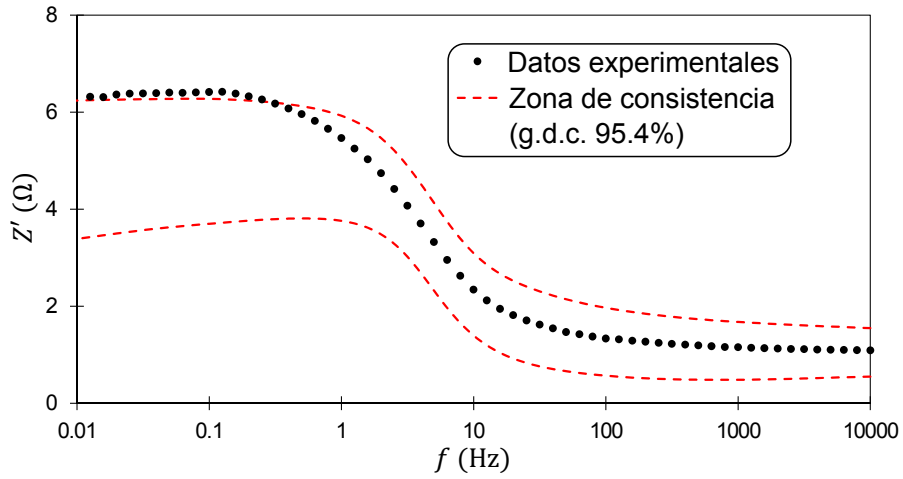


(a) Diagrama de la componente real

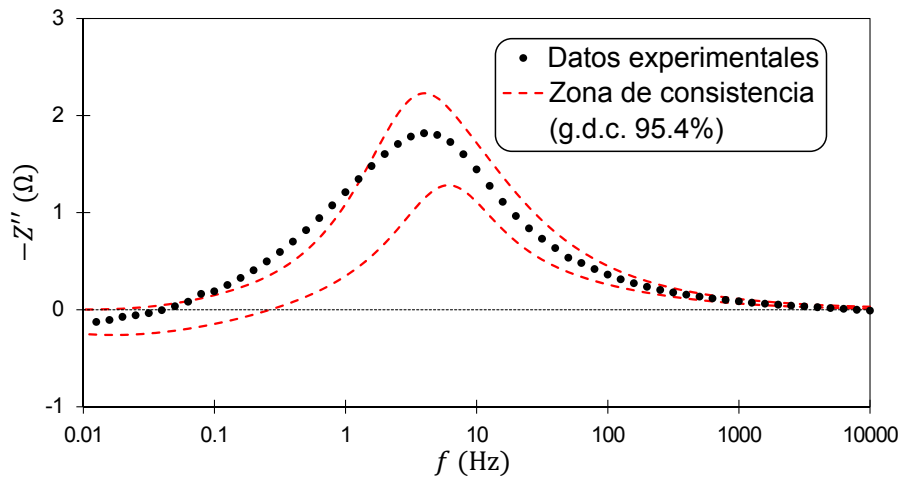


(b) Diagrama de la componente imaginaria

Figura 9.13: Zonas de consistencia del espectro obtenido con una amplitud de perturbación de 8 mA

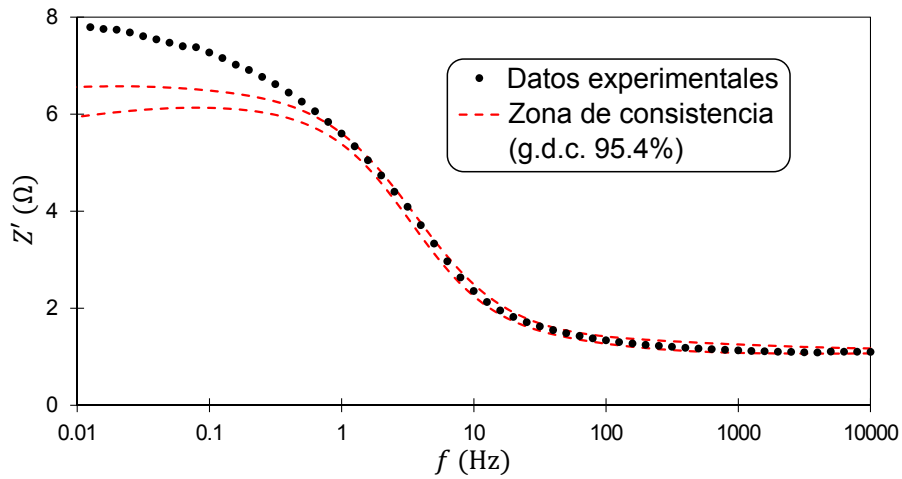


(a) Diagrama de la componente real

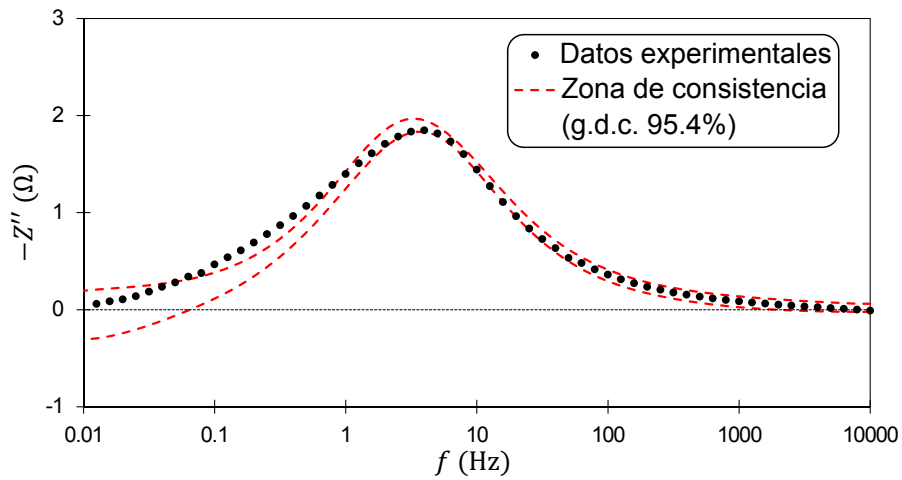


(b) Diagrama de la componente imaginaria

Figura 9.14: Zonas de consistencia del espectro obtenido con una amplitud de perturbación de 9 mA



(a) Diagrama de la componente real



(b) Diagrama de la componente imaginaria

Figura 9.15: Zonas de consistencia del espectro obtenido con una amplitud de perturbación de 10 mA

naria, y no en el de la componente real. En las figuras 9.14 y 9.15, se observa como el método detecta puntos inconsistentes en ambos diagramas. Sin embargo, en estos casos, el punto inconsistente con mayor frecuencia se identifica en el diagrama de la componente imaginaria. Esto sugiere que la componente imaginaria es más sensible a las no linealidades (al menos para este sistema); y por lo tanto, que la región de consistencia imaginaria tiene una mayor potencia de detección.

En las figuras 9.13 a 9.15, se observa que en los casos de 8 mA, 9 mA y 10 mA, la frecuencia del punto inconsistente con mayor frecuencia es de alrededor de 1 Hz. Por definición, la frecuencia más alta a la que aparecen efectos no lineales corresponde con la frecuencia umbral del sistema. Por lo tanto, el punto inconsistente de mayor frecuencia permite estimar la frecuencia umbral del sistema. La frecuencia umbral estimada con el método KKT-Montecarlo (1 Hz) es del mismo orden que la estimada con el método FFT (5 Hz). Se deduce que el método KKT-Montecarlo permite estimar adecuadamente la frecuencia umbral del sistema, siempre y cuando la no linealidad sea lo suficientemente severa, puesto que el método es incapaz de detectar no linealidad ligeras.

Finalmente, este estudio se repitió para los espectros de la serie potencioestática. Se obtuvieron resultados totalmente análogos a los presentados para la serie galvanostática. Se deduce que el modo de trabajo no parece afectar significativamente a la sensibilidad del método KKT-Montecarlo a las no linealidades, al menos para el sistema del electrodo del electrolizador alcalino.

9.5 Validación del método respecto a la estabilidad

Tras validar el método KKT-Montecarlo respecto a la no linealidad, el siguiente paso es validar dicho método respecto a la condición de estabilidad: se va a comprobar si el método es capaz de identificar la violación de la condición de estacionariedad durante la medida de un espectro EIS.

9.5.1 Procedimiento experimental

Para poder validar experimentalmente el método respecto a la estabilidad, hay que conseguir un sistema en el que se puede controlar su estabilidad. De esta manera, se podrá realizar la medida EIS en condiciones estacionarias y en condiciones no estacionarias (más o menos severas). En este caso, se decidió emplear una monocelda individual del stack comercial de tipo PEM, sobre el que se centra la presente Tesis. Dicho sistema experimental se describió extensamente en el capítulo 3. En un estudio previo, se determinaron las condiciones de operación en las que la celda individual operaba en condiciones estables; y las condiciones en las que se producía una inundación de la GDL, y por lo tanto,

Tabla 9.4: Condiciones de operación

Parámetro de operación	Estable	Inundación ligera	Inundación severa
Temperatura operación	30 °C	30 °C	30 °C
Temperatura humidificación H ₂	30 °C	50 °C	70 °C
Temperatura humidificación aire	30 °C	50 °C	70 °C
Modo de operación	Dead-end	Dead-end	Dead-end
Ratio estequiométrico de aire	5	5	5
Corriente DC	1 A	1 A	1 A

se producía una no estabilidad en el sistema [42]. En este trabajo se decidió emplear esto para realizar la validación del método KKT-Montecarlo frente a la no estabilidad: se midió el espectro EIS de la celda individual en condiciones de operación en las que se opera en condiciones estables, en condiciones en las que se produce una inundación leve (i.e. pequeño drift temporal), y condiciones en las que se produce una inundación severa (i.e. gran drift temporal).

El montaje experimental empleado para realizar las medidas EIS corresponde con el montaje descrito en la sección 7.5. La medida EIS se realizó empleando un rango de frecuencias de 1.8 kHz a 250 mHz, con 50 frecuencias logarítmicamente espaciadas. Todos los espectros se obtuvieron con una amplitud de perturbación del 5 % de la corriente DC, dicho valor siendo el valor típico empleado en bibliografía para realizar medidas EIS en pilas de combustible [43]. La medida EIS se realizó en condiciones estables, en condiciones de inundación ligera y en condiciones de inundación severa. Las condiciones de operación asociadas a cada condición de operación se recogen en la tabla 9.4.

Antes de cada medida, se realizó un preacondicionamiento de 15 minutos para asegurar que el punto inicial era el mismo para los 3 experimentos. El preacondicionamiento se realizó a las condiciones de operación asociadas a la operación estable. Tras dicho preacondicionamiento, se modificaron las condiciones de operación, fijándolas en los valores correspondientes al experimento que se iba a realizar; y simultáneamente, se lanzó el proceso de medida del espectro EIS. De esta manera, se consiguió generar un drift temporal en los experimentos de inundación ligera y severa. En el caso de inundación severa, el drift temporal fue más importante que en el caso de inundación ligera.

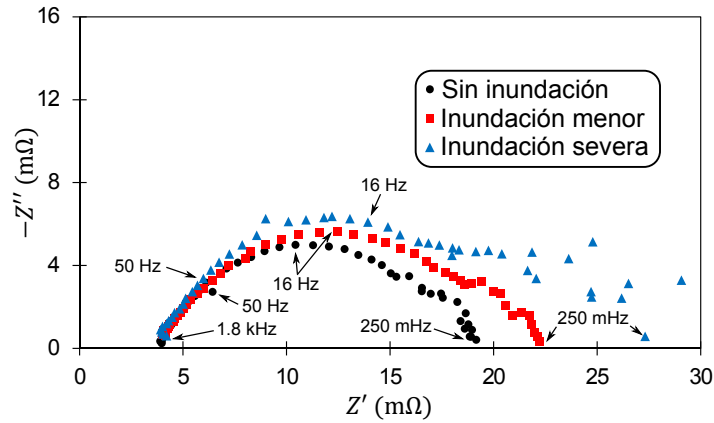


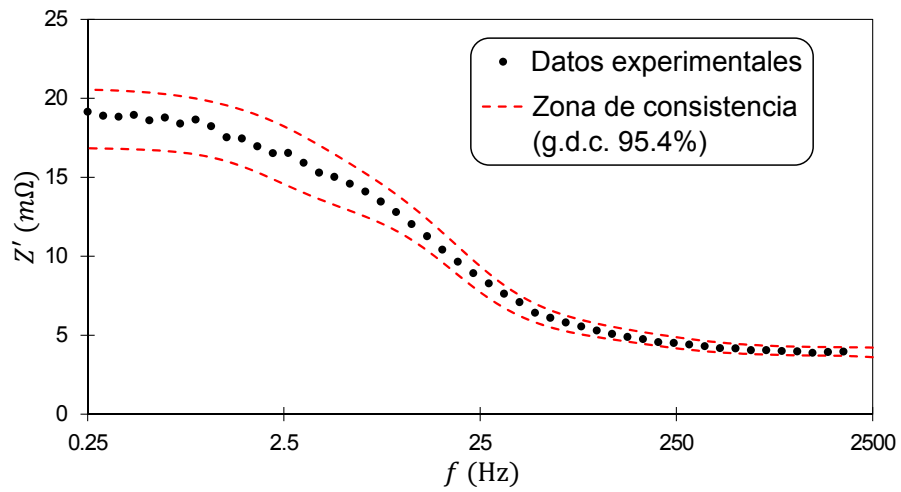
Figura 9.16: Diagramas de Nyquist de espectros medidos en condiciones no estacionarias

9.5.2 Resultados experimentales

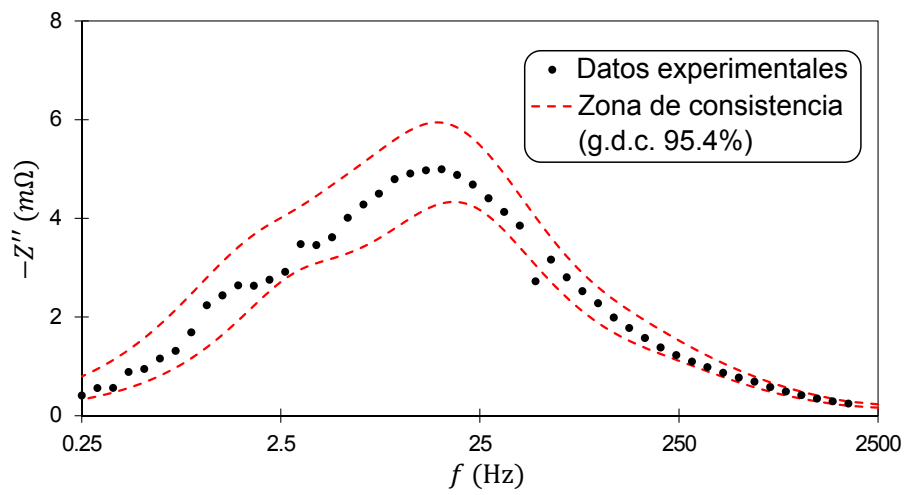
La figura 9.16 muestra el diagrama de Nyquist de los espectros experimentales obtenidos en las tres condiciones. Se puede observar como los puntos iniciales, en la zona de altas frecuencias (el barrido se realizó en orden decreciente de frecuencias), son los mismos en los tres casos. Esto se debe a que el preconditionamiento realizado garantiza que el estado inicial del sistema sea el mismo en los 3 casos.

Por un lado, al comparar el espectro obtenido en condiciones estables y el espectro obtenido en condiciones de inundación ligera se puede observar como cualitativamente tienen la misma forma. Sin embargo, uno de ellos es válido (condiciones estables), mientras que el otro (condiciones de inundación ligera) no lo es. Se deduce que dos espectros con la misma forma en el diagrama de Nyquist pueden no ser equivalentes desde un punto de vista de la validez del espectro; por lo que, la validez del espectro no se puede determinar directamente del diagrama de Nyquist. Por otro lado, se observa que el espectro obtenido en condiciones de inundación severa presenta una dispersión significativa en la zona de bajas frecuencias. En este caso, el diagrama de Nyquist puede alertar de que el espectro se ha medido en condiciones de no estabilidad. Sin embargo, el diagrama de Nyquist es inútil para discriminar los puntos consistentes de los inconsistentes. Esto justifica la necesidad de emplear un método de validación cuantitativa (v.g. método KKT-Montecarlo) antes de analizar los resultados.

Las figuras 9.17, 9.18 y 9.19 muestran los resultados obtenidos al aplicar el método KKT-Montecarlo a los espectros de la figura 9.6. En dichas figuras, las zonas de consistencia, construidas para un grado de confianza del 95.4 %, se han solapado sobre los datos experimentales.

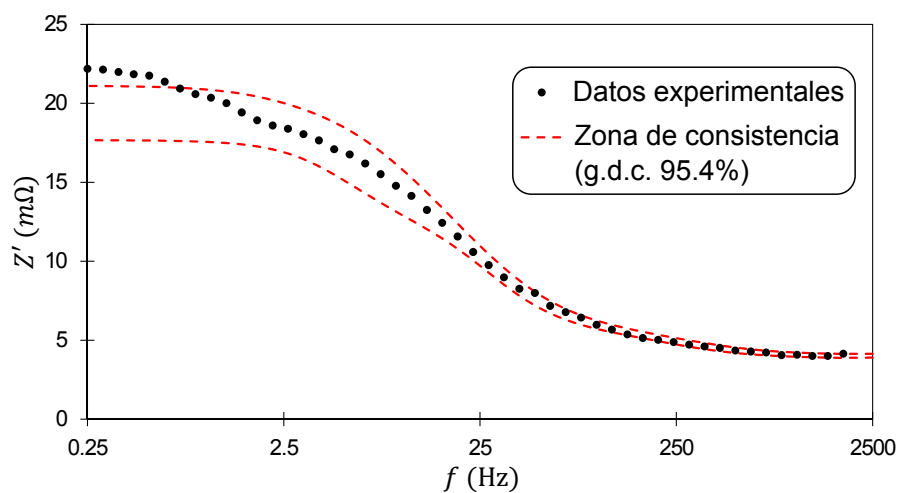


(a) Diagrama de la componente real

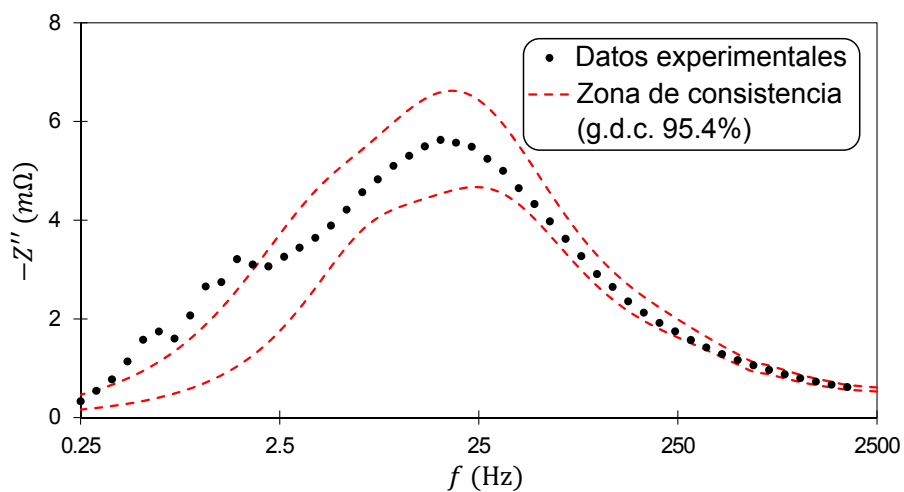


(b) Diagrama de la componente imaginaria

Figura 9.17: Zonas de consistencia del espectro obtenido en condiciones estables

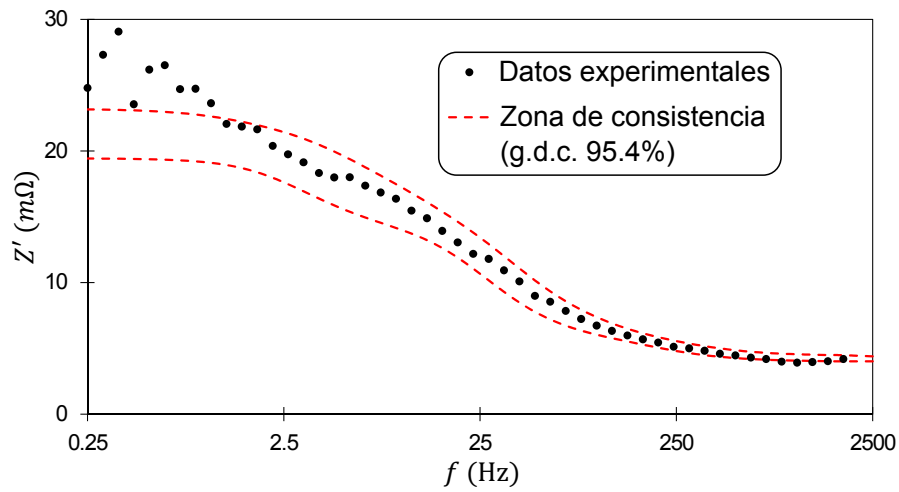


(a) Diagrama de la componente real

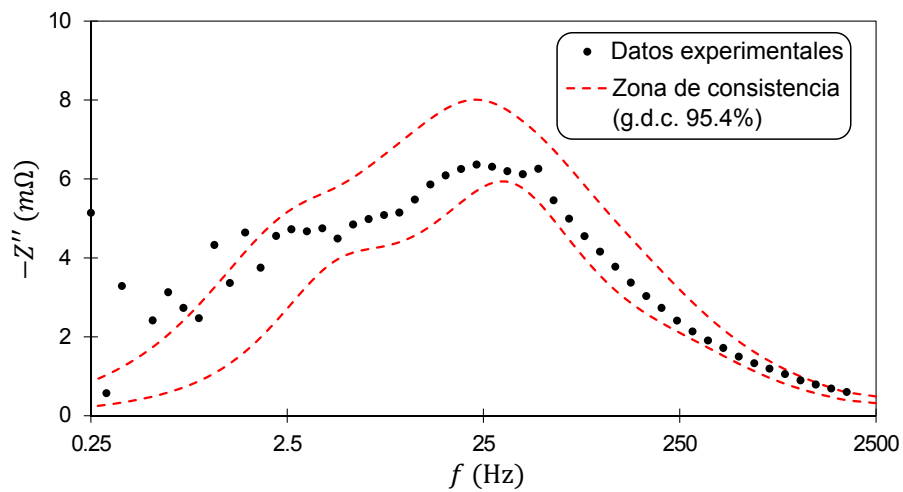


(b) Diagrama de la componente imaginaria

Figura 9.18: Zonas de consistencia del espectro obtenido en condiciones de inundación ligera



(a) Diagrama de la componente real



(b) Diagrama de la componente imaginaria

Figura 9.19: Zonas de consistencia del espectro obtenido en condiciones de inundación severa

Por un lado, en la figura 9.17 se puede observar que en condiciones estables, todos los puntos experimentales, salvo un punto anómalo, están dentro de las zonas de consistencia. Dicho punto anómalo corresponde con el punto de 50 Hz. La anomalía de este punto se debe al acople del instrumento de medida con la red eléctrica, lo que genera un gran error experimental para esta frecuencia. De los resultados anteriores, se puede deducir que todos los puntos experimentales, salvo el punto anómalo de 50 Hz, satisfacen las KKT; y por lo tanto, que las 3 condiciones fundamentales se cumplieron durante la medida del espectro. Se deduce que el espectro es válido; y tras eliminar el punto anómalo, se puede analizar el espectro normalmente. Esto demuestra que el método KKT-Montecarlo permite detectar puntos anómalos (de forma rigurosa y cuantitativa).

Por otro lado, en condiciones de inundación se provoca un drift temporal en el sistema. Dicho drift afecta principalmente a los puntos de bajas frecuencias; ya que la medida de dichos puntos requieren más tiempo, lo que provoca que haya un mayor cambio del estado del sistema entre el inicio y el final de la medida para una frecuencia dada. En las figuras 9.18 y 9.19, se puede observar que el método KKT-Montecarlo detecta puntos inconsistentes tanto en condiciones de inundación ligera como en condiciones de inundación severa. Dichos puntos corresponden con los puntos significativamente afectados por el drift temporal; y es por esta razón, que los puntos inconsistentes detectados son puntos de la región de bajas frecuencias. Además al comparar los resultados obtenidos para condiciones de inundación ligera y las condiciones de inundación severa, se observa como el punto inconsistente de mayor frecuencia aparece a una frecuencia mayor en el caso de la inundación severa. Esto se debe a que en dichas condiciones, el drift temporal es más pronunciado; y esto provoca, que la no estabilidad del sistema se hace significativa a frecuencias mayores (i.e. tiempos menores). Esto demuestra que el método KKT-Montecarlo es muy sensible a la no estacionalidad del sistema, siendo incluso capaz de discriminar entre diferentes niveles de no estabilidad.

Las figuras 9.18 y 9.19 ilustran una de las ventajas del método desarrollado: dicho método es capaz de discriminar entre los puntos experimentales para los cuales la deriva temporal es significativa, y los puntos para los que no lo es. De esta manera, los puntos inconsistentes pueden ser eliminados del espectro; y el espectro refinado puede analizarse con la certeza de que no se introducen errores en el análisis a causa de la violación de la condición de estabilidad.

9.6 Conclusiones

En conclusión, en este capítulo se ha desarrollado un método de validación capaz de construir una zona de consistencia que permite distinguir los puntos consistentes de un espectro experimental de los inconsistentes. Dicho método se ha validado experimentalmente. Por una parte, se ha comprobado que la técnica es poco sensible a la violación de la no linealidad. Por esta razón, el método sólo es capaz de detectar no linealidades severas. El método KKT-Montecarlo hereda la baja sensibilidad a la violación de la condición de linealidad de las relaciones de Kramers-Kronig, que son muy poco sensibles a las no linealidades. En el marco de esta Tesis, este no es un problema muy grave, puesto que la validación desde el punto de vista de la linealidad se realizó mediante el método FFT. Por otra parte, se ha comprobado experimentalmente que el método KKT-Montecarlo es muy sensible a la violación de la condición de estabilidad. El método es capaz de detectar incluso no estacionalidades ligeras. Finalmente, incluso en espectros en los que se cumplen las hipótesis fundamentales, el método KKT-Montecarlo permite identificar de forma rigurosa y cuantitativa los puntos anómalos del espectro.

Las ventajas del método KKT-Montecarlo son que proporciona un criterio objetivo para la aceptación y el rechazo de puntos experimentales, y que permite discriminar puntos individuales, en lugar de trabajar con el espectro como un todo. Además, este método se puede aplicar a espectros EIS ya medidos, para los que no se dispone de las señales de intensidad y voltaje ni en el dominio del tiempo ni en el de la frecuencia; caso en el que no se pueden emplear las figuras de Lissajous ni las gráficas AC. Y a diferencia del método de Orazem, no requiere la replicación de los espectros para poder ser usado.

Por estas razones, el método KKT-Montecarlo se empleó en esta Tesis como método de validación de los espectros EIS medidos en los capítulos 10 a 14. Antes de analizar cualquier espectro, se aplicó el método KKT-Montecarlo para validar los espectros e identificar posibles puntos anómalos. En caso que el número de puntos inconsistentes o anómalos sea pequeño en comparación con el número total de puntos del espectro, dichos puntos se eliminan y el espectro refinado es analizado normalmente. En caso que el número de puntos inconsistentes o anómalos sea grande, se repite la medida del espectro.

Referencias

- [1] E. Barsoukov y J. R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy: theory, experiment, and applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
- [2] M. E. Orazem y B. Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- [3] A. Lasia. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications*. New York: Springer, 2014.

- [4] S. K. Roy, H. Hagelin Weaver y M. E. Orazem. "Application of complementary analytical tools to support interpretation of polymer-electrolyte-membrane fuel cell impedance data". *Journal of Power Sources* 196.8 (2011), págs. 3736-3742.
- [5] X. Z. R. Yuan y col. *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*. London: Springer Science & Business Media, 2009.
- [6] J. R. Scully y D. C. Silverman. *Electrochemical Impedance: analysis and interpretation*. Hoboken: ASTM International, 1993.
- [7] R. L. Kronig. "On the theory of dispersion of x-rays". *Journal of the Optical Society of America and Review of Scientific Instruments* 12.6 (1926), págs. 547-557.
- [8] H. A. Kramers. "Die dispersion und absorption von Röntgenstrahlen". *Physik Zeitschrift* 30 (1929), págs. 522-523.
- [9] H. W. Bode. *Network analysis and feedback amplifier design*. New York: Van Nostrand Co. Inc., 1945.
- [10] S. N. Victoria y S. Ramanathan. "Effect of potential drifts and ac amplitude on the electrochemical impedance spectra". *Electrochimica Acta* 56.5 (2011), págs. 2606-2615.
- [11] M. Urquidi-Macdonald, S. Real y D. D. Macdonald. "Applications of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data. III. Stability and linearity". *Electrochimica Acta* 35.10 (1990), págs. 1559-1566.
- [12] B. Hirschorn y M. E. Orazem. "On the Sensitivity of the Kramers-Kronig Relations to Nonlinear Effects in Impedance Measurements". *Journal of the Electrochemical Society* 156.10 (2009), págs. C345-C351.
- [13] B. Hirschorn, B. Tribollet y M. E. Orazem. "On selection of the perturbation amplitude required to avoid nonlinear effects in impedance measurements". *Israel Journal of Chemistry* 48.3 (2008), págs. 133-142.
- [14] P. Agarwal, M. E. Orazem y L. H. Garcia-Rubio. "Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy. III. Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations". *Journal of the Electrochemical Society* 142.12 (1995), págs. 4159-4168.
- [15] J. L. Polo y col. "An impedance study on corrosion of AISI 316L stainless steel in the passive and pitting regions". *Revista de Metalurgia* 35.6 (1999), págs. 368-378.
- [16] M. Kendig y F. Mansfeld. "Technical Note: Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Improved Approach for Rapid Automatic Analysis". *Corrosion* 39.11 (1983), págs. 466-467.
- [17] F. Mansfeld, M. W. Kendig y W. J. Lorenz. "Corrosion inhibition in neutral, aerated media". *Journal of the Electrochemical Society* 132.2 (1985), págs. 290-296.
- [18] D. D. Macdonald y M. Urquidi-Macdonald. "Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Systems. I. Polarization Resistance". *Journal of the Electrochemical Society* 132.10 (1985), págs. 2316-2319.

- [19] C. C. Haili. “The corrosion of iron rotating hemispheres in 1 M sulfuric acid: An electrochemical impedance study”. Tesis de lic. Berkeley: University of California, 1987.
- [20] J. M. Esteban y M. E. Orazem. “On the application of the Kramers-Kronig relations to evaluate the consistency of electrochemical impedance data”. *Journal of the Electrochemical Society* 138.1 (1991), págs. 67-76.
- [21] M. E. Orazem, J. M. Esteban y O. C. Moghissi. “Practical applications of the Kramers-Kronig relations”. *Corrosion* 47.4 (1991), págs. 248-259.
- [22] J. R. Macdonald y L. D. Potter. “A flexible procedure for analyzing impedance spectroscopy results: Description and illustrations”. *Solid State Ionics* 24.1 (1987), págs. 61-79.
- [23] B. A. Boukamp. “A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation”. *Journal of the Electrochemical Society* 142.6 (1995), págs. 1885-1894.
- [24] *NOVA Impedance Spectroscopy Tutorial*. Inf. téc. Metrohm Autolab, 2014.
- [25] D. M. Bastidas y col. “Application of Kramers-Kronig relationships for titanium impedance data validation in a Ringer’s solution”. *Revista de Metalurgia* 40 (2004), págs. 303-11.
- [26] B. A. Boukamp. “A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems”. *Solid State Ionics* 20.1 (1986), págs. 31-44.
- [27] D. D. Macdonald, E. Sikora y G. Engelhardt. “Characterizing electrochemical systems in the frequency domain”. *Electrochimica Acta* 43.1 (1998), págs. 87-107.
- [28] C. P. Robert y G. Casella. *Monte Carlo Integration*. New York: Springer, 1999.
- [29] *Uncertainty of measurement: Guide to the expression of uncertainty. ISO/IEC 98-3:2008*. Ginebra: International Standardization Organization (ISO), 2008.
- [30] R. Y. Rubinstein y D. P. Kroese. *Simulation and the Monte Carlo method*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011.
- [31] B. Savova Stoynev y Z. B. Stoynev. “Four-dimensional estimation of the instantaneous impedance”. *Electrochimica Acta* 37.12 (1992), págs. 2353-2355.
- [32] C. A. Schiller y col. “Validation and evaluation of electrochemical impedance spectra of systems with states that change with time”. *Physical Chemistry Chemical Physics* 3.3 (2001), págs. 374-378.
- [33] B. A. Boukamp y J. R. Macdonald. “Alternatives to Kronig-Kramers transformation and testing, and estimation of distributions”. *Solid State Ionics* 74.1 (1994), págs. 85-101.
- [34] P. Agarwal, M. E. Orazem y L. H. Garcia-Rubio. “Measurement models for electrochemical impedance spectroscopy. I. Demonstration of applicability”. *Journal of the Electrochemical Society* 139.7 (1992), págs. 1917-1927.
- [35] P. Agarwal y col. “Application of measurement models to impedance spectroscopy. II. determination of the stochastic contribution to the error structure”. *Journal of the Electrochemical Society* 142.12 (1995), págs. 4149-4158.

- [36] P. Agarwal, M. E. Orazem y L. H. Garcia-Rubio. "The influence of error structure on interpretation of impedance spectra". *Electrochimica Acta* 41.7 (1996), págs. 1017-1022.
- [37] M. E. Orazem y col. "Application of measurement models to electrohydrodynamic impedance spectroscopy". *Journal of the Electrochemical Society* 143.3 (1996), págs. 948-960.
- [38] M. E. Orazem, P. Shukla y M. A. Membrino. "Extension of the measurement model approach for deconvolution of underlying distributions for impedance measurements". *Electrochimica Acta* 47.13 (2002), págs. 2027-2034.
- [39] M. E. Orazem. "A systematic approach toward error structure identification for impedance spectroscopy". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 572.2 (2004), págs. 317-327.
- [40] M. E. Orazem y B. Tribollet. "An integrated approach to electrochemical impedance spectroscopy". *Electrochimica Acta* 53.25 (2008), págs. 7360-7366.
- [41] P. K. Shukla, M. E. Orazem y O. D. Crisalle. "Validation of the measurement model concept for error structure identification". *Electrochimica Acta* 49.17 (2004), págs. 2881-2889.
- [42] M. Pérez Page. "Estudio del comportamiento estacionario y dinámico de una pila de combustible tipo PEM de 300 W operando en los modos ánodo cerrado o dead-end y ánodo abierto". Tesis doct. Universitat Plitècnica de València, 2012.
- [43] P. Gode y col. "Influence of the composition on the structure and electrochemical characteristics of the PEFC cathode". *Electrochimica Acta* 48.28 (2003), págs. 4175-4187.

“Nullius in Verba — On no man’s word.”

Lema de la Royal Society

Capítulo 10

Optimización de los parámetros de medida

10.1 Introducción

10.1.1 Procedimiento de medida de un espectro EIS

Como se describió en el apartado 7.5, en este trabajo se empleó una configuración de 3 electrodos en modo galvanostático para medir el espectro de impedancias de la monocelda estudiada. En esta configuración, el electrodo de trabajo (WE) y el contra electrodo (CE) se encargan de generar una perturbación senoidal de corriente, de una determinada frecuencia; mientras que el electrodo de referencia (RE) y el electrodo sence (SE) son los encargados de medir la respuesta en voltaje del sistema [1]. Además, al trabajar en modo monoseno, la medida de un espectro EIS corresponde con un barrido de frecuencias. Para cada frecuencia seleccionada, se realiza un muestreo de las señales perturbación y respuesta. Generalmente, la medida se realiza en dos etapas: una primera etapa de estabilización, y una segunda etapa de adquisición. Por una parte, durante la etapa de estabilización no se realiza una medida propiamente dicha, sino que se busca la estabilización del sistema antes de realizar la medida. Por otra parte, durante la etapa de adquisición se realiza la medida propiamente dicha: se muestrean y promedian las señales durante un determinado

tiempo, y a partir de las señales medidas se determina la impedancia compleja para esa frecuencia. Por este motivo, el tiempo de medida para una frecuencia dada corresponde con la suma de los tiempos de estabilización y adquisición para dicha frecuencia:

$$t_m(f) = t_s(f) + t_a(f) \quad (10.1)$$

Donde $t_m(f)$ denota el tiempo de medida de la impedancia para la frecuencia f ; $t_s(f)$ y $t_a(f)$ representan respectivamente, el tiempo de estabilización y el de adquisición, para dicha frecuencia. Este procedimiento en dos etapas se repite para cada una de las frecuencias seleccionadas. Por lo tanto, el tiempo total de medida del espectro completo, t_{total} , corresponde con la suma de los tiempos de medida de cada uno de los segmentos de medida, cada uno asociado a una frecuencia:

$$t_{\text{total}} = \sum_{i=1}^{N_f} t_m(f_i) \quad (10.2)$$

En resumen, la medida de un espectro EIS completo se divide en N_f segmentos de medida, uno por cada frecuencia de la lista de frecuencias seleccionadas. Cada uno de dichos segmentos se compone de dos etapas: una etapa de estabilización y otra de adquisición. En el presente trabajo, se consideró la definición propuesta para cada una de las etapas por el proveedor del equipo de medida.

Por una parte, la etapa de adquisición se define mediante dos parámetros: el tiempo de integración (τ_I), y el número mínimo de ciclos de integración (ν_I). Ambos parámetros compiten entre sí. En función de la frecuencia aplicada, la etapa de adquisición para un segmento de medida dado, viene definida por uno de estos dos parámetros: para frecuencias altas (mayores a ν_I/τ_I) se emplea el parámetro tiempo de integración; mientras que para frecuencias bajas (inferiores a ν_I/τ_I) se emplea el parámetro número mínimo de ciclos de integración [2]. Por lo tanto, la duración de la etapa de adquisición para un segmento de medida dado, viene dada por la expresión siguiente:

$$t_a(f) = \begin{cases} \tau_I & \text{si } \tau_I \geq \frac{\nu_I}{f} \\ \frac{\nu_I}{f} & \text{si } \tau_I < \frac{\nu_I}{f} \end{cases} \quad (10.3)$$

Por otra parte, la etapa de estabilización se define mediante tres parámetros: el número de ciclos de estabilización (ν_S), el tiempo máximo de estabilización (τ_S), y la fracción de ciclo mínima de estabilización (ξ_S). Al igual que en el caso anterior, estos tres parámetros compiten entre sí. En función de la frecuencia aplicada, la etapa de estabilización para un segmento de medida dado, viene definida por uno de estos tres parámetros: para altas frecuencias (mayores a ν_S/τ_S) se emplea el parámetro número de ciclos de estabiliza-

Tabla 10.1: Definición de los casos ilustrativos

Caso	τ_I (s)	v_I (ciclos)	τ_S (s)	v_S (ciclos)	ξ_S
Caso 1	0.03	2	0.1	8	0.5
Caso 2	0.03	2	0.05	8	0.5
Caso 3	0.001	2	0.1	8	0.5
Caso 4	0.001	2	0.05	8	0.5
Caso 5	0.001	2	0.001	8	0.5

ción; para frecuencias bajas (menores a v_S/τ_S) se emplea el parámetro tiempo máximo de estabilización; y finalmente, para frecuencias muy bajas (menores a $1/\tau_S$) se emplea el parámetro fracción de ciclo mínima de estabilización [2]. Por lo tanto, la duración de la etapa de estabilización para un segmento de medida dado, viene dada por la expresión siguiente:

$$t_s(f) = \begin{cases} \frac{v_S}{f} & \text{si } \tau_S \geq \frac{v_S}{f} \\ \tau_S & \text{si } \tau_S < \frac{v_S}{f} \\ \frac{\xi_S}{f} & \text{si } \tau_S < \frac{1}{f} \end{cases} \quad (10.4)$$

Para ilustrar las definiciones anteriores, se consideraron 5 casos ilustrativos, definidos en la tabla 10.1. Se consideró el segmento de medida de 100 Hz en los 5 casos. La tabla 10.2 recopila cuál es el parámetro que define cada una de las dos etapas del segmento de 100 Hz, para cada uno de los cinco casos ilustrativos. La figura 10.1 muestra la perturbación impuesta en cada uno de los 5 casos para el segmento de medida de 100 Hz. En la figura anteriormente mencionada, la parte de la señal asociada a la etapa de estabilización aparece en azul; mientras que la parte asociada a la etapa de adquisición, aparece en rojo. La medida, propiamente dicha, de la impedancia a esa frecuencia se realiza por muestreo y promediado de las señales perturbación y respuesta, en la zona roja de las gráficas.

Un segmento de medida dado (asociado a una frecuencia dada) queda perfectamente definido por los 5 parámetros presentados anteriormente. Sin embargo, el procedimiento de medida completo consta de N_f segmentos de medida. El número de segmentos depende, por lo tanto, del tamaño de la lista de frecuencias seleccionadas. Dicha lista de frecuencias se construye a partir de 4 parámetros: la primera frecuencia, la última frecuencia, el número de frecuencias y el tipo de paso [2]. Se deduce que el procedimiento de medida de un espectro EIS completo requiere 9 parámetros para quedar completamente definido: 4 para definir la lista de frecuencias (y por lo tanto, el número de segmentos de medida); y 5 para definir cada uno de los segmentos de medida.

Tabla 10.2: Parámetro que define cada etapa en cada caso ilustrativo para el segmento de medida de 100 Hz

Caso	Etapa estabilización	Etapa adquisición
Caso 1	v_S	τ_I
Caso 2	τ_S	τ_I
Caso 3	v_S	v_I
Caso 4	τ_S	v_I
Caso 5	ξ_S	v_I

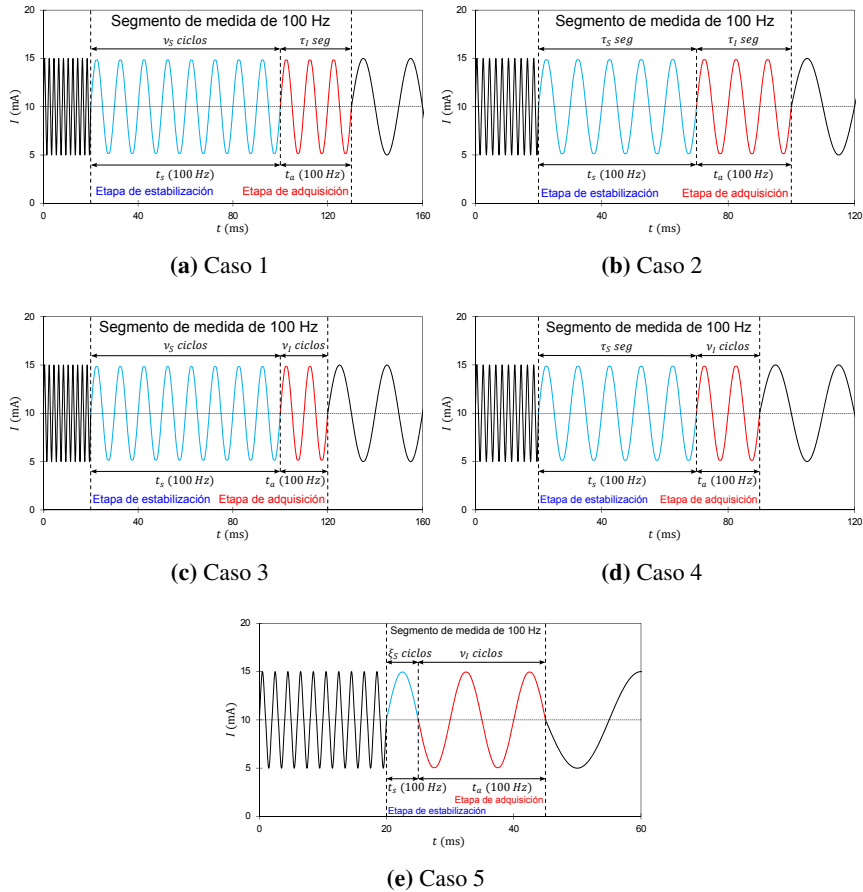


Figura 10.1: Medida del segmento de 100 Hz

10.1.2 Problemática

El objetivo de este capítulo es definir completamente el procedimiento de medida de espectros EIS en el marco de la presente Tesis. Para ello se debe determinar el valor óptimo de cada uno de los parámetros de medida, para realizar medidas de espectros EIS de la monocelda del stack comercial sobre la que se centra esta Tesis. En general, no se suelen realizar estudios preliminares para determinar los valores óptimos de los parámetros de medida para la obtención del espectro de impedancias de un sistema dado [3]. La práctica común es emplear los parámetros suministrados por defecto por el programa con el que se va a realizar el control del equipo de medida; o los parámetros empleados en sistemas similares al estudiado, disponibles en bibliografía [4]. Sin embargo, estas estrategias pueden llevar a definir un procedimiento de medida subóptimo: el espectro obtenido no será todo lo bueno que se podría obtener con el mismo procedimiento, pero con unos valores óptimos de los parámetros del procedimiento. Además, la bibliografía consultada sobre espectroscopía de impedancias en pilas de combustible da pocos detalles sobre los parámetros del procedimiento de medida empleados para obtener los espectros que se presentan en dichos trabajos: se suele dar el número de frecuencias y el rango de frecuencias estudiado, pero no se suelen dar los demás parámetros. Por estas razones, en este trabajo se decidió realizar un estudio cuyo objetivo consiste en la determinación de los valores óptimos de los parámetros de medida para la medida de espectros EIS de la monocelda de combustible estudiada en el presente trabajo. Dicho estudio se presenta en este capítulo.

10.1.3 Metodología

En este trabajo, el problema de la determinación de los valores óptimos de los parámetros de medida se dividió en dos partes, cada una asociada a uno de los dos grupos independientes de parámetros de medida. En primer lugar, se determinaron los valores óptimos de los cinco parámetros asociados a la definición de cada uno de los segmentos de medida; y en segundo lugar, se determinaron los valores óptimos de los cuatro parámetros asociados con la definición de la lista de frecuencias seleccionadas.

Para la primera parte, se consideró un diseño experimental que incluía los cinco parámetros de definición de los segmentos de medida. Para cada una de las combinaciones de valores de los diferentes parámetros de medida definidas en el diseño experimental, se midió experimentalmente el espectro del sistema en unas condiciones de operación dadas, en las que se dispone de un “espectro de referencia” del sistema. Dicho espectro de referencia del sistema, obtenido en trabajos previos, se presenta en el apartado 10.2. Se definieron unos parámetros cuantitativos que permiten comparar los espectros experimentales obtenidos para cada uno de los experimentos contemplados en el diseño experimental con el espectro de referencia. Dichos parámetros de comparación fueron los que se consideraron como variables dependientes del diseño experimental. Una vez determinados los valores de las variables dependientes en cada uno de los experimentos contemplados por el diseño experimental, se realizó un estudio estadístico para determi-

nar qué parámetros del modelo afectan significativamente a las variables dependientes, que cuantifican el error del espectro obtenido experimentalmente respecto al espectro de referencia. Con los resultados del análisis estadístico, se generaron modelos de regresión de caja negra que relacionan los valores de los parámetros de medida con cada una de las variables dependientes definidas. Dichos modelos se emplearon para obtener el valor óptimo de los diferentes parámetros de medida: el valor de los parámetros de medida que minimiza el error del espectro experimental respecto al espectro de referencia.

Para la segunda parte, se obtuvo experimentalmente un espectro de la monocelda de combustible estudiada, empleando el rango de frecuencias más grande permitido por el equipo de medida. A partir de dicho espectro completo, se dedujo qué rango de frecuencias es el óptimo para los estudios EIS posteriores, en función de los fenómenos que se observan en cada zona de frecuencias y del tiempo de medida asociado a la medida de cada zona de frecuencias. El objetivo es capturar el máximo número de fenómenos físicos en el menor tiempo de medida posible.

La optimización de la amplitud de la perturbación se hará en el capítulo 11. Por esta razón, todo el estudio de optimización de los parámetros de medida se realizó empleando la amplitud de perturbación estándar empleada en medidas EIS de pilas de combustible: el 5 % de la corriente de polarización [5-8]

10.2 Espectro de referencia y circuito de referencia

10.2.1 Espectro de referencia

En un estudio previo se determinó con precisión el espectro EIS de la monocelda de combustible estudiada, en unas condiciones de operación dadas, recopiladas en la tabla 10.3. Dicho estudio preliminar consistió en 150 medidas del espectro de impedancias de la monocelda de combustible en las mismas condiciones de operación (las recogidas en la tabla 10.3,) empleando los parámetros de medida que tiene el NOVA[®] por defecto. Se emplearon técnicas de inferencia frecuentista para inferir el espectro “real” de la monocelda de combustible operando en esas condiciones de operación, con un alto nivel de precisión, a partir de los 150 espectros obtenidos experimentalmente. El espectro de referencia obtenido de dicho análisis inferencial viene dado en la figura 10.2. El espectro está constituido por 50 puntos, logarítmicamente repartidos, en el rango de frecuencias 5 kHz-10 mHz.

Por una parte, a altas frecuencias se observa una rama inductiva, y a bajas frecuencias se tiene un semicírculo inductivo achatado. Por otra parte, en la región de frecuencias intermedias se observa un semicírculo capacitivo achatado. El análisis detallado del espectro se presentará en el capítulo 12, y no en este apartado; puesto que el objetivo de este estudio es optimizar el proceso de medida de los espectros EIS, y no identificar los

Tabla 10.3: Parámetros de operación asociados al espectro de referencia

Parámetro de operación	Valor
Presión manométrica de entrada de hidrógeno	1 bar
Presión manométrica de entrada de aire	2 bar
Caudal de hidrógeno	5 NL · min ⁻¹
Caudal de aire	35 NL · min ⁻¹
Temperatura de operación	70 °C
Temperatura de humidificación del hidrógeno	70 °C
Temperatura de humidificación del aire	70 °C
Grado apertura electroválvulas	100 %
Intensidad de polarización	1 A

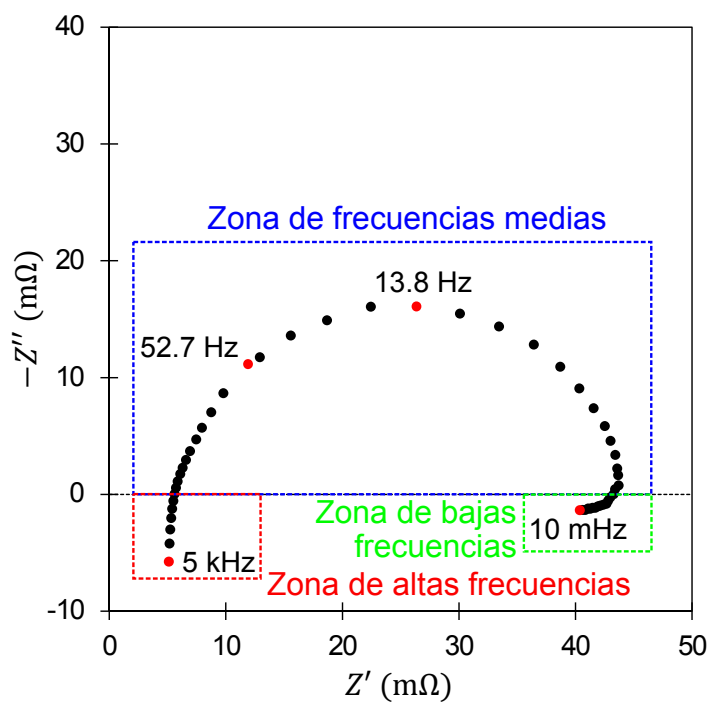
**Figura 10.2:** Espectro de referencia

Tabla 10.4: Frecuencias límite y número de puntos de cada zona de frecuencias

Zona	f_{max} (Hz)	f_{min} (Hz)	N_p
Zona de altas frecuencias	5000	1310.50	6
Zona de frecuencias medias	1002.61	0.33	31
Zona de bajas frecuencias	0.25	0.01	13

procesos reales que hay detrás del espectro obtenido. A grandes rasgos, se puede adelantar que la zona inductiva de altas frecuencias está asociada con los cables de medida; que el semicírculo capacitivo está asociado con la transferencia de carga correspondiente a la reacción cinéticamente limitante, que en este caso corresponde con la ORR [9]; y que la zona inductiva de bajas frecuencias seguramente esté asociada con los procesos de adsorción y desorción de intermedios de reacción [10].

El espectro de referencia puede dividirse en tres zonas: una zona de altas frecuencias, una zona de frecuencias medias, y una zona de bajas frecuencias. Las tres zonas están claramente identificadas sobre la figura 10.2. La tabla 10.4 recoge el número de puntos del espectro de referencia en cada zona, y las frecuencias límite que definen cada una de las tres zonas. De esta manera se definen tres ventanas de frecuencias, que serán útiles para la definición de las variables dependientes del diseño experimental.

Las tres ventanas de frecuencias están definidas por los parámetros n_{altas} y n_{bajas} ; donde n_{altas} denota el índice del último punto de la zona de altas frecuencias, y n_{bajas} corresponde con el índice del primer punto de la zona de bajas frecuencias. Por lo tanto, se puede clasificar cada punto del espectro en una de las tres zonas de frecuencias, a partir del índice i del segmento de medida asociado a dicho punto:

- Zona de altas frecuencias: $i \in [1; n_{altas}]$.
- Zona de frecuencias medias: $i \in [n_{altas} + 1; n_{bajas} - 1]$.
- Zona de bajas frecuencias: $i \in [n_{bajas}; N_f]$.

Notése como el punto de índice 1 corresponde con la mayor frecuencia medida, y el punto de índice N_f corresponde con la menor frecuencia medida. Esto se debe a que el barrido de frecuencias se realiza en sentido decreciente de frecuencias. En este caso:

$$\begin{aligned} n_{altas} &= 6 \\ n_{bajas} &= 38 \end{aligned}$$

En paralelo, se denotan por N_{altas} , N_{medias} y N_{bajas} el número de puntos en cada una de las tres zonas de frecuencias. Dichos valores aparecen tabulados en la tabla 10.4. Evidentemente se cumple que:

$$N_{\text{altas}} + N_{\text{medias}} + N_{\text{bajas}} = N_f \quad (10.5)$$

10.2.2 Circuito equivalente para la zona de frecuencias medias

Generalmente, el análisis de los espectros EIS experimentales se hace mediante el uso de circuitos equivalentes [4]. Por esta razón, lo que realmente interesa a la hora de realizar las comparaciones entre los espectros experimentales y el de referencia, es estudiar la variación en el espectro ajustado, más que la del espectro en sí mismo. Por ello, en este trabajo, se ajustó el espectro de referencia a un circuito equivalente, para obtener un circuito de referencia con el que se compararon los espectros experimentales ajustados.

Por una parte, la zona de altas frecuencias se debe al cableado y no al propio sistema. Por este motivo, se decidió excluir dicha zona del ajuste. Por otra parte, en este momento (estudio preliminar) no se conoce el origen del semicírculo inductivo de bajas frecuencias; puede incluso que se trate de algún artefacto en la medida del espectro. Por ello, en este estudio, se decidió eliminar también la zona de bajas frecuencias. Por lo tanto, la única zona del espectro de referencia que se empleó para la obtención del circuito de referencia fue la zona de frecuencias medias.

10.2.2.1 Selección del circuito equivalente

En el presente estudio se quiere realizar la comparación de los espectros experimentales con un espectro de referencia, pero no se quiere interpretar dichos espectros. Por esta razón, se decidió basar totalmente la elección del circuito equivalente en la forma del espectro, sin considerar la explicación física de dicho circuito. En otras palabras, el circuito elegido no tiene que ser el circuito que explique el comportamiento físico del sistema, sino que corresponde con un circuito que permite reproducir correctamente la forma de dicho espectro. La zona del espectro de referencia que se quiere ajustar (i.e. zona de frecuencias medias) corresponde con un semicírculo capacitivo achatado. Este tipo de espectros se pueden modelar empleando un circuito $R(RQ)$, como el mostrado en la figura 10.3. Dicho circuito equivalente está formado por una resistencia en serie con una asociación en paralelo de un elemento de fase constante y una resistencia. Puesto que el circuito anteriormente descrito es capaz de modelar la zona de frecuencias medias del espectro de referencia, se decidió considerarlo para el presente estudio. Debe notarse que esta elección se realizó simplemente por la forma del espectro, y no por el sentido físico real del circuito.

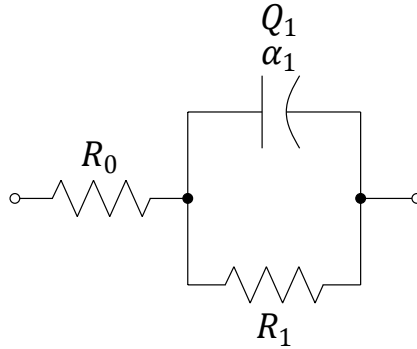


Figura 10.3: Circuito equivalente propuesto

El circuito considerado está formado por 2 resistencias y 1 elemento de fase constante. Por lo tanto, el modelo tiene 4 parámetros. El vector de parámetros del circuito, $\vec{a}_{R(RQ)} \in \mathbb{R}^4$, se define de la siguiente manera:

$$\vec{a}_{R(RQ)} = \begin{pmatrix} R_0 \\ R_1 \\ Q_1 \\ \alpha_1 \end{pmatrix} \quad (10.6)$$

A continuación, se va a proceder a deducir la expresión matemática de la impedancia del circuito $R(RQ)$. En primer lugar, se va a proceder a determinar la impedancia de la asociación RQ . La impedancia equivalente de dos impedancias en paralelo viene dada por la expresión:

$$\frac{1}{Z_{RQ}(\omega)} = \frac{1}{Z_{R_1}} + \frac{1}{Z_Q(\omega)} \quad (10.7)$$

Al despejar Z_{RQ} de la expresión anterior se obtiene:

$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{Z_{R_1} \cdot Z_Q(\omega)}{Z_{R_1} + Z_Q(\omega)} \quad (10.8)$$

Al introducir la expresión de la impedancia de una resistencia y la de un elemento de fase constante, ambas presentadas en el apartado 7.7.1, en la ecuación anterior se obtiene que:

$$\begin{aligned} Z_{RQ}(\omega) &= \frac{R_1 \cdot \frac{1}{Q_1 \cdot (\omega \cdot j)^{\alpha_1}}}{R_1 + \frac{1}{Q_1 \cdot (\omega \cdot j)^{\alpha_1}}} \\ &= \frac{R_1}{R_1 \cdot Q_1 \cdot (\omega \cdot j)^{\alpha_1} + 1} \end{aligned} \quad (10.9)$$

El subcircuito RQ está en serie con la resistencia R_0 . La impedancia equivalente de impedancias en serie es la suma de las impedancias, por lo que:

$$Z_{R(RQ)}(\omega) = Z_{R_0} + Z_{RQ}(\omega) \quad (10.10)$$

Introduciendo la impedancia de la resistencia R_0 y la del subcircuito RQ (ecuación 10.9), se obtiene:

$$Z_{R(RQ)}(\omega) = R_0 + \frac{R_1}{R_1 \cdot Q_1 \cdot (\omega \cdot j)^{\alpha_1} + 1} \quad (10.11)$$

Al multiplicar el numerador y el denominador por el conjugado de este último, se obtiene:

$$\begin{aligned} Z_{R(RQ)}(\omega) &= R_0 + \frac{R_1 \cdot (1 - R_1 \cdot Q_1 \cdot (\omega \cdot j)^{\alpha_1})}{(1 + R_1 \cdot Q_1 \cdot (\omega \cdot j)^{\alpha_1}) \cdot (1 - R_1 \cdot Q_1 \cdot (\omega \cdot j)^{\alpha_1})} \\ &= R_0 + \frac{R_1 - R_1^2 \cdot Q_1 \cdot (\omega \cdot j)^{\alpha_1}}{1 - (R_1 \cdot Q_1 \cdot \omega^{\alpha_1})^2 \cdot (j^{\alpha_1})^2} \\ &= R_0 + \frac{R_1 - R_1^2 \cdot Q_1 \cdot (\omega \cdot j)^{\alpha_1}}{1 - (-1)^{\alpha_1} \cdot (R_1 \cdot Q_1 \cdot \omega^{\alpha_1})^2} \end{aligned} \quad (10.12)$$

Reordenando los elementos de la ecuación 10.12, se obtiene:

$$\begin{aligned} Z_{R(RQ)}(\omega) &= \left[R_0 + \frac{R_1}{1 - (-1)^{\alpha_1} \cdot (R_1 \cdot Q_1 \cdot \omega^{\alpha_1})^2} \right] \\ &\quad - \left[\frac{R_1^2 \cdot Q_1 \cdot (\omega \cdot j)^{\alpha_1}}{1 - (-1)^{\alpha_1} \cdot (R_1 \cdot Q_1 \cdot \omega^{\alpha_1})^2} \right] \end{aligned} \quad (10.13)$$

A diferencia del caso del circuito de Voigt (apartado 9.3.1.1), en este caso no se pueden separar las partes real e imaginaria, puesto que la unidad imaginaria se encuentra elevada a un exponente en el intervalo $[-1; 1]$. La expresión anterior corresponde con la ecuación del modelo matemático del circuito $R(RQ)$, considerado para el presente estudio. Todos los espectros EIS experimentales obtenidos en el marco del presente estudio, se ajustaron al modelo anterior empleando la metodología de ajuste descrita en el apartado 7.7.2.

10.2.2.2 Inicialización del ajuste

Como se explicó en el apartado 7.7.2.1, el método de ajuste empleado en este trabajo se basa en el algoritmo de Levenberg-Marquardt. Dicho algoritmo requiere unos valores de inicialización de los parámetros del modelo para poder empezar a iterar. Además, como se introdujo en el apartado 7.7.1.4, un elemento de fase constante con un exponente de $\alpha = 1$, corresponde con una capacitancia pura. Por lo tanto, en caso que $\alpha_1 = 1$, el circuito $R(RQ)$ corresponde con un circuito de Voigt con $n = 1$, $R(RC)$. Se decidió emplear este resultado para realizar la inicialización de los parámetros del circuito $R(RQ)$, ya que de esta manera se puede aprovechar el método de inicialización empleado para el circuito de Voigt presentado en el apartado 9.3.1.3. Por este motivo, se decidió inicializar el exponente del elemento de fase constante a la unidad:

$$\alpha_1^{ini} = 1 \quad (10.14)$$

Particularizando las expresiones de las inicializaciones del circuito de Voigt, presentadas en el apartado 9.3.1.3, se obtiene que:

$$R_0^{ini} = Z'_{exp_{n_{altas}+1}} \quad (10.15)$$

$$R_1^{ini} = Z'_{exp_{n_{bajas}-1}} - Z'_{exp_{n_{altas}+1}} \quad (10.16)$$

$$Q_1^{ini} = \frac{1}{\omega_{max_{exp}} \cdot R_1^{ini}} = \frac{1}{\omega_{max_{exp}} \cdot [Z'_{exp_{n_{bajas}-1}} - Z'_{exp_{n_{altas}+1}}]} \quad (10.17)$$

En resumen, el vector de inicialización empleado en este estudio para los ajustes al circuito $R(RQ)$ corresponde con el vector:

$$\vec{d}_{R(RQ)}^{ini} = \begin{pmatrix} Z'_{exp_{n_{altas}+1}} \\ Z'_{exp_{n_{bajas}-1}} - Z'_{exp_{n_{altas}+1}} \\ 1 \\ \omega_{max_{exp}} \cdot [Z'_{exp_{n_{bajas}-1}} - Z'_{exp_{n_{altas}+1}}] \\ 1 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^4 \quad (10.18)$$

Tabla 10.5: Ajuste de la zona de frecuencias medias del espectro de referencia al circuito $R(RQ)$

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)	Error (%)
R_0	$m\Omega$	5.732	± 0.024	0.21
R_1	$m\Omega$	38.36	± 0.13	0.17
Q_1	$mF \cdot s^{-0.1066}$	440.2	± 6.5	0.15
α_1		0.8934	± 0.0027	0.74
R^2	%	99.87		

10.2.2.3 Circuito de referencia

La tabla 10.5 recoge los resultados del proceso de ajuste de la zona de frecuencias medias del espectro de referencia, mediante el circuito $R(RQ)$. La figura 10.4 muestra la superposición del espectro asociado con el circuito ajustado, con el espectro de referencia. En dicha figura se observa como el circuito ajustado es capaz de modelar correctamente la zona de frecuencias medias del espectro de referencia. Esta observación es consistente con el valor elevado del coeficiente de determinación del ajuste: 99.87 %. Además en la tabla 10.5 se puede observar como el error relativo es inferior al 1 % para todos los parámetros de ajuste. Se puede deducir que todos los parámetros tienen una contribución significativa al modelo, y por lo tanto, que no se puede eliminar ninguno de ellos del modelo. Por todos estos motivos, se puede considerar que el ajuste obtenido modela satisfactoriamente el espectro de referencia. Dicho ajuste se consideró como el circuito de referencia para este estudio. Dicho circuito viene representado en la figura 10.5.

Al introducir los valores ajustados de cada uno de los parámetros, recogidos en la tabla 10.5, en la ecuación 10.13, se obtiene la expresión del modelo del circuito de referencia, que se denotará por $Z_{\text{Cir. Ref.}}(f)$. Dicho modelo se empleó para simular el circuito de referencia: se determinó la impedancia compleja del circuito de referencia para cada una de las frecuencias de la lista de frecuencias del espectro de referencia, correspondientes con la zona de frecuencias medias. Se definen los vectores de componentes simuladas del circuito de referencia, \vec{Z}'_{sim} y \vec{Z}''_{sim} :

$$\vec{Z}'_{sim} = \begin{pmatrix} \Re \left[Z_{\text{Cir. Ref.}} \left(f_{\text{ref}_{n_{\text{altas}}+1}} \right) \right] \\ \Re \left[Z_{\text{Cir. Ref.}} \left(f_{\text{ref}_{n_{\text{altas}}+2}} \right) \right] \\ \vdots \\ \Re \left[Z_{\text{Cir. Ref.}} \left(f_{\text{ref}_{n_{\text{bajas}}-2}} \right) \right] \\ \Re \left[Z_{\text{Cir. Ref.}} \left(f_{\text{ref}_{n_{\text{bajas}}-1}} \right) \right] \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{N_{\text{medias}}} \quad (10.19)$$

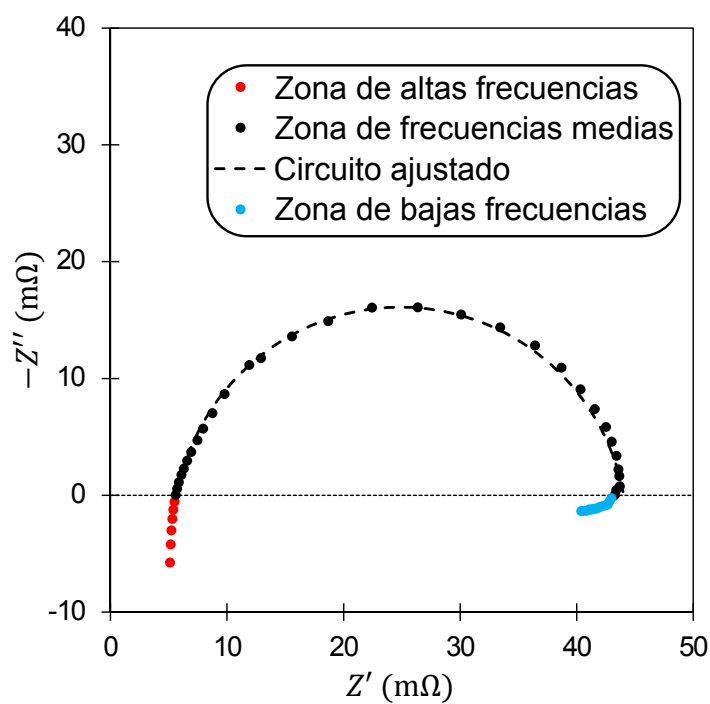
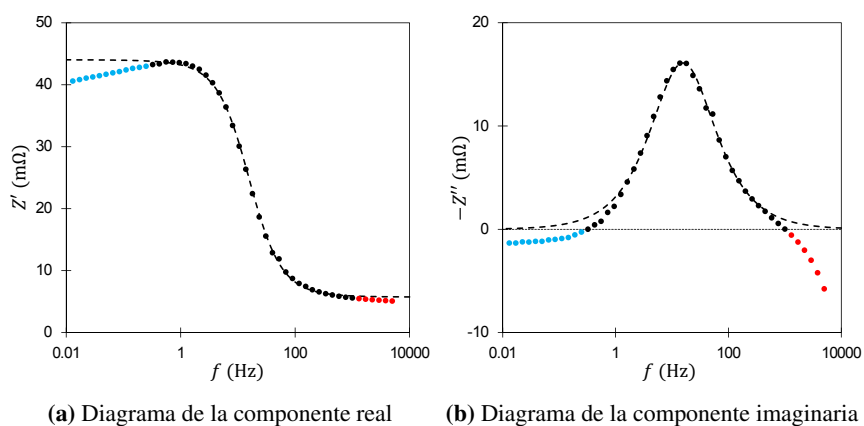


Figura 10.4: Ajuste de la zona de frecuencias medias del espectro de referencia

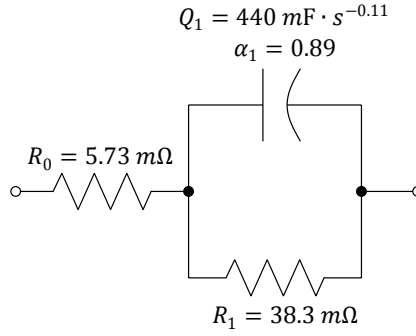


Figura 10.5: Circuito de referencia

$$\vec{Z}''_{sim} = \begin{pmatrix} \Im \left[Z_{\text{Cir. Ref.}} \left(f_{\text{ref}_{n_{\text{altas}}+1}} \right) \right] \\ \Im \left[Z_{\text{Cir. Ref.}} \left(f_{\text{ref}_{n_{\text{altas}}+2}} \right) \right] \\ \vdots \\ \Im \left[Z_{\text{Cir. Ref.}} \left(f_{\text{ref}_{n_{\text{bajas}}-2}} \right) \right] \\ \Im \left[Z_{\text{Cir. Ref.}} \left(f_{\text{ref}_{n_{\text{bajas}}-1}} \right) \right] \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{N_{\text{medias}}} \quad (10.20)$$

Donde f_{ref_i} denota el elemento i -ésimo de la lista de frecuencias del espectro de referencia. La matriz espectral simulada del circuito de referencia, $\mathbf{S}_{sim} \in \mathcal{M}_{N_{\text{medias}} \times 3}(\mathbb{R})$, se define como:

$$\mathbf{S}_{sim} = \left(\vec{f}_{sim} \quad \vec{Z}'_{sim} \quad \vec{Z}''_{sim} \right) = \begin{pmatrix} f_{\text{ref}_{n_{\text{altas}}+1}} & Z'_{sim_1} & Z''_{sim_1} \\ f_{\text{ref}_{n_{\text{altas}}+2}} & Z'_{sim_2} & Z''_{sim_2} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ f_{\text{ref}_{n_{\text{bajas}}-2}} & Z'_{sim_{N_{\text{medias}}-1}} & Z''_{sim_{N_{\text{medias}}-1}} \\ f_{\text{ref}_{n_{\text{bajas}}-1}} & Z'_{sim_{N_{\text{medias}}}} & Z''_{sim_{N_{\text{medias}}}} \end{pmatrix} \quad (10.21)$$

Por un lado, la primera columna de la matriz \mathbf{S}_{sim} corresponde con el subconjunto de la primera columna de la matriz espectral de referencia asociado con la zona de frecuencias medias. Por otro lado, las dos columnas siguientes corresponden con los valores de las componentes de la impedancia simuladas con el circuito de referencia, a las frecuencias correspondientes.

10.3 Diseño experimental

10.3.1 Selección del tipo de diseño experimental

Existen varios tipos de diseños experimentales que se pueden emplear en este estudio. La primera opción corresponde con la estrategia “uno tras otro”. En este tipo de diseño experimental, se varía uno de los factores mientras se mantienen constantes todos los demás. Esta estrategia no permite estudiar interacciones entre factores, el análisis de los resultados es muy complejo y se pueden obtener conclusiones erróneas debido a la no independencia de las observaciones causada por la sucesión lineal de las experiencias [11]. La otra opción es emplear un diseño factorial. Dichos diseños de experimentos se suelen emplear en experimentos que involucran un gran número de factores y en los que se quiere estudiar la interacción entre ellos [12]. Además, los diseños factoriales requieren un número mucho menor de experiencias para analizar el mismo número de factores, que su homólogo “uno tras otro” [13]. Por estos motivos, en este trabajo, se decidió emplear un diseño factorial; en particular, un diseño 2^k .

Diseños factoriales

En estadística, se denomina diseño factorial completo al diseño experimental que consiste en dos o más factores, que toman valores discretos, y cuyos experimentos consisten en todas las combinaciones posibles de niveles de los diferentes factores. En caso que el número de combinaciones del diseño factorial completo sea demasiado grande, se puede recurrir a un diseño factorial fraccional, en el que se omiten algunas de las combinaciones posibles. El diseño factorial más sencillo es el diseño 2^k . En dicho diseño experimental, se consideran k factores con 2 niveles: un nivel alto (+1) y un nivel bajo (-1).

Los diseños factoriales fueron empleados por primera vez por John Bennet Lawes y Joseph Henry Gilbert en la estación experimental de Rothamsted, en el siglo XIX. Pero el término “factorial” no fue acuñado hasta 1926, cuando Ronald Aylmer Fisher lo empleó en su libro “The Design of Experiments”. En dicha obra, Fisher ilustró el concepto de diseño factorial mediante la metáfora siguiente:

“No aphorism is more frequently repeated in connection with field trials, than that we must ask Nature few questions, or, ideally, one question at a time. The writer is convinced that this view is wholly mistaken. Nature will best respond to a logical and carefully thought out questionnaire.”



Factores, niveles, tratamientos y variables respuesta

Las variables independientes de entrada de un diseño experimental se denominan factores. Cada uno de los valores que puede tomar un factor, se denomina nivel de dicho factor. Cada experimento consiste en una combinación de los diferentes factores, cada uno con un determinado nivel. Cada una de estas combinaciones de factores con diferentes niveles, se denomina tratamiento. Finalmente, las variables de salida del diseño experimental se denominan variables respuesta o variables output.

10.3.2 Factores y niveles

El objetivo de este trabajo es analizar el efecto de los parámetros de medida. Por lo tanto, los factores considerados para el diseño factorial del presente estudio, fueron los 5 parámetros de medida:

- Factor 1: Tiempo de integración (τ_I).
- Factor 2: Número mínimo de ciclos de integración (v_I).
- Factor 3: Número de ciclos de estabilización (v_S).
- Factor 4: Tiempo máximo de estabilización (τ_S).
- Factor 5: Fracción mínima de ciclo de estabilización (ξ_S).

En este caso, el vector de factores se define como:

$$\vec{x}_f = \begin{pmatrix} \tau_I \\ v_I \\ v_S \\ \tau_S \\ \xi_S \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^5 \quad (10.22)$$

En el vector anterior, los factores τ_I y τ_S vienen expresados en segundos; los factores v_I y v_S , en ciclos; y ξ_S en fracción de ciclo (por 1). Por un lado, los factores τ_I , τ_S y ξ_S son variables cuantitativas continuas, que pueden tomar cualquier valor en su intervalo de definición. Por otro lado, los factores v_I y v_S son variables cuantitativas discretas, que sólo pueden tomar valores enteros de su intervalo de definición.

Tabla 10.6: Valores cuantitativos de los niveles codificados de los diferentes factores

Factor	Unidades	Nivel -1	Nivel 0	Nivel +1
τ_I	s	0.10	0.55	1.00
ν_I	ciclos	1	3	5
ν_S	ciclos	5	10	15
τ_S	s	1.0	20.5	40.0
ξ_S		0.00	0.25	0.50

Los valores de los parámetros de medida empleados por defecto por el programa NOVA[®] son [2]:

$$\vec{x}_{f\text{NOVA}} = \begin{pmatrix} 0.125 \\ 1 \\ 10 \\ 1.0 \\ 0.00 \end{pmatrix} \quad (10.23)$$

Como se introdujo en el apartado anterior, se seleccionó un diseño 2^k para el presente trabajo. Al considerarse 5 factores, se empleó un diseño 2^5 : se consideraron dos niveles para cada uno de los 5 factores. Según la nomenclatura empleada en esta Tesis, el nivel bajo se denomina “nivel -1”; y el nivel alto, “nivel +1”. Los niveles bajo y alto de cada factor se seleccionaron en base a los valores por defecto del programa NOVA[®]. Dichos valores se recogen en la tabla 10.6.

Un diseño 2^5 tradicional sin replicar permite estudiar únicamente efectos principales lineales de los factores considerados y puede presentar problemas para la posterior validación de los resultados. Para poder considerar un número mayor de interacciones y efectos no lineales se requiere un conjunto de datos mayor al proporcionado por un diseño 2^5 tradicional sin replicar [12]. Existen dos estrategias principales para conseguir esto: la replicación del diseño o la incorporación de centerpoints al diseño. En el presente caso, la replicación del diseño conduciría a un número de experimentos demasiado elevado. Por este motivo, esta estrategia fue desestimada, y consecuentemente, se empleó la estrategia de la incorporación de centerpoints al diseño experimental. Un centerpoint es un tratamiento en el que se considera un nivel intermedio (i.e. nivel 0) de todos los factores. Dicho nivel intermedio corresponde con la media aritmética de los niveles -1 y +1 del factor correspondiente. Los niveles 0 de los factores considerados en este trabajo se recogen en la tabla 10.6.

10.3.3 Tratamientos

Según la nomenclatura empleada en esta Tesis, los tratamientos se denotan por un vector línea de signos 5-dimensional. El orden de los elementos en dicho vector coincide con el orden de los factores en el vector de factores. Los signos empleados en este trabajo son:

- +: El factor correspondiente está en su nivel +.
- -: El factor correspondiente está en su nivel -.
- 0: El factor correspondiente está en su nivel 0.

Así por ejemplo, el vector 5-dimensional de signos (-; -; +; -; +) denota al tratamiento en el que los factores 1, 2 y 4 están en su nivel bajo; y los factores 3 y 5 están en su nivel alto.

En este trabajo se consideró un diseño factorial completo 2^5 . Esto implica que se consideraron todos los posibles tratamientos construidos a partir de la combinación de los niveles alto y bajo de cada uno de los 5 factores. Además, se consideró un tratamiento suplementario: el centerpoint. La tabla 10.7 resume todos los tratamientos considerados en este estudio.

Una propiedad fundamental que debe cumplir un diseño experimental es la propiedad de ortogonalidad. En general, se dice que los factores F_α con i niveles, y F_β con j niveles son ortogonales, si en los tratamientos del diseño, en cada uno de los i niveles del factor F_α aparecen en las mismas proporciones los j niveles del factor F_β . La propiedad de ortogonalidad permite separar los efectos de cada uno de los factores sobre la variable dependiente: las estimaciones así obtenidas para el efecto de un factor no están sesgadas por los efectos de los otros factores [12]. Los diseños completos o equilibrados (como el seleccionado en el presente caso) tienen la propiedad fundamental que todos los efectos (efectos simples, interacciones entre efectos simples, y efectos de orden mayor) son ortogonales entre sí [11]. Por ello, en este caso, la propia selección del tipo de diseño experimental garantiza el cumplimiento de la propiedad de ortogonalidad. Una manera alternativa de verificar que se cumple la propiedad de ortogonalidad es analizar la matriz de correlaciones del diseño experimental. Para el diseño experimental considerado en este trabajo, dicha matriz corresponde con la matriz identidad. Esto demuestra que el diseño experimental considerado es un diseño completamente ortogonal, que por lo tanto, no presenta ninguna correlación entre los diferentes factores. Esto garantiza que se pueden obtener estimaciones del efecto de cada factor, sin sesgo alguno debido a los efectos del resto de factores.

Tabla 10.7: Tratamientos considerados en el diseño experimental

Tratamiento	Nivel τ_I	Nivel ν_I	Nivel ν_S	Nivel τ_S	Nivel ξ_S
(-;-;-;-;-)	-1	-1	-1	-1	-1
(-;-;-;-;+)	-1	-1	-1	-1	+1
(-;-;-;-;-)	-1	-1	-1	+1	-1
(-;-;-;-;+)	-1	-1	-1	+1	+1
(-;-;-;-;-)	-1	-1	+1	-1	-1
(-;-;-;-;+)	-1	-1	+1	-1	+1
(-;-;-;-;-)	-1	-1	+1	+1	-1
(-;-;-;-;+)	-1	-1	+1	+1	+1
(-;-;-;-;-)	-1	+1	-1	-1	-1
(-;-;-;-;+)	-1	+1	-1	-1	+1
(-;-;-;-;-)	-1	+1	-1	+1	-1
(-;-;-;-;+)	-1	+1	-1	+1	+1
(-;-;-;-;-)	-1	+1	+1	-1	-1
(-;-;-;-;+)	-1	+1	+1	-1	+1
(-;-;-;-;-)	-1	+1	+1	+1	-1
(-;-;-;-;+)	-1	+1	+1	+1	+1
(+;-;-;-;-)	+1	-1	-1	-1	-1
(+;-;-;-;+)	+1	-1	-1	-1	+1
(+;-;-;-;-)	+1	-1	-1	+1	-1
(+;-;-;-;+)	+1	-1	-1	+1	+1
(+;-;-;-;-)	+1	-1	+1	-1	-1
(+;-;-;-;+)	+1	-1	+1	-1	+1
(+;-;-;-;-)	+1	-1	+1	+1	-1
(+;-;-;-;+)	+1	-1	+1	+1	+1
(+;-;-;-;-)	+1	+1	-1	-1	-1
(+;-;-;-;+)	+1	+1	-1	-1	+1
(+;-;-;-;-)	+1	+1	-1	+1	-1
(+;-;-;-;+)	+1	+1	-1	+1	+1
(+;-;-;-;-)	+1	+1	+1	-1	-1
(+;-;-;-;+)	+1	+1	+1	-1	+1
(+;-;-;-;-)	+1	+1	+1	+1	-1
(+;-;-;-;+)	+1	+1	+1	+1	+1
(0;0;0;0;0)	0	0	0	0	0

10.3.4 Orden de experimentos

Otro aspecto importante de un diseño experimental es el orden en el que se realizan los diferentes experimentos. Una de las hipótesis principales necesarias para poder realizar el estudio estadístico de los resultados del diseño experimental, es que los experimentos deben ser independientes entre sí desde un punto de vista probabilístico [13]. La mejor manera de asegurar el cumplimiento de esta hipótesis es emplear un diseño completamente aleatorizado [12]. En dicho tipo de diseño experimental el orden de los experimentos es totalmente aleatorio. Al aleatorizar el orden de los experimentos, se aleatorizan todos los factores no controlados por el experimento. De esta manera se transforma la variabilidad sistemática en ruido aleatorio, previniendo así, la introducción de sesgos en el experimento debidos al orden de las experiencias [11].

Puesto que en este estudio se decidió emplear un diseño experimental completamente aleatorizado, el orden de los diferentes tratamientos se determinó aleatoriamente. El método empleado en este caso para la aleatorización fue un método probabilístico simple. Dicho método se implementó en Mathcad®. El programa implementado en Mathcad® generó el orden aleatorio que se siguió para realizar los diferentes experimentos del diseño experimental.

10.3.5 Variables output

En el presente estudio se quiere comparar los espectros obtenidos para cada uno de los tratamientos del diseño experimental con el espectro de referencia. Por lo tanto, las variables outputs deben ser variables cuantificadoras de la diferencia entre el espectro experimental obtenido para un determinado tratamiento, y el espectro de referencia. El error cuadrático medio es un buen parámetro para comparar dos nubes de puntos [14]. En general, se define el error cuadrático medio de una nube de puntos (contenida en un vector \vec{x}) respecto a una nube de puntos de referencia (contenida en un vector \vec{x}_{ref}) como:

$$MSE = \frac{1}{N_p} \cdot \sum_{i=1}^{N_p} (x_i - x_{\text{ref}_i})^2 \quad (10.24)$$

Particularizando esta definición a los espectros EIS (constituidos por una parte real y una parte imaginaria), y diferenciando entre las tres zonas de frecuencias definidas en el apartado 10.2.1, se define el error cuadrático medio del espectro experimental respecto al espectro de referencia en la zona de altas frecuencias (MSE_{altas}), en la zona de frecuencias medias (MSE_{medas}) y en la zona de bajas frecuencias (MSE_{bajas}), mediante las expresiones:

$$MSE_{\text{altas}} = \frac{1}{N_{\text{altas}}} \cdot \sum_{i=1}^{n_{\text{altas}}} \left(Z'_{\text{exp}_i} - Z'_{\text{ref}_i} \right)^2 + \left(Z''_{\text{exp}_i} - Z''_{\text{ref}_i} \right)^2 \quad (10.25)$$

$$MSE_{medias} = \frac{1}{N_{medias}} \cdot \sum_{i=n_{altas}+1}^{n_{bajas}-1} \left(Z'_{exp_i} - Z'_{ref_i} \right)^2 + \left(Z''_{exp_i} - Z''_{ref_i} \right)^2 \quad (10.26)$$

$$MSE_{bajas} = \frac{1}{N_{bajas}} \cdot \sum_{i=n_{bajas}}^{N_f} \left(Z'_{exp_i} - Z'_{ref_i} \right)^2 + \left(Z''_{exp_i} - Z''_{ref_i} \right)^2 \quad (10.27)$$

Donde Z'_{exp_i} y Z''_{exp_i} denotan respectivamente la parte real y la parte imaginaria, del punto i -ésimo del espectro experimental: los elementos de la fila i -ésima de la segunda y la tercera columna de la matriz espectral experimental, \mathbf{S}_{exp} . Análogamente, Z'_{ref_i} y Z''_{ref_i} denotan los elementos de la fila i -ésima de la segunda y de la tercera columna de la matriz espectral de referencia, \mathbf{S}_{ref} .

Los parámetros anteriores, comparan los puntos del espectro experimental uno a uno, con sus análogos (i.e. asociados al mismo segmento de medida) del espectro de referencia. Sin embargo, más que una comparación punto a punto, lo realmente relevante es comparar el ajuste obtenido a partir del espectro experimental con el ajuste obtenido a partir del espectro de referencia. Esto es así, puesto que el análisis de los espectros de impedancias se suele realizar mediante ajuste de los espectros a circuitos equivalentes. Se define, por lo tanto, el error cuadrático medio del ajuste del espectro experimental respecto al ajuste del espectro de referencia, en la zona de frecuencias medias (MSE_{ajuste}):

$$MSE_{ajuste} = \frac{1}{N_{medias}} \cdot \sum_{i=n_{altas}+1}^{n_{bajas}-1} \left(Z'_{fit}(f_i) - Z'_{sim}(f_i) \right)^2 + \left(Z''_{fit}(f_i) - Z''_{sim}(f_i) \right)^2 \quad (10.28)$$

Donde, por una parte, $Z'_{fit}(f_i)$ y $Z''_{fit}(f_i)$ denotan la parte real y la parte imaginaria obtenidas a partir de la simulación del circuito equivalente obtenido del ajuste del espectro experimental, para la frecuencia f_i . Por otra parte, $Z'_{sim}(f_i)$ y $Z''_{sim}(f_i)$ representan la parte real y la parte imaginaria obtenidas a partir de la simulación del circuito de referencia, para la frecuencia f_i : corresponden con la segunda y tercera columna de la matriz espectral simulada, \mathbf{S}_{sim} , definida en el apartado 10.2.2.3. Evidentemente, para que la comparación anterior tenga sentido, tanto el espectro experimental como el de referencia deben ajustarse al mismo circuito equivalente. Por este motivo, en este capítulo, todos los espectros experimentales se ajustaron al circuito de la figura 10.3, empleando la metodología de ajuste presentada en el apartado 10.2.2. El procedimiento empleado para calcular el parámetro MSE_{ajuste} de un espectro experimental dado, se puede resumir de la siguiente manera:

- Paso 1: Se ajusta el espectro experimental al circuito equivalente $R(RQ)$.
- Paso 2: Se emplea el circuito ajustado para calcular $Z'_{fit}(f_i)$ y $Z''_{fit}(f_i)$, para cada una de las frecuencias de la lista de frecuencias.

- Paso 3: Se calcula MSE_{ajuste} aplicando la expresión 10.28 con los resultados de $Z'_{\text{fit}}(f_i)$ y $Z''_{\text{fit}}(f_i)$, y con la matriz espectral simulada (apartado 10.2.2.3).

Se han definido un total de 4 variables candidatas a ser variables dependientes del diseño experimental. Por una parte, el error cuadrático medio del espectro experimental respecto al espectro de referencia en la zona de frecuencias medias (MSE_{medias}), y el error cuadrático medio del ajuste del espectro experimental respecto al ajuste del espectro de referencia en la zona de frecuencias medias (MSE_{ajuste}), cuantifican la desviación del espectro experimental respecto al de referencia en la misma zona de frecuencias. En el primer caso, se trata de una comparación punto a punto; mientras que en el segundo caso, se trata de una comparación de los ajustes. Por este motivo, estos dos parámetros son parcialmente redundantes. En este caso, se decidió desestimar uno de ellos como variable dependiente del diseño experimental. Puesto que la comparación entre ajustes es más relevante que la comparación punto a punto, se decidió considerar la variable MSE_{ajuste} como variable dependiente del diseño experimental; y desestimar la variable MSE_{medias} . Por otra parte, a nivel del presente estudio, no se conoce con certeza el origen del semicírculo inductivo del espectro a bajas frecuencias. Puede incluso que se trate de un artefacto. Por ello, se decidió omitir del presente estudio dicha zona del espectro, por lo que, se desestimó la variable MSE_{bajas} como variable dependiente del diseño experimental. En resumen, en el diseño experimental considerado en este trabajo, se incluyeron dos variables respuesta: el error cuadrático medio del espectro experimental respecto al espectro de referencia en la zona de altas frecuencias (MSE_{altas}); y el error cuadrático medio del ajuste del espectro experimental respecto al ajuste del espectro de referencia, en la zona de frecuencias medias (MSE_{ajuste}).

10.4 Metodología

Una vez definido el diseño experimental, se procedió a medir el espectro EIS experimental de la monocelda estudiada, empleando cada una de las combinaciones de parámetros de medida consideradas en el diseño experimental. Los espectros experimentales se obtuvieron mediante el montaje experimental descrito en el apartado 7.5. Todas las medidas se realizaron en las mismas condiciones de operación, puesto que el objetivo de este estudio es estudiar el efecto de los parámetros de medida, y no el de los parámetros de operación. Para poder comparar los espectros experimentales con el espectro de referencia, se deben obtener los espectros experimentales en las mismas condiciones de operación que el espectro de referencia. Por este motivo, todos los espectros experimentales se obtuvieron en las condiciones de operación asociadas al espectro de referencia, y recogidas en la tabla 10.3. Además, para poder comparar punto a punto los espectros experimentales con el espectro de referencia, es necesario que la lista de frecuencias de todos los espectros experimentales sea la misma que la del espectro de referencia. Para conseguir esto, se decidió tomar los mismos valores de definición de la lista de frecuencia que los del

espectro de referencia: 50 puntos logarítmicamente repartidos en el rango de frecuencias 5 kHz-10 mHz. Finalmente, puesto que la optimización de la amplitud de la perturbación se realizó en un estudio posterior (capítulo 11), en este estudio se empleó la amplitud comúnmente empleada en estudios EIS de pilas de combustible: el 5 % de la intensidad DC [5-8]. Como se puede ver en la tabla 10.3, la intensidad DC a la que se realizaron todas las medidas fue de 1 A. Por este motivo, se empleó una perturbación de 50 mA (pico a pico) para todos los experimentos de este estudio.

El precondicionado de una pila de combustible puede influir fuertemente en los espectros de impedancias obtenidos [15]. Puesto que se quiere estudiar el efecto de los parámetros de medida, es importante que el espectro del sistema no varíe de un experimento a otro. Por esta razón es vital que se realice un precondicionamiento idéntico y suficientemente largo, antes de cada experimento, para asegurar que el estado del sistema es el mismo en todos los experimentos del estudio. En ensayos preliminares se observó que esto se conseguía manteniendo el sistema en el nivel de polarización deseado para el experimento durante 10 minutos. Por este motivo, se decidió dejar el stack funcionando a 1 A durante 10 minutos antes de cada experimento.

Una vez obtenidos los espectros experimentales para todos los tratamientos considerados en el diseño experimental, se determinaron las 2 variables respuesta (apartado 10.3.5) asociadas a cada uno de los espectros experimentales. De esta manera, se obtuvo el valor de ambas variables output para cada uno de los tratamientos contemplados en el diseño experimental. El número de factores es tan elevado que es inviable realizar el estudio (ni siquiera un estudio cualitativo) del efecto de cada uno de ellos sobre el espectro experimental por comparación directa de los espectros. Por esta razón, se decidió realizar un análisis estadístico de los resultados obtenidos. En primer lugar, se realizó un análisis ANOVA para determinar qué factores tienen un efecto estadísticamente significativo, y el signo de dicho efecto, sobre cada una de las dos variables dependientes. En segundo lugar, se empleó un método de regresión para obtener un modelo empírico que relaciona cada una de las variables dependientes con los factores que tienen un efecto significativo sobre ella. Posteriormente, se empleó el modelo de regresión construido de esta manera para realizar la optimización de los parámetros de medida. Sin embargo, antes de aceptar como válidos los resultados obtenidos, se verificó que los cambios en el espectro experimental se deben únicamente al cambio en los parámetros de medida, y no a un drift en el estado del sistema. Para ello se realizó un estudio ANOVA de ambas variables dependientes respecto a los factores día y orden. Este análisis permitió determinar si se produjo una variación estadísticamente significativa del espectro del sistema con el tiempo.

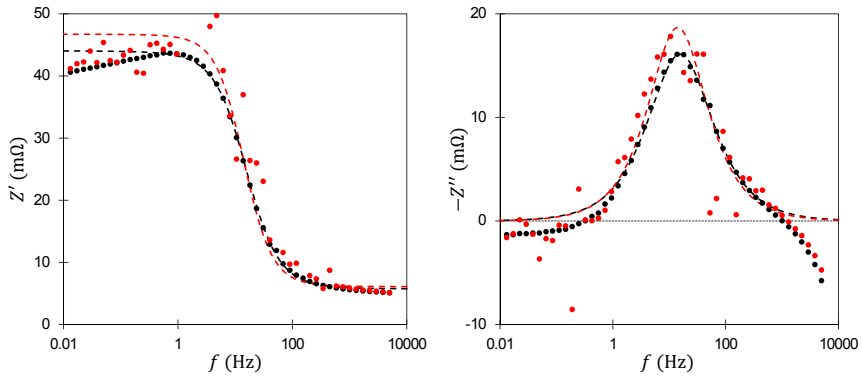
10.5 Resultados y discusión

10.5.1 Resultados experimentales

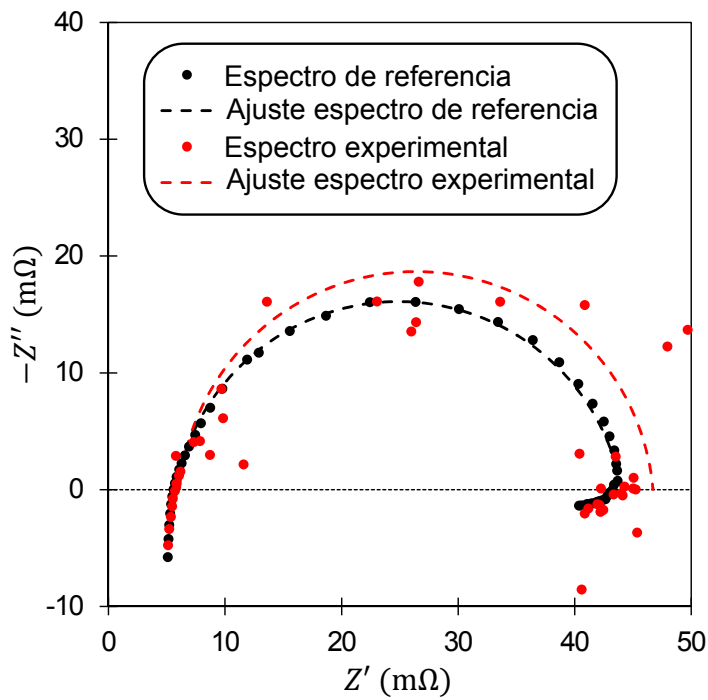
Las figuras 10.6 y 10.7 muestran respectivamente los resultados obtenidos para el experimento $(-; -; +; +; +)$ ($\tau_I = 0.1$ s, $\nu_I = 1$ ciclo, $\nu_S = 15$ ciclos, $\tau_S = 40.0$ s y $\xi_S = 0.5$), y para el experimento $(+; +; +; -; -)$ ($\tau_I = 1.0$ s, $\nu_I = 5$ ciclo, $\nu_S = 15$ ciclos, $\tau_S = 1.0$ s y $\xi_S = 0.0$). En dichas figuras se muestra en rojo el espectro experimental correspondiente, y el ajuste de la zona de frecuencias medias de dicho espectro experimental al circuito $R(RQ)$. Además, en dichas figuras, el espectro de referencia y el espectro del circuito de referencia han sido representados en negro.

Al comparar las figuras 10.6 y 10.7, se puede observar como los parámetros de medida tienen un efecto significativo sobre el espectro experimental que se obtiene, y sobre el ajuste que se deduce de dicho espectro experimental. Esto demuestra la necesidad de realizar el presente estudio. Puesto que los parámetros de medida tienen un efecto significativo sobre el espectro obtenido, es muy importante optimizar dichos parámetros de medida para obtener el espectro experimental de mayor calidad posible.

Si bien la diferencia entre los resultados obtenidos para los experimentos $(-; -; +; +; +)$ y $(+; +; +; -; -)$ es claramente observable, el número de factores es tan grande que es imposible estudiar el efecto de cada uno de ellos por comparación directa de los espectros. Sin embargo, la gran ventaja de los diseños experimentales factoriales es que permiten extraer los resultados mediante análisis estadísticos, aún cuando el número de factores es tan grande que hace totalmente imposible el análisis de los resultados por comparación directa. Los resultados de los análisis estadísticos se presentan en los apartados siguientes.

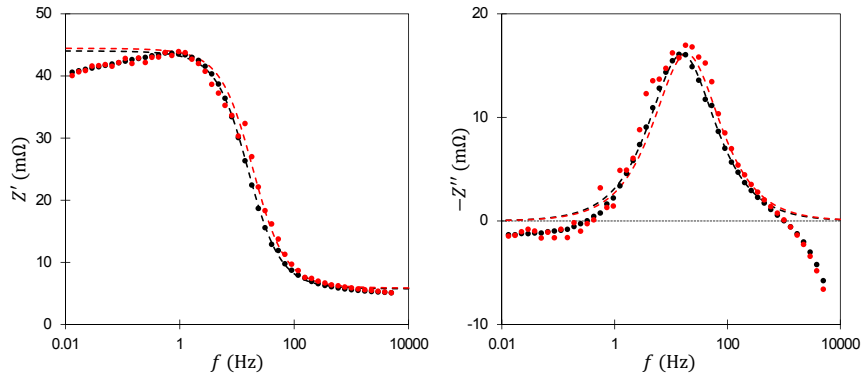


(a) Diagrama de la componente real (b) Diagrama de la componente imaginaria

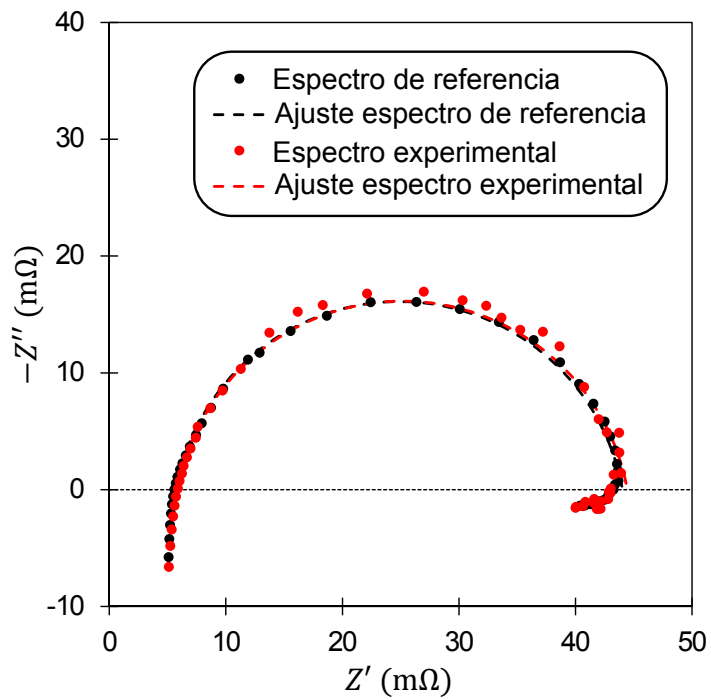


(c) Diagrama de Nyquist

Figura 10.6: Resultados experimentales del experimento para $\tau_I = 0.1\text{s}$, $\nu_I = 1$ ciclo, $\nu_S = 15$ ciclos, $\tau_S = 40.0\text{s}$ y $\xi_S = 0.5$



(a) Diagrama de la componente real (b) Diagrama de la componente imaginaria



(c) Diagrama de Nyquist

Figura 10.7: Resultados experimentales del experimento para $\tau_I = 1.0\text{s}$, $\nu_I = 5$ ciclo, $\nu_S = 15$ ciclos, $\tau_S = 1.0\text{s}$ y $\xi_S = 0.0$

10.5.2 Estudio estadístico del efecto de los factores del diseño experimental

10.5.2.1 Estudio estadístico de MSE_{altas}

En primer lugar, se realizó el estudio ANOVA del efecto de los 5 factores contemplados en el diseño experimental, sobre la variable output MSE_{altas} . Por motivos de claridad y síntesis, en el presente apartado se presentan únicamente las conclusiones principales de dicho estudio estadístico. El estudio estadístico completo, junto con las validaciones pertinentes, se puede consultar en los apéndices de esta Tesis, disponibles en la versión electrónica de este documento.

El análisis ANOVA demostró que ninguno de los factores contemplados en el diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la variable dependiente MSE_{altas} , con un nivel de confianza del 95.0 %. Se deduce que ninguno de los parámetros de medida tiene un efecto significativo sobre la zona de altas frecuencias del espectro, en el rango estudiado para cada uno de dichos parámetros. Esto se puede deber a que dicha zona de altas frecuencias corresponde con la impedancia de los cables [16]. Los cables son un sistema eléctrico (no electroquímico) estable. Por este motivo, el nivel de ruido y de inestabilidad temporal que presentan es mucho menor que la que presenta el propio sistema electroquímico [1]. Por ello, incluso con etapas de adquisición cortas se consiguen medidas buenas. Y por ser frecuencias altas, incluso con etapas de estabilización de un gran número de ciclos, el tiempo de estabilización no es suficientemente largo para que se produzca un drift en el sistema. Y, en consecuencia, ninguno de los parámetros de medida tienen un efecto significativo sobre MSE_{altas} .

10.5.2.2 Estudio estadístico de MSE_{ajuste}

En segundo lugar, se realizó el estudio ANOVA del efecto de los 5 factores contemplados en el diseño experimental, sobre la variable output MSE_{ajuste} . Al igual que en el apartado 10.5.2.1, por motivos de claridad y síntesis, en el presente apartado se presentan únicamente las conclusiones principales de dicho estudio estadístico. El estudio estadístico completo, junto con las validaciones pertinentes, se puede consultar en los apéndices de esta Tesis, disponibles en la versión electrónica de este documento.

El análisis ANOVA demostró que los factores v_I , v_S y τ_S , y las interacciones $\tau_I \cdot v_I$ y $\tau_S \cdot \xi_S$, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente MSE_{ajuste} , con un nivel de confianza del 95.0 %. Se observa que las dos interacciones estadísticamente significativas son interacciones entre parámetros de definición de la misma etapa de medida: por una parte, la interacción $\tau_I \cdot v_I$ está asociada con los dos parámetros de la etapa de adquisición; mientras que por otra parte, la interacción $\tau_S \cdot \xi_S$ está asociada con dos parámetros de la

etapa de estabilización. Por este motivo, se decidió denominar a estas interacciones, la interacción de adquisición ($\tau_I \cdot \nu_I$) y la interacción de estabilización ($\tau_S \cdot \xi_S$).

Además, el orden de los factores por orden decreciente de la magnitud de sus efectos es: τ_S , ξ_S , ν_S , ν_I y τ_I . Se observa como los parámetros con mayor impacto sobre la variable dependiente son los parámetros asociados con la etapa de estabilización, en especial los parámetros τ_S y ξ_S , asociados con los segmentos de medida de frecuencias bajas y muy bajas. Comparando la importancia relativa de cada parámetro con los parámetros de definición de su propia etapa de medida (adquisición y estabilización), se observa que el parámetro τ_S es el factor de mayor efecto para la etapa de estabilización; mientras que el parámetro ν_I es el factor de mayor efecto en la etapa de adquisición. Se deduce que en el seno de cada etapa de medida, el parámetro asociado a frecuencias bajas es el de mayor importancia relativa sobre MSE_{ajuste} .

Finalmente, por una parte, los parámetros τ_S y ξ_S tienen un efecto positivo sobre la variable MSE_{ajuste} : un aumento en dichos parámetros se traduce en un valor más alto de MSE_{ajuste} , y por lo tanto, en un ajuste del espectro experimental más alejado del ajuste del espectro de referencia. Por otra parte, los parámetros τ_I , ν_I y ν_S tienen un efecto negativo sobre la variable MSE_{ajuste} : un aumento en dichos parámetros se traduce en un valor más bajo de MSE_{ajuste} , y por lo tanto, en un ajuste del espectro experimental más próximo al ajuste del espectro de referencia. Esto se debe a que los parámetros τ_S y ξ_S definen la etapa de estabilización para segmentos de medida de bajas frecuencias y frecuencias muy bajas. Para esas frecuencias el drift del sistema es significativo [17]. Por este motivo, una etapa de estabilización de mayor duración (asociada a valores mayores de τ_S y/o ξ_S) se traduce en un drift mayor desde el inicio de la medida del espectro al final de la medida del espectro. Esto provoca que el espectro experimental se aleje más del espectro de referencia; lo que equivale a un valor mayor de MSE_{ajuste} . Por el contrario, para altas frecuencias, el drift no es apreciable (un gran número de ciclos se realizan en un tiempo pequeño), y la etapa de estabilización permite evitar las inestabilidades que presentan los sistemas de pilas de combustible a altas frecuencias [16]. Por este motivo, el aumento del parámetro ν_S mejora el espectro experimental (i.e. ajuste del espectro experimental más próximo al ajuste del espectro de referencia). Por otra parte, el aumento de duración de la etapa de adquisición mejora el espectro tanto a altas frecuencias como a bajas frecuencias, al menos en el rango estudiado en el presente estudio. Esto se debe a que una etapa de adquisición mayor se traduce en un mayor muestreo de la señal, y por lo tanto, en la obtención de un valor con menor dispersión, en promedio más cercano al valor de referencia; lo que equivale a un valor menor de MSE_{ajuste} .

En resumen, los cinco parámetros de medida tienen un efecto significativo sobre la zona de frecuencias medias del espectro. En el rango de los parámetros estudiado en el presente estudio, un aumento de la duración de la etapa de adquisición tiene siempre un efecto de mejora del espectro; mientras que la etapa de estabilización tiene un efecto de mejora para frecuencias altas, y un efecto de empeoramiento para frecuencias bajas y muy bajas.

10.5.3 Estudio estadístico del efecto de los factores día y orden

10.5.3.1 Estudio estadístico de MSE_{altas}

En tercer lugar, se realizó el estudio ANOVA del efecto de los factores día y orden, sobre la variable output MSE_{altas} . Al igual que en los apartados 10.5.2.1 y 10.5.2.2, por motivos de claridad y síntesis, en el presente apartado se presentan únicamente las conclusiones principales de dicho estudio estadístico. El estudio estadístico completo, junto con las validaciones pertinentes, se puede consultar en los apéndices de esta Tesis, disponibles en la versión electrónica de este documento.

El análisis ANOVA demostró que el factor día tiene un efecto significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente MSE_{altas} ; mientras que la variable orden (orden de los experimentos en un mismo día) no tiene un efecto estadísticamente significativo sobre dicha variable, con un nivel de confianza del 95.0 %. Se deduce que no hay un drift del sistema a largo plazo, puesto que sino también debería haber dependencia con el orden, y no sólo con el día. Lo que varía de un día a otro es la colocación de los cables de medida, puesto que es imposible colocarlos exactamente igual dos días seguidos. Este es el motivo por el que el factor día es estadísticamente significativo: la zona de altas frecuencias del espectro es tan sensible a la colocación exacta de los cables, que las pequeñas modificaciones de posición son detectables con dicha zona de altas frecuencias del espectro. Puesto que durante el mismo día no se modifica la posición de los cables (se colocan al principio del día, y se retiran al acabar el trabajo experimental del día), el orden no tiene un efecto significativo sobre MSE_{altas} . Este hecho convierte a la zona de altas frecuencias del espectro en un buen indicador de verificación de que la conexión y la colocación de los cables se han realizado correctamente.

10.5.3.2 Estudio estadístico de MSE_{ajuste}

Finalmente, se realizó el estudio ANOVA del efecto de los factores día y orden, sobre la variable output MSE_{ajuste} . Al igual que en los apartados 10.5.2.1, 10.5.2.2 y 10.5.3.1, por motivos de claridad y síntesis, en el presente apartado se presentan únicamente las conclusiones principales de dicho estudio estadístico. El estudio estadístico completo, junto con las validaciones pertinentes, se puede consultar en los apéndices de esta Tesis, disponibles en la versión electrónica de este documento.

El análisis ANOVA demostró que ni el factor día, ni el factor orden, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente MSE_{ajuste} , con un nivel de confianza del 95.0 %. Se deduce que el sistema no presenta un drift temporal; y por lo tanto, las variaciones observadas en la zona de frecuencias medias de los espectros experimentales se deben a la variación de los factores considerados en el diseño experimental, y no a una evolución temporal del sistema. Por este motivo, las conclusiones sobre el efecto de los factores

considerados en el diseño experimental presentadas en el apartado 10.5.2.2 se pueden considerar válidas.

Además, el hecho de que la variable MSE_{ajuste} no dependa del factor día, mientras que la variable MSE_{altas} sí depende de dicho factor, implica que la zona de frecuencias medias del espectro no se ve significativamente afectada por la colocación exacta de los cables de medida. Dicha colocación afecta únicamente a la zona de altas frecuencias del espectro, asociada con la impedancia de los cables de medida; y no afecta al resto del espectro.

10.5.4 Modelo de regresión

En el apartado 10.5.3, se ha demostrado que no existen evidencias significativas de un drift temporal del sistema. Por este motivo, se puede considerar que las variaciones en los espectros se deben únicamente a la modificación de los parámetros de medida de un experimento a otro. En consecuencia, se pueden aceptar como válidas las conclusiones sobre el efecto de cada parámetro de medida sobre cada una de las dos variables dependientes, enunciadas en el apartado 10.5.2.

Por una parte, la variable dependiente MSE_{altas} no depende significativamente de ninguno de los 5 factores experimentales considerados. Por este motivo, no se construyó un modelo de regresión para dicha variable dependiente; puesto que al tener un nivel constante con los parámetros de medida, no tiene sentido incluirla en el proceso de optimización.

Por otra parte, la variable MSE_{ajuste} depende significativamente de los factores v_I , v_S y τ_S ; y de las interacciones $\tau_I \cdot v_I$ y $\tau_S \cdot \xi_S$. Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 5 términos: los tres factores principales v_I , v_S y τ_S ; y las dos interacciones significativas, la interacción de adquisición ($\tau_I \cdot v_I$) y la interacción de estabilización ($\tau_S \cdot \xi_S$). Es recomendable incluir en un modelo de regresión todos los factores que aparecen en las interacciones significativas, aún cuando los efectos principales de dichos factores no son significativos [11]. Por este motivo, se decidió incluir también los factores τ_I y ξ_S en el modelo de regresión; puesto que a pesar de tener efectos principales no significativos, están presentes en interacciones significativas. El modelo de regresión propuesto en este trabajo corresponde con:

$$MSE_{\text{ajuste}}(\tau_I, v_I, v_S, \tau_S, \xi_S) = a_{\tau_I \cdot v_I} \cdot \tau_I \cdot v_I + a_{\tau_S \cdot \xi_S} \cdot \tau_S \cdot \xi_S + b_{\tau_I} \cdot \tau_I + b_{v_I} \cdot v_I + b_{v_S} \cdot v_S + b_{\tau_S} \cdot \tau_S + b_{\xi_S} \cdot \xi_S + c \quad (10.29)$$

Donde $a_{\tau_I \cdot v_I}$ y $a_{\tau_S \cdot \xi_S}$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados a la interacción de adquisición y a la interacción de estabilización. Los coeficientes b_i corresponden con los coeficientes asociados a los efectos principales de cada uno de los factores. Y finalmente, c es el término constante del modelo.

El modelo anterior se puede expresar en forma matricial:

$$MSE_{\text{ajuste}}(\vec{x}_f) = \frac{1}{2} \cdot \vec{x}_f^\dagger \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{x}_f + \vec{b} \cdot \vec{x}_f + c \quad (10.30)$$

Donde \vec{x}_f denota el vector de factores, definido en el apartado 10.3.2. El operador \cdot denota el producto interior, y \dagger denota el operador traspuesta. Puesto que por convención en este trabajo los vectores se consideran como vectores columna, \vec{x}_f^\dagger es un vector fila. Por un lado, $\mathbf{A} \in \mathcal{M}_{5 \times 5}(\mathbb{R})$ denota la matriz de efectos de segundo orden. Puesto que en este caso, los dos únicos efectos de segundo orden que se han considerado como significativos son la interacción de adquisición y la interacción de estabilización, se tiene que:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & a_{\tau_I \cdot v_I} & 0 & 0 & 0 \\ a_{\tau_I \cdot v_I} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_{\tau_S \cdot \xi_S} \\ 0 & 0 & 0 & a_{\tau_S \cdot \xi_S} & 0 \end{pmatrix} \quad (10.31)$$

Por otro lado, $\vec{b} \in \mathbb{R}^5$ denota el vector de efectos principales:

$$\vec{b} = \begin{pmatrix} b_{\tau_I} \\ b_{v_I} \\ b_{v_S} \\ b_{\tau_S} \\ b_{\xi_S} \end{pmatrix} \quad (10.32)$$

La tabla 10.8 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión. Dichos valores se obtuvieron mediante la aplicación de una técnica de regresión a los resultados de MSE_{ajuste} . Como se puede observar en la tabla anteriormente citada, el modelo ajustado tiene un coeficiente de determinación del 83.35 %, lo que implica que el modelo ajustado es capaz de explicar el 83.35 % de la variabilidad observada en la variable dependiente MSE_{ajuste} . Generalmente, se considera que un modelo de regresión modela lo suficientemente bien una nube de puntos experimental cuando es capaz de explicar al menos $3/4$ de la variabilidad de la variable dependiente, lo que equivale a que tenga un coeficiente de determinación mayor o igual al 75.00 % [11]. Según este criterio, se puede deducir que el modelo de regresión construido en el presente apartado es aceptable de un punto de vista del porcentaje de variabilidad de la variable dependiente que es capaz de explicar.

La figura 10.8 corresponde con el gráfico de valores predichos por el modelo en función de los valores experimentales. En dicho tipo de gráfico, un ajuste perfecto se traduce por una nube de puntos sobre la diagonal del primer cuadrante; mientras que una nube de puntos

Tabla 10.8: Coeficientes del modelo de regresión de MSE_{ajuste}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
c	Ω^2	8.84×10^{-6}	$\pm 0.22 \times 10^{-6}$
b_{τ_I}	$\Omega^2 \cdot s^{-1}$	-6.97×10^{-6}	$\pm 0.23 \times 10^{-6}$
b_{v_I}	Ω^2	-1.58×10^{-6}	$\pm 0.44 \times 10^{-6}$
b_{v_S}	Ω^2	-3.06×10^{-7}	$\pm 0.11 \times 10^{-7}$
b_{τ_S}	$\Omega^2 \cdot s^{-1}$	1.69×10^{-8}	$\pm 0.41 \times 10^{-8}$
b_{ξ_S}	Ω^2	8.37×10^{-6}	$\pm 0.32 \times 10^{-6}$
$a_{\tau_I \cdot v_I}$	$\Omega^2 \cdot s^{-1}$	-1.57×10^{-6}	$\pm 0.62 \times 10^{-6}$
$a_{\tau_S \cdot \xi_S}$	$\Omega^2 \cdot s^{-1}$	3.21×10^{-7}	$\pm 0.12 \times 10^{-7}$
R^2	%	83.35	

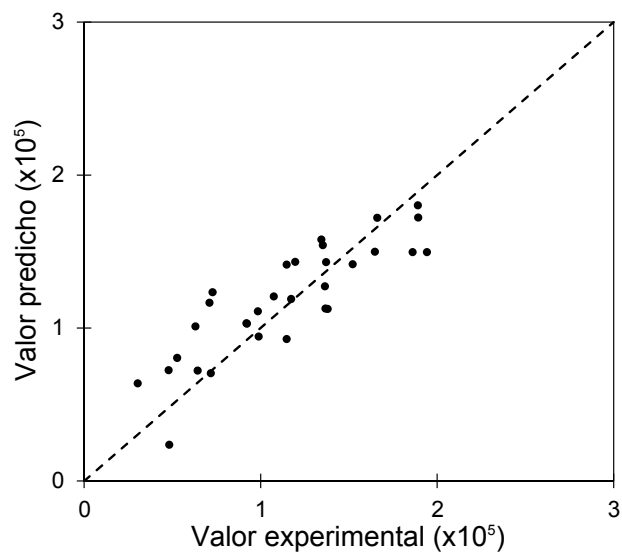
**Figura 10.8:** Gráfico de valores predichos versus valores observados

Tabla 10.9: Tabla ANOVA del contraste de regresión

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Modelo	2.94×10^{-10}	7	4.20×10^{-11}	2.66	0.0104
Residual	3.95×10^{-10}	25	1.58×10^{-11}		
Total	6.90×10^{-10}	32			

muy dispersa alrededor de la diagonal es indicador de un ajuste malo. En este caso, se observa como los puntos se encuentran bastante próximos a la diagonal. Se deduce que el modelo construido es capaz de modelar convenientemente los datos experimentales. Esta observación es consistente con el valor del coeficiente de determinación del modelo.

Una vez comprobado que el modelo es capaz de explicar gran parte de la variabilidad experimental de la variable dependiente, el siguiente paso es comprobar que el modelo construido es significativo. Para ello se considera el siguiente contraste de hipótesis:

$$\begin{cases} H_0 : \text{El modelo no es significativo} \\ H_1 : \text{El modelo es significativo} \end{cases} \quad (10.33)$$

Dicho test puede realizarse mediante el test ANOVA para el contraste de regresión, cuya tabla de resultados viene dada por la tabla 10.9. Puesto que el p-valor asociado al presente test es menor a 0.05 (asociado a un grado de confianza del 95.0 %), se puede deducir que hay suficientes evidencias estadísticas para desestimar la hipótesis nula, con dicho grado de confianza. Esto implica, que hay suficientes evidencias estadísticas para considerar que el modelo construido es significativo.

Antes de aceptar el modelo hay que verificar que las hipótesis en las que se basa el método de regresión (empleado para obtener el modelo) se cumplen. Las hipótesis sobre las que se basa el análisis de regresión son las mismas que las hipótesis en las que se basan los estudios ANOVA [12]. En el apartado 10.5.2.2, se comprobó que se cumplían las hipótesis para el estudio ANOVA de la variable dependiente MSE_{ajuste} . Se deduce que también se cumplen las hipótesis del presente estudio de regresión, y en consecuencia, que se puede considerar que el modelo está validado.

En resumen, se ha demostrado que el modelo de regresión construido en el presente apartado es válido (se cumplen las hipótesis en las que se basa el análisis de regresión), de calidad aceptable (consigue representar una proporción suficiente de la variabilidad de la variable dependiente) y significativo (la explicación que proporciona el modelo de los datos es significativa). Sin embargo, el modelo aún no está completo. Los modelos de regresión son válidos únicamente en el dominio de las variables independientes del que se han empleado datos para construir el modelo. Esto implica que no es recomendable

emplear los modelos de regresión para realizar extrapolaciones fuera del dominio del que provienen los datos empleados para su construcción [13]. Por este motivo, se consideró que el modelo construido en este apartado, es válido únicamente en la zona de la que provienen los datos empleados para la construcción de dicho modelo. Por haberse seleccionado un diseño experimental 2^k , se consideró un valor bajo y un valor alto para cada uno de los factores. Consecuentemente, se definió un vector de mínimos (\vec{x}_{min}) y un vector de máximos (\vec{x}_{max}), que contienen respectivamente el valor mínimo y máximo de cada uno de los factores.

Por la tabla 10.6, se tiene que:

$$\vec{x}_{min} = \begin{pmatrix} 0.10 \\ 1 \\ 5 \\ 1.0 \\ 0.00 \end{pmatrix} \quad \vec{x}_{max} = \begin{pmatrix} 1.00 \\ 5 \\ 15 \\ 40.0 \\ 0.50 \end{pmatrix}$$

El modelo de regresión construido es únicamente válido en la región de \mathbb{R}^5 en la que cada una de las variables independientes está en la zona considerada para dicha variable en el diseño experimental. Por lo tanto, el dominio del modelo construido es:

$$\mathbb{O} \equiv \text{Dom}(MSE_{ajuste}) = \left\{ \vec{x} \in \mathbb{R}^5 \mid x_{min_i} \leq x_i \leq x_{max_i} \forall i \in \{1; 2; \dots; 5\} \right\} \quad (10.34)$$

Además, por definición, el parámetro MSE_{ajuste} puede tomar únicamente valores positivos o nulos. Se deduce que el codominio de la función del modelo de regresión es:

$$\text{Im}(MSE_{ajuste}) = \mathbb{R}^+ \quad (10.35)$$

En definitiva, el modelo de regresión construido en este apartado corresponde con el siguiente campo escalar:

$$MSE_{ajuste} : \mathbb{O} \rightarrow \mathbb{R}^+ \\ \vec{x}_f \mapsto \frac{1}{2} \cdot \vec{x}_f^\dagger \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{x}_f + \vec{b} \cdot \vec{x}_f + c \quad (10.36)$$

10.6 Optimización de los parámetros de medida

El objetivo del presente estudio es obtener los valores óptimos de los parámetros de medida que permitan obtener el mejor espectro posible del sistema. Como se explicó en el apartado 10.3.5, el objetivo es que el ajuste obtenido a partir del espectro experimental sea lo más similar posible al ajuste obtenido a partir del espectro de referencia. En este contexto, “mejor espectro posible” equivale a MSE_{ajuste} mínimo. Por lo tanto, el problema original es equivalente al problema de minimización de la función $MSE_{\text{ajuste}}(\vec{x}_f)$. Como se ha explicado en el apartado anterior, el modelo construido es válido únicamente en un dominio bien definido. Por este motivo, se consideró el problema de minimización restringido al dominio del modelo de regresión:

$$\begin{aligned} & \underset{\vec{x}_f}{\text{minimizar}} && MSE_{\text{ajuste}}(\vec{x}_f) \\ & \text{sujeto a} && \vec{x}_{\min} \preceq_{\mathbb{R}_+^5} \vec{x}_f \preceq_{\mathbb{R}_+^5} \vec{x}_{\max} \end{aligned} \quad (10.37)$$

Donde, por un lado, \mathbb{R}_+^5 denota el ortante no negativo de \mathbb{R}^5 . El concepto de ortante es la generalización de los conceptos de cuadrante en el plano y octante en el espacio 3 dimensional, a un espacio euclideo n -dimensional [18]:

$$\mathbb{R}_+^n = \{\vec{x} \in \mathbb{R}^n \mid x_i \geq 0 \forall i \in \{1; 2; \dots; n\}\} \quad (10.38)$$

Por otro lado, $\preceq_{\mathbb{R}_+^5}$ denota la desigualdad generalizada respecto al ortante no negativo de \mathbb{R}^5 , que es un cono propio [14]. Se define la desigualdad generalizada respecto al cono propio K como:

$$x \preceq_K y \iff y - x \in K \quad (10.39)$$

Por lo tanto, la desigualdad generalizada respecto al ortante no negativo de \mathbb{R}^5 , corresponde con la desigualdad componente a componente:

$$\vec{x} \preceq_{\mathbb{R}_+^5} \vec{y} \iff \vec{y} - \vec{x} \in \mathbb{R}_+^5 \iff y_i \geq x_i \forall i \in \{1; 2; \dots; 5\} \quad (10.40)$$

Por la forma de la función $MSE_{\text{ajuste}}(\vec{x}_f)$, el problema de optimización 10.37 corresponde con un problema de optimización cuadrática [19]. Dicho problema de optimización es equivalente al siguiente problema de optimización:

$$\begin{aligned} & \underset{\vec{x}_f}{\text{minimizar}} && MSE_{\text{ajuste}}(\vec{x}_f) - c \\ & \text{sujeto a} && \vec{x}_{\min} \preceq_{\mathbb{R}_+^5} \vec{x}_f \preceq_{\mathbb{R}_+^5} \vec{x}_{\max} \end{aligned} \quad (10.41)$$

En problemas de optimización cuadrática, la convexidad del problema determina la dificultad de resolución de dicho problema, y el método óptimo de resolución [20]. Se define un problema de optimización convexo como un problema de optimización en el que tanto la función objetivo, como las funciones de las restricciones de desigualdad son funciones convexas; mientras que las funciones de las restricciones de igualdad son afines [14]. La convexidad de un problema de optimización cuadrática viene determinada por el tipo de la matriz de términos cuadráticos [19]. La clasificación de la matriz se puede realizar a partir de sus autovalores. Por esta razón, se determinaron los autovalores de la matriz de términos cuadráticos asociada al problema de optimización 10.41. Para ello se determinaron las raíces del polinomio característico de la matriz \mathbf{A} :


$$\det(\mathbf{A} - \lambda \cdot \mathbf{I}_{5 \times 5}) = \begin{vmatrix} -\lambda & a_{\tau_I \cdot v_I} & 0 & 0 & 0 \\ a_{\tau_I \cdot v_I} & -\lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\lambda & a_{\tau_S \cdot \xi_S} \\ 0 & 0 & 0 & a_{\tau_S \cdot \xi_S} & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (10.42)$$

Al resolver la ecuación anterior, se obtienen los autovalores de la matriz \mathbf{A} :

$$\{a_{\tau_I \cdot v_I}; -a_{\tau_S \cdot \xi_S}; 0; a_{\tau_S \cdot \xi_S}; -a_{\tau_I \cdot v_I}\}$$

Todos ellos tienen una multiplicidad de 1. Puesto que la matriz \mathbf{A} tiene autovalores de signos diferentes, se deduce que dicha matriz es una matriz indefinida [18]. En consecuencia el problema de optimización 10.41 es un problema de optimización cuadrática no convexo [19]. Este tipo de problemas son problemas NP-difíciles [21]. Existen algoritmos para la obtención del óptimo global de este tipo de problemas de optimización, como por ejemplo, el método LPCC [22] y el método de resolución de problemas de optimización cuadrática no convexas vía programación completamente positiva [23]. Sin embargo, en general, se suelen emplear métodos de programación no lineal para resolver este tipo de problema de optimización. Los más comunes siendo el método del conjunto activo, el método de los puntos interiores y el método de la región de confianza [24]. Estos algoritmos están implementados en la toolbox quadprog de la “optimization toolbox” de Matlab® [25]. En este trabajo se decidió emplear la toolbox mencionada para resolver el problema de optimización 10.41.

La toolbox quadprog emplea por defecto el algoritmo de la región de confianza reflexiva (“trust-region-reflective”), por motivos históricos. Este algoritmo que fue descrito por Branch y sus colaboradores [26], es muy efectivo si se cumplen las condiciones de aplicación. La condición de aplicación más importante es que sólo debe haber restricciones de igualdad o de desigualdad, pero no ambas [25]. Puesto que el problema 10.41 cumple dicha condición, se optó por emplear este algoritmo en este caso. Empleando el algoritmo

 **Conjunto convexo, cono, cono convexo y cono propio**

Un conjunto K es un conjunto convexo si el segmento que une cualquier par de puntos de K pertenece también a K . Matemáticamente esto equivale a decir que si $\vec{x}_1, \vec{x}_2 \in K$, entonces:

$$\theta \cdot \vec{x}_1 + (1 - \theta) \cdot \vec{x}_2 \in K \quad \forall 0 \leq \theta \leq 1$$

Se dice que un conjunto K es un cono si para cada $\vec{x} \in K$ se cumple que $\theta \cdot \vec{x} \in K \forall \theta \in \mathbb{R}^+$. Si además, el conjunto K es un conjunto convexo, se dice que es un cono convexo.

Un cono $K \subseteq \mathbb{R}^n$ es un cono propio si K es convexo, cerrado, sólido (i.e. su interior no está vacío) y no contiene ninguna línea (i.e. si K contiene a \vec{x} entonces no puede contener a $-\vec{x}$, salvo que $\vec{x} = \vec{0}$). Los conos propios se emplean para definir desigualdades generalizadas.

 **Problemas NP y NP-difíciles**

En teoría de complejidad computacional, los problemas se clasifican en clases de complejidad. Dichas clases son una manera de clasificar los problemas por su dificultad (i.e. el tiempo de computación que requieren para ser resueltos). La clasificación se realiza en base a los algoritmos más rápidos conocidos. Un problema puede cambiar de clase si se descubre un algoritmo más rápido.

NP (siglas de “nondeterministic polynomial time”) denota una de estas clases de complejidad. La definición formal de NP consiste en el conjunto de problemas resolubles en tiempo polinómico por una máquina teórica de Turing no determinista. Por tiempo polinómico se entiende que el tiempo de computación sigue una relación polinómica con el tamaño del problema. Muchos problemas computacionales pertenecen a la clase NP. Así por ejemplo, muchos problemas de optimización pertenecen a la clase NP.

NP-difícil es otra clase de complejidad, que incluye los problemas que son al menos tan difíciles como los problemas más difíciles de la clase NP.

de la región de confianza de la toolbox `quadprog` de Matlab®, se determinó que el vector de factores que resuelve 10.41 es:

$$\vec{x}_{\text{opt}} = \begin{pmatrix} 1.00 \\ 5 \\ 15 \\ 1.0 \\ 0.00 \end{pmatrix} \quad (10.43)$$

El vector de factores anterior, lleva al valor mínimo de la variable $MSE_{\text{ajuste}}(\vec{x}_f)$: el ajuste obtenido a partir del espectro experimental está lo más próximo posible al ajuste obtenido a partir del espectro de referencia. Por este motivo, se consideró que los valores obtenidos constituirían los valores óptimos de los parámetros de medida.

10.7 Selección de los parámetros de definición de la lista de frecuencias

Una vez determinado el valor óptimo de los parámetros de medida, el siguiente paso es determinar el valor de los parámetros de definición de la lista de frecuencias. Para cumplir este objetivo, se registró el espectro de impedancias del sistema en el rango de frecuencias más amplio posible, para poder determinar así cual es el rango óptimo. La medición se hizo en las condiciones de operación dadas en la tabla 10.3, empleando los valores de los parámetros de medida óptimos, determinados en el apartado anterior. El espectro se registró en el rango de frecuencias más amplio posible: 20 kHz-0.15 mHz. Por una parte, el límite superior del rango mencionado se seleccionó en base a las limitaciones del equipo de medida. Por otra parte, el límite inferior del rango se seleccionó en base a consideraciones prácticas: frecuencias menores a 0.15 mHz llevan a tiempos de medida demasiado largos (i.e. consumo excesivo de gases reactivos).

La figura 10.9 muestra el diagrama de Nyquist del espectro obtenido con el rango de frecuencias extendido. El punto marcado en azul corresponde con la resistencia de polarización obtenida a partir de la curva de polarización empleando la metodología descrita en el apartado 7.8. En dicho espectro, se observan claramente las mismas zonas reconocidas en el espectro de referencia: una zona inductiva para altas frecuencias, un semicírculo capacitivo achatado para frecuencias medias, y un semicírculo inductivo incompleto para bajas frecuencias. Se observa como el semicírculo inductivo de bajas frecuencias parece tender hacia el punto DC.

Por un lado, la zona inductiva de altas frecuencias está asociada con la impedancia de los cables de medida, y no con el sistema propiamente dicho. Se deduce que esta zona

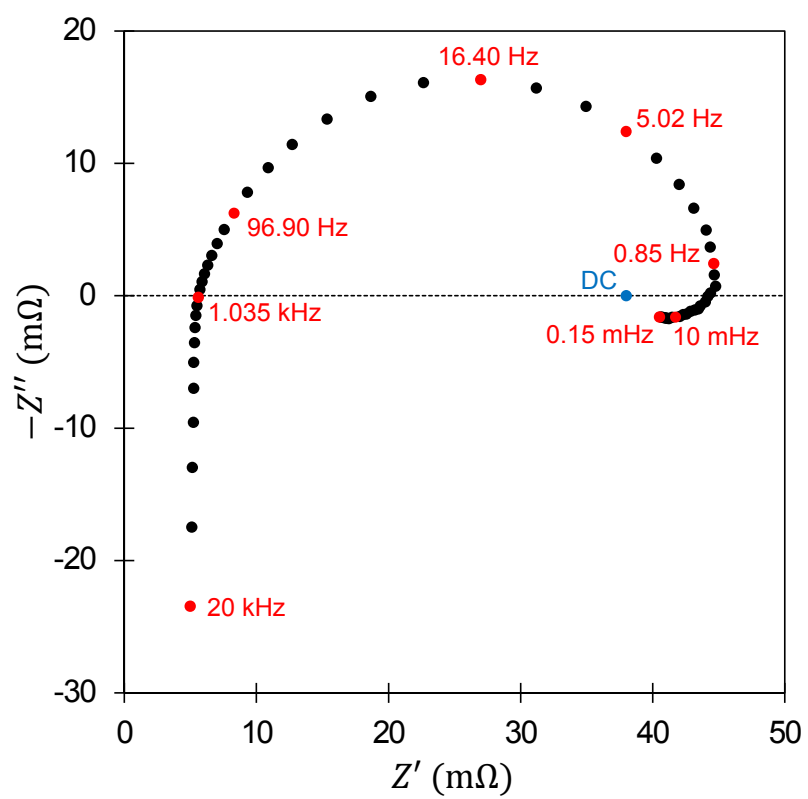


Figura 10.9: Espectro medido en el rango de frecuencias extendido

inductiva no tiene interés para el estudio del sistema, por lo que en principio no se debería medir. Sin embargo, en el apartado 10.5.3.1, se explicó que dicha zona puede emplearse como validación de la conexión de los cables. Por esta razón, en este caso se decidió medir parcialmente esta zona inductiva, para emplear dichos puntos como puntos de validación. Para ello se seleccionó una frecuencia máxima de 5 kHz.

Por otra lado, se observa como incluso con la frecuencia más baja que se puede medir en la práctica, no se consigue obtener el semicírculo inductivo de bajas frecuencias completo. Por este motivo, se decidió seleccionar una frecuencia mínima de 10 mHz; puesto que permite obtener una gran fracción del ciclo inductivo de bajas frecuencias, sin aumentar demasiado el tiempo de medida (i.e. el consumo de gases).

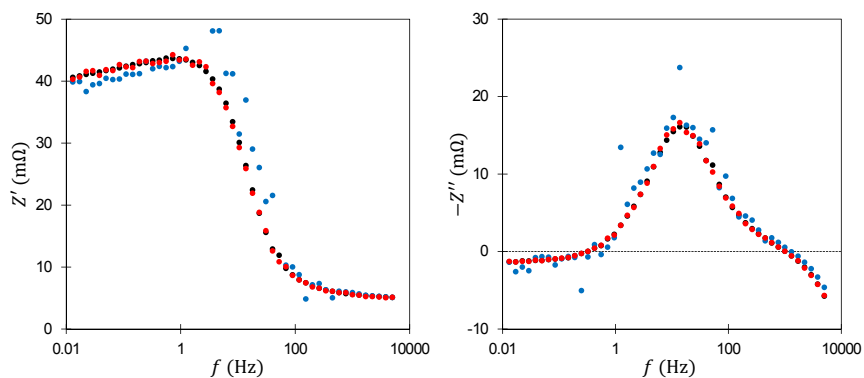
El siguiente parámetro que se seleccionó fue el número de frecuencias consideradas en la lista de frecuencias. Los espectros experimentales deben tener un número suficiente de puntos para poder obtener ajustes significativos de dichos espectros [3]. Aplicando este criterio, se decidió considerar 50 segmentos de medida diferentes (i.e. frecuencias).

Finalmente, el último parámetro que se seleccionó fue el tipo de paso. En la medida de espectros de impedancias de sistemas electroquímicos es recomendable emplear un paso logarítmico entre frecuencias [4]. En este caso, se siguió la recomendación anterior, y se seleccionó un paso logarítmico.

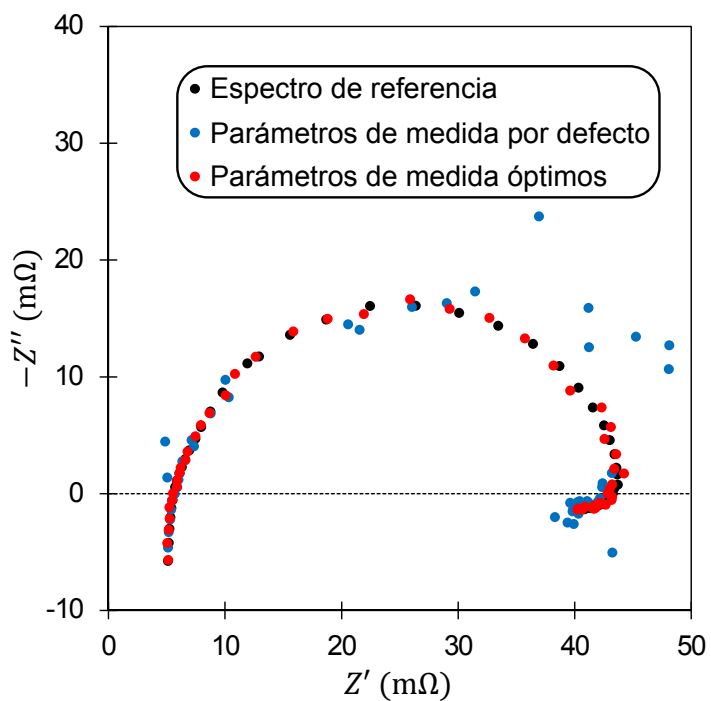
En este trabajo, se realizó el barrido en sentido decreciente de frecuencias, como es habitual en medidas EIS. Esto se debe a que es recomendable realizar el barrido en este sentido, por la inestabilidad que suelen presentar los sistemas electroquímicos a bajas frecuencias [1].

10.8 Comparación de los parámetros óptimos con los parámetros por defecto

La tabla 10.10 compara el valor óptimo determinado en este estudio, con el valor que toma NOVA[®] por defecto, de cada uno de los 9 parámetros que definen el procedimiento de medida. En la figura 10.10 se han superpuesto un espectro obtenido empleando los parámetros de medida dados por defecto por el programa NOVA[®] (puntos azules); un espectro obtenido empleando los parámetros de medida óptimos determinados en este estudio (puntos rojos); y el espectro de referencia (puntos negros), obtenido a partir de las 150 medidas empleando los parámetros de medida por defecto. Los tres espectros representados en la figura 10.10, corresponden a las mismas condiciones de operación (tabla 10.3); por lo tanto, corresponden con 3 medidas del “mismo espectro”. El espectro azul es uno de los 150 espectros empleados para obtener el espectro de referencia.



(a) Diagrama de la componente real (b) Diagrama de la componente imaginaria



(c) Diagrama de Nyquist

Figura 10.10: Comparación del espectro medido con los parámetros de medida por defecto del NOVA[®] y del espectro medido con los parámetros de medida óptimos

Tabla 10.10: Comparación de los parámetros óptimos con los parámetros por defecto

Parámetro	Unidades	Valor óptimo	Valor por defecto
Parámetros de definición de la lista de frecuencias			
f_{max}	kHz	5	
f_{min}	mHz	10	
N_f		50	50
Paso		Logarítmico	Logarítmico
Parámetros de medida			
τ_I	s	1.0	0.125
ν_I	ciclos	5	1
ν_S	ciclos	15	10
τ_S	s	1.0	1.0
ξ_S		0.00	0.00

Por un lado, se observa como el espectro medido con los parámetros de medida óptimos coincide prácticamente con el espectro de referencia. Por otro lado, se observa como el espectro determinado con los parámetros de medida del NOVA[®] es significativamente diferente a los otros dos espectros, particularmente en la zona de medias frecuencias. Esto coincide con la observación realizada en el apartado 10.5.2: los parámetros de medida tienen un efecto significativo sobre la zona de frecuencias medias del espectro; y no presentan un efecto significativo sobre la zona de altas frecuencias del espectro. Por este motivo, los 3 espectros de la figura 10.10 están prácticamente superpuestos en la zona de altas frecuencias. El hecho de que el espectro medido con los parámetros óptimos coincida con el espectro de referencia (el espectro “real” del sistema) demuestra que una medida con los parámetros óptimos da la información equivalente a 150 medidas con los parámetros por defecto.

La figura 10.11 muestra la duración de cada una de las etapas (estabilización y adquisición) de cada uno de los segmentos de medida, para los parámetros de medida óptimos y para los parámetros de medida por defecto; mientras que la figura 10.12 muestra la duración total de cada uno de los segmentos de medida, para los parámetros de medida óptimos y para los parámetros de medida por defecto. Los puntos corresponden con los segmentos de medida considerados en la lista de frecuencias seleccionados en este trabajo; mientras que la línea discontinua corresponde con los segmentos de medida no considerados en la lista de frecuencias seleccionadas. Por una parte, en la figura 10.11a se identifican claramente las 3 zonas de definición de la etapa de estabilización, descritas en el apartado 10.1.1. Y

por otra parte, en la figura 10.11b se identifican claramente las 2 zonas de definición de la etapa de adquisición.

Por un lado, se observa como la etapa de estabilización es más larga con los parámetros óptimos que con los parámetros por defecto, para frecuencias altas. Para frecuencias medias y bajas, la etapa de estabilización tiene la misma duración para los parámetros óptimos y los parámetros por defecto. Esto es consistente con la conclusión extraída en el apartado 10.5.2.2, según la cual el aumento de la duración de la etapa de estabilización tiene un efecto de mejora para frecuencias altas, y un efecto de empeorado para frecuencias bajas y muy bajas. Por otro lado, se observa como la etapa de adquisición es más larga con los parámetros óptimos que con los parámetros por defecto, para todas las frecuencias. Esto es consistente con la conclusión extraída en el apartado 10.5.2.2, según la cual el aumento de la duración de la etapa de adquisición tiene un efecto de mejora en todo el rango de frecuencias.

La figura 10.13 muestra la proporción del tiempo de medida de cada segmento que corresponde con la etapa de adquisición. Se observa como para altas frecuencias, la etapa de adquisición corresponde con gran parte del segmento de medida. Al ir disminuyendo la frecuencia, la etapa de estabilización va ganando importancia, y llega a representar más de un 50 % del segmento de medida. Sin embargo, llega una frecuencia a partir de la cual al disminuir más la frecuencia, la proporción del segmento de medida correspondiente a la etapa de adquisición empieza a aumentar rápidamente; hasta el punto que para frecuencias bajas, no hay etapa de estabilización. Estas tendencias se deben a la definición de cada una de las etapas de medida, descritas en el apartado 10.1.1.

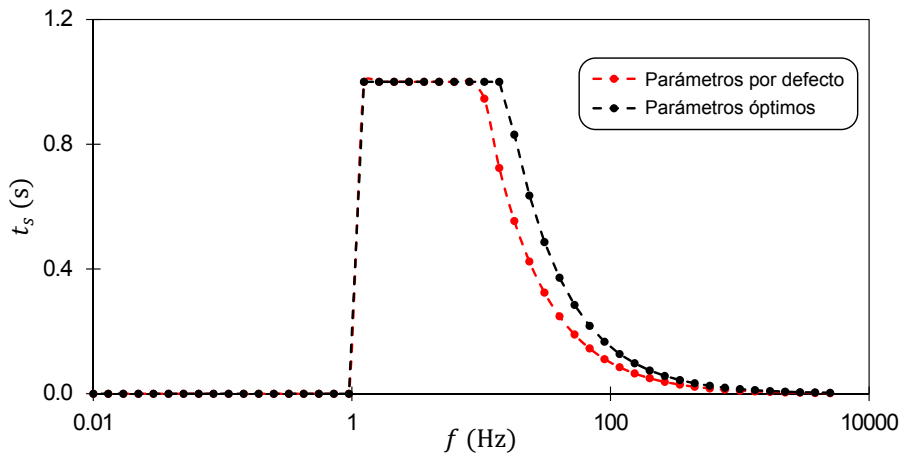
Las duraciones totales de la medida de un espectro al emplear los valores óptimos, y los valores por defecto, son:

$$t_{\text{total_opt}} = 35.9 \text{ min}$$

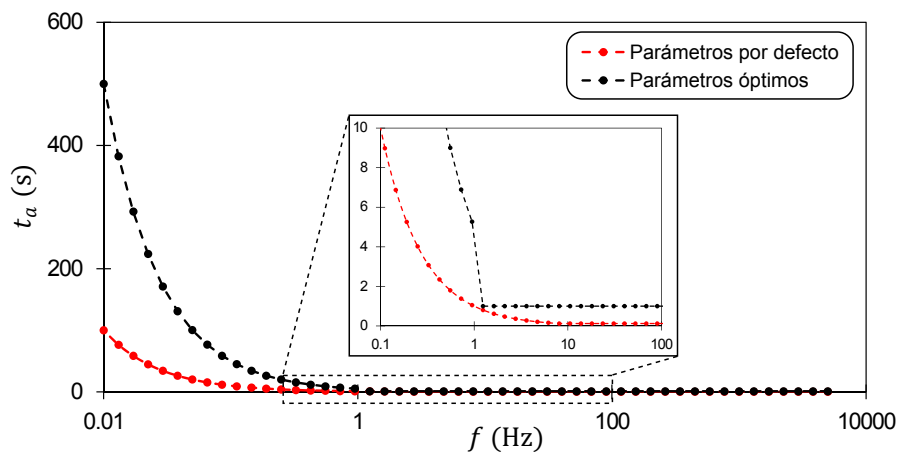
$$t_{\text{total_def}} = 7.34 \text{ min}$$

Al pasar de emplear los parámetros de medida por defecto a emplear los parámetros de medida óptimos, el tiempo de medida total se multiplica por un valor ligeramente inferior a 5. Por lo tanto, con una medida 5 veces más larga se consigue obtener la misma información que con 150 medidas con los parámetros por defecto. 150 medidas con los parámetros por defecto corresponden a un tiempo total de 1101 minutos (alrededor de 18 horas). Se deduce que al emplear los parámetros de medida óptimos se obtiene una disminución de más de 30 veces del tiempo total para obtener la misma información. Esto demuestra la utilidad del estudio de optimización realizado en este capítulo.

10.8 Comparación de los parámetros óptimos con los parámetros por defecto



(a) Etapa de estabilización



(b) Etapa de adquisición

Figura 10.11: Duración de cada una de las etapas para cada uno de los segmentos de medida, para los parámetros de medida por defecto y los parámetros de medida óptimos

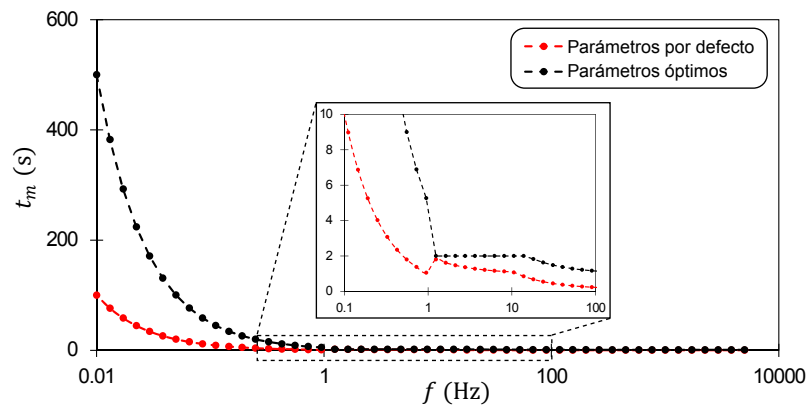


Figura 10.12: Duración de cada segmento de medida, para los parámetros de medida por defecto y los parámetros de medida óptimos

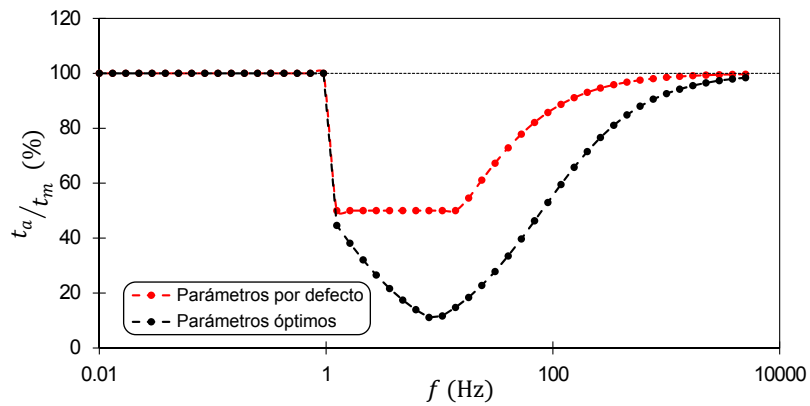


Figura 10.13: Proporción que representa la etapa de adquisición en cada segmento de medida, para los parámetros de medida por defecto y los parámetros de medida óptimos

10.9 Conclusiones

En conclusión, en este capítulo se han optimizado los parámetros de medida para realizar medidas EIS del sistema sobre el que se centra la presente Tesis. La tabla 10.11 recoge el valor seleccionado en este estudio, para cada uno de los parámetros de medida. Estos parámetros de medida se emplearon para realizar todas las medidas EIS en los capítulos 11 a 14.

Además, se ha demostrado que los puntos inductivos de la zona de altas frecuencias son grandes indicadores de validación de la correcta conexión de los cables. Por esta razón, en las medidas EIS realizadas en el marco de los capítulos 11 a 14, se empleó esta parte del espectro para verificar si los cables se habían conectado correctamente. La figura 10.14 muestra un artefacto de altas frecuencias debido a una conexión defectuosa de los cables de medida. En los casos en los que se observó este tipo de artefactos, se desestimó el espectro obtenido, y se revisaron las conexiones de los cables antes de repetir la medida.

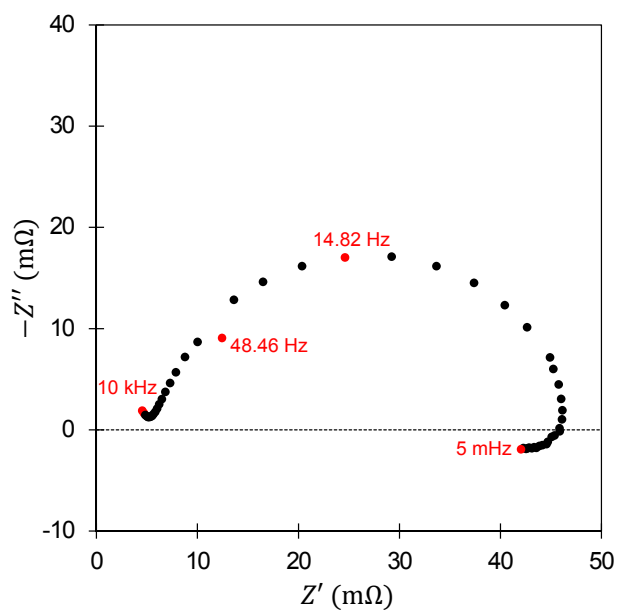


Figura 10.14: Artefacto de altas frecuencias

Tabla 10.11: Valor seleccionado para cada uno de los parámetros de medida

Parámetro	Unidades	Valor
f_{max}	kHz	5
f_{min}	mHz	10
N_f		50
Paso		Logarítmico
τ_I	s	1.0
ν_I	ciclos	5
ν_S	ciclos	15
τ_S	s	1.0
ξ_S		0.00

Referencias

- [1] X. Z. R. Yuan y col. *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*. London: Springer Science & Business Media, 2009.
- [2] *NOVA Impedance Spectroscopy Tutorial*. Inf. téc. Metrohm Autolab, 2014.
- [3] E. Barsoukov y J. R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy: theory, experiment, and applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
- [4] M. E. Orazem y B. Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- [5] P. Gode y col. "Influence of the composition on the structure and electrochemical characteristics of the PEFC cathode". *Electrochimica Acta* 48.28 (2003), págs. 4175-4187.
- [6] F. Jaouen y G. Lindbergh. "Transient Techniques for Investigating Mass-Transport Limitations in Gas Diffusion Electrodes. I. Modeling the PEFC Cathode". *Journal of the Electrochemical Society* 150.12 (2003), A1699-A1710.
- [7] F. Jaouen, G. Lindbergh y K. Wiezell. "Transient techniques for investigating mass-transport limitations in gas diffusion electrodes. II. Experimental characterization of the PEFC cathode". *Journal of the Electrochemical Society* 150.12 (2003), A1711-A1717.
- [8] N. Wagner y E. Gülzow. "Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell". *Journal of Power Sources* 127.1 (2004), págs. 341-347.

- [9] J. C. Amphlett y col. "Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell. I. Mechanistic model development". *Journal of the Electrochemical Society* 142.1 (1995), págs. 1-8.
- [10] S. K. Roy, M. E. Orazem y B. Tribollet. "Interpretation of low-frequency inductive loops in PEM fuel cells". *Journal of the Electrochemical Society* 154.12 (2007), B1378-B1388.
- [11] G. E. P. Box, J. S. Hunter y W. G. Hunter. *Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery*. New York: Wiley-Interscience, 2005.
- [12] D. C. Montgomery. *Design and analysis of experiments*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- [13] W. M. Mendenhall, T. L. Sincich y N. S. Boudreau. *Statistics for Engineering and the Sciences*. Boca Ratón: CRC Press, 2016.
- [14] S. Boyd y L. Vandenberghe. *Convex optimization*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [15] F. Barbir. *PEM fuel cells: theory and practice*. London: Academic Press, 2013.
- [16] X. Yuan y col. "AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack. Part II: individual cell impedance". *Journal of Power Sources* 161.2 (2006), págs. 929-937.
- [17] X. Yuan y col. "AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack. Part I: Stack impedance". *Journal of Power Sources* 161.2 (2006), págs. 920-928.
- [18] S. Roman. *Advanced linear algebra*. New York: Springer, 2005.
- [19] J. Nocedal y S. J. Wright. *Numerical optimization*. New York: Springer, 1999.
- [20] M. A. Hanson. *Nonconvex quadratic programming*. FSU technical report M-810. Tallahassee: The Florida State University Department of Statistics, 1990.
- [21] P. M. Pardalos y S. A. Vavasis. "Quadratic programming with one negative eigenvalue is NP-hard". *Journal of Global Optimization* 1.1 (1991), págs. 15-22.
- [22] J. Hu, J. E. Mitchell y J. S. Pang. "An LPCC approach to nonconvex quadratic programs". *Mathematical Programming* 133.1 (2012), págs. 243-277.
- [23] J. Chen y S. Burer. "Globally solving nonconvex quadratic programming problems via completely positive programming". *Mathematical Programming Computation* 4.1 (2012), págs. 33-52.
- [24] N. I. M. Gould y P. L. Toint. "Numerical methods for large-scale non-convex quadratic programming". *Applied Optimization* 72 (2002), págs. 149-179.
- [25] *MATLAB reference guide*. Inf. téc. MathWorks, 2010.
- [26] M. A. Branch, T. F. Coleman e Y. Li. "A subspace, interior, and conjugate gradient method for large-scale bound-constrained minimization problems". *SIAM Journal on Scientific Computing* 21.1 (1999), págs. 1-23.

“Experiment adds to knowledge, credulity leads to error.”

Anónimo

Capítulo 11

Optimización de la amplitud de perturbación

11.1 Introducción

Como se explicó en el apartado 7.4, la ley de Ohm generalizada sólo es aplicable a sistemas lineales [1]. Por esta razón, las medidas EIS sólo son válidas si se cumple la condición de linealidad [2]. Como se comprobó en el apartado 8.6.1, en caso que se viole dicha condición, los espectros EIS obtenidos pueden presentar deformaciones significativas; y como se vio en el apartado 8.6.2, el análisis de estos espectros puede conducir a resultados sesgados. Los sistemas electroquímicos, como la pila de combustible estudiada en esta Tesis, son generalmente sistemas marcadamente no lineales, puesto que son regidos por la ecuación de Butler-Volmer [3]. Por este motivo, para lograr cumplir la condición de linealidad en este tipo de sistemas, se deben emplear perturbaciones de amplitudes lo suficientemente pequeñas [4]. Sin embargo, perturbaciones pequeñas conducen a ratios señal-ruido bajos [5]. Consecuentemente, la calidad de una medida EIS viene determinada por un trade-off entre el cumplimiento de la condición de linealidad y el ratio señal-ruido [6]. Por un lado, el empleo de una perturbación de amplitud muy baja garantiza el cumplimiento de la condición de linealidad, pero genera grandes errores en la medida a causa del ratio señal-ruido bajo. Por otro lado, el empleo de una perturbación de amplitud muy

alta se traduce por un ratio señal-ruido elevado, pero conduce a la generación de efectos no lineales (i.e. armónicos no fundamentales). Estos efectos no lineales generan una distorsión del espectro, introduciendo de esta manera, un error sistemático debido al no cumplimiento de la condición de linealidad [7].

Por los motivos expuestos anteriormente, uno de los parámetros clave de una medida EIS es la amplitud de la perturbación aplicada. Dicha amplitud debe ser lo suficientemente pequeña para evitar la generación significativa de efectos no lineales; pero a su vez, debe ser lo suficientemente grande para llevar a un buen ratio señal-ruido [8]. De esta manera, como ya se introdujo en el apartado 8.1.1, la amplitud óptima se define como la máxima amplitud de perturbación que garantiza una respuesta pseudo-lineal del sistema. En el apartado 8.7.6, se explicó que la definición de comportamiento pseudo-lineal está íntimamente ligada al nivel de ruido: un sistema se comporta de manera cuasi lineal cuando los efectos no lineales son despreciables frente al ruido. Por este motivo, la amplitud óptima puede variar de un sistema a otro; y para un sistema dado, puede variar incluso de una frecuencia a otra.

En general, no se suelen realizar estudios preliminares para determinar la amplitud óptima de la perturbación para la medida del espectro de impedancias de un sistema dado [7]. La práctica común es emplear la amplitud empleada en bibliografía para sistemas similares al estudiado. Gode y sus colaboradores propusieron una amplitud del 5 % de la corriente DC para realizar medidas EIS galvanostáticas en pilas de combustible [9]. Desde entonces, este valor ha sido empleado extensamente en la bibliografía [10-12].

El objetivo de este capítulo es determinar la amplitud óptima de la perturbación para realizar medidas EIS de la monocelda de combustible sobre la que se centra la presente Tesis; y compararla con el valor del 5 % ampliamente empleado en bibliografía. En el apartado 8.7.5, se obtuvo una expresión para la amplitud crítica en sistemas de Tafel. Sin embargo, la monocelda estudiada en esta Tesis no es un sistema tafeliano. Por este motivo, las expresiones teóricas obtenidas para la amplitud crítica en el apartado mencionado, no son aplicables a la monocelda de combustible; y por lo tanto, se debe emplear otro método para determinar la perturbación óptima en este caso. El enfoque comúnmente empleado en la literatura para abordar el problema de la optimización de la amplitud de la perturbación es el estudio del efecto de la amplitud de la perturbación sobre el espectro EIS. Según el citado método, se selecciona la mayor amplitud que no distorsiona significativamente el espectro EIS medido. Este método fue empleado, por ejemplo, por Yuan y sus colaboradores para optimizar la amplitud de la perturbación para medidas EIS de una pila de combustible [10]. Sin embargo, este método presenta varios inconvenientes importantes. En primer lugar, el espectro EIS puede variar debido a otras causas que la amplitud de la perturbación (v.g. no estacionalidad). Por este motivo, al emplear este método se puede seleccionar una amplitud subóptima porque se observó una variación en el espectro EIS, pero dicha variación no se debía al aumento de la amplitud de la perturbación. En segundo lugar, el término “afectar significativamente” es un concepto bastante difuso. El criterio para identificar una distorsión significativa de un espectro EIS es bastante indeterminado, y generalmente depende fuertemente de la subjetividad del analista. Finalmente, este mé-

todo es útil únicamente para la estrategia tradicional de emplear una amplitud constante para todas las frecuencias del barrido; pero no lo es si se quiere emplear una estrategia de amplitud variable en función de la frecuencia. El método de evaluación de la linealidad desarrollado en el capítulo 8, supera todos estos inconvenientes. Por esta razón, en este capítulo se empleó dicho método para determinar experimentalmente la amplitud óptima para el sistema estudiado en esta Tesis. En este caso, se consideraron 2 estrategias diferentes: la estrategia de amplitud constante, y la estrategia de amplitud variable con la frecuencia.

11.2 Metodología

Para lograr el objetivo de este estudio, se midieron experimentalmente espectros EIS de la monocelda estudiada en esta Tesis, empleando diferentes amplitudes de perturbación. El estudio se hizo a tres corrientes de polarización diferentes: 0.5 A, 1.0 A y 4.0 A. Para cada una de las corrientes de polarización, se consideraron diferentes amplitudes de perturbación. Como punto de partida se consideró el valor de amplitud relativa del 5 % empleado en bibliografía. Se consideró un valor inferior: 2.5 %; y 8 valores superiores: 10 %, 20 %, ... , 80 %. Se seleccionó una amplitud máxima del 80 % de I_{DC} para asegurar que no se produjera una inversión de polaridad (i.e. la monocelda actuando como electrolizador) en ningún momento del ciclo de medida, para ninguna de las amplitudes consideradas. La tabla 11.1 resume las amplitudes consideradas para cada una de las 3 corrientes de polarización. Se puede observar que en el caso de $I_{DC} = 4.0\text{ A}$, se alcanzó una amplitud máxima de únicamente el 62.5 % de I_{DC} . Esto se debe a las limitaciones del potencióstato empleado, que sólo es capaz de generar señales sinusoidales de hasta 2.5 A de amplitud pico a pico. Las medidas experimentales se efectuaron empleando el montaje experimental descrito en el apartado 7.5; y con los parámetros de medida óptimos, resumidos en el apartado 10.9. Todas las medidas se realizaron en las mismas condiciones de operación, recogidas en la tabla 11.2.

Para garantizar que el estado del sistema fuera el mismo en todos los experimentos, se realizó un precondicionamiento de 15 minutos antes de cada experimento. Dicho precondicionamiento consistió en dejar la pila de combustible operando en las condiciones de operación recogidas en la tabla 11.2, y a la corriente de operación correspondiente al experimento que se iba a realizar. Se decidió emplear un diseño experimental en 3 bloques. Cada bloque corresponde a una de las 3 corrientes de polarización consideradas. Se empleó un orden interbloque secuencial, y un orden intrabloque aleatorizado. En otras palabras, los bloques (i.e. corriente DC) se ejecutaron de forma secuencial; mientras que los diferentes experimentos de cada bloque (i.e. amplitud de perturbación) se ejecutaron en orden aleatorio. El orden de los experimentos en el seno de cada bloque se generó aleatoriamente empleando el programa de Mathcad[®] descrito en el apartado 10.3.4. Por un lado, se decidió emplear una estrategia de orden intragrupo aleatoria puesto que dicha estrategia consigue hacer ortogonales los factores tiempo y amplitud. De esta manera, el

Tabla 11.1: Lista de amplitudes consideradas

(a) $I_{DC} = 0.5 \text{ A}$			(b) $I_{DC} = 1.0 \text{ A}$		
Id.	$\Delta I / I_{DC}$ (%)	ΔI (mA)	Id.	$\Delta I / I_{DC}$ (%)	ΔI (mA)
1	2.5	12.5	1	2.5	25
2	5	25	2	5	50
3	10	50	3	10	100
4	20	100	4	20	200
5	30	150	5	30	300
6	40	200	6	40	400
7	50	250	7	50	500
8	60	300	8	60	600
9	70	350	9	70	700
10	80	400	10	80	800

(c) $I_{DC} = 4.0 \text{ A}$

Id.	$\Delta I / I_{DC}$ (%)	ΔI (mA)
1	2.5	100
2	5	200
3	10	400
4	20	800
5	30	1200
6	40	1600
7	50	2000
8	60	2400
9	62.5	2500

Tabla 11.2: Parámetros de operación

Parámetro de operación	Valor
Presión manométrica de entrada de hidrógeno	1 bar
Presión manométrica de entrada de aire	2 bar
Caudal de hidrógeno	5 NL · min ⁻¹
Caudal de aire	35 NL · min ⁻¹
Temperatura de operación	70 °C
Temperatura de humidificación del hidrógeno	70 °C
Temperatura de humidificación del aire	70 °C
Grado apertura electroválvulas	100 %

aleatorizar el orden de los experimentos permite distinguir los efectos de la amplitud de la perturbación, de los efectos de posibles drifts temporales. Por el contrario, si se hubiera empleado un orden de amplitud creciente (o decreciente), no se podría saber si las tendencias observadas eran debidas al efecto de la perturbación o a un drift temporal del sistema. Por otro lado, se decidió emplear una estrategia de orden intergrupo secuencial para evitar tener que cambiar de estado estacionario entre experimento y experimento en el seno de un bloque. De esta manera se consigue reducir el riesgo de aparición de no estacionalidades en el sistema, y se garantiza que todos los espectros obtenidos en un bloque corresponden al mismo estado estacionario.

Posteriormente, se aplicó el método FFT, descrito en el apartado 8.4, a cada uno de los espectros experimentales obtenidos. De esta manera, se obtuvo la curva $\wp U$, y el parámetro crítico $\wp U_c$, para cada amplitud de cada corriente de polarización. Por una parte, para la estrategia de amplitud constante se recurrió al nivel global del análisis FFT (i.e. curvas críticas). Por otra parte, para la estrategia de amplitud variable se recurrió al nivel intermedio del análisis FFT (i.e. curvas $\wp U$). Y finalmente, se recurrió al nivel elemental del análisis FFT para estudiar y caracterizar el ruido del sistema.

11.3 Análisis inicial

11.3.1 Curvas $\wp U$

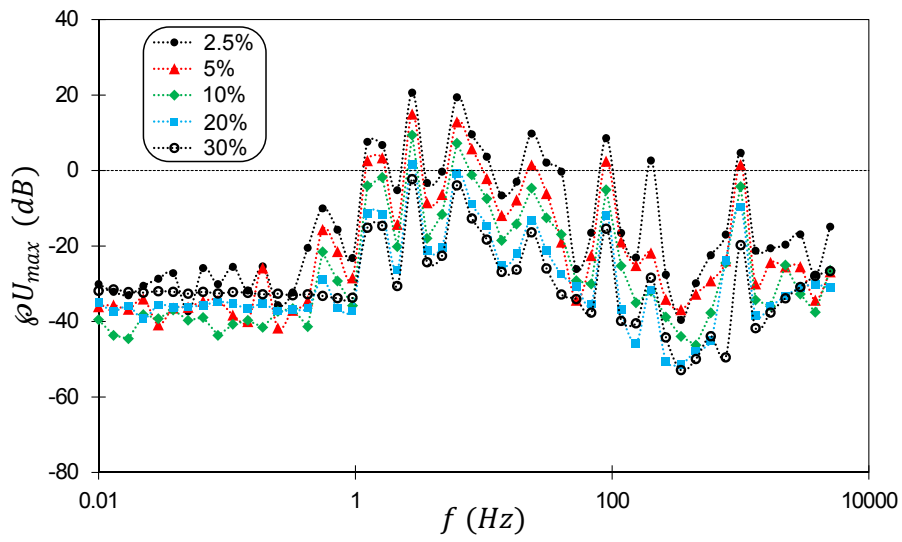
Las figuras 11.1, 11.2 y 11.3 muestran las curvas $\wp U$ obtenidas para cada amplitud, para cada una de las tres corrientes de polarización consideradas. Para una corriente de polarización dada, todas las curvas $\wp U$ presentan la misma forma. A bajas frecuencias, se observa una zona constante; y a partir de alrededor de 1 Hz, la curva presenta una serie de

picos, a unas frecuencias dadas. Finalmente, a altas frecuencias, la curva $\wp U$ presenta un tramo aproximadamente lineal creciente. La presencia de picos en el rango de frecuencias de 1 Hz a 1 kHz es un síntoma del acople eléctrico del sistema con algún equipo de la red eléctrica, a través de la toma de tierra. Los picos observados corresponden con las frecuencias de resonancia del sistema acoplado. Puesto que este fenómeno de acople es un fenómeno generador de ruido, se puede deducir que en el rango de amplitudes considerado, el sistema se encuentra en la zona de dominancia del ruido. Esta observación es un indicador de que, en el rango de amplitudes considerado, el sistema se encuentra en su zona de comportamiento pseudo-lineal (i.e. zona en la que domina el ruido sobre los efectos no lineales).

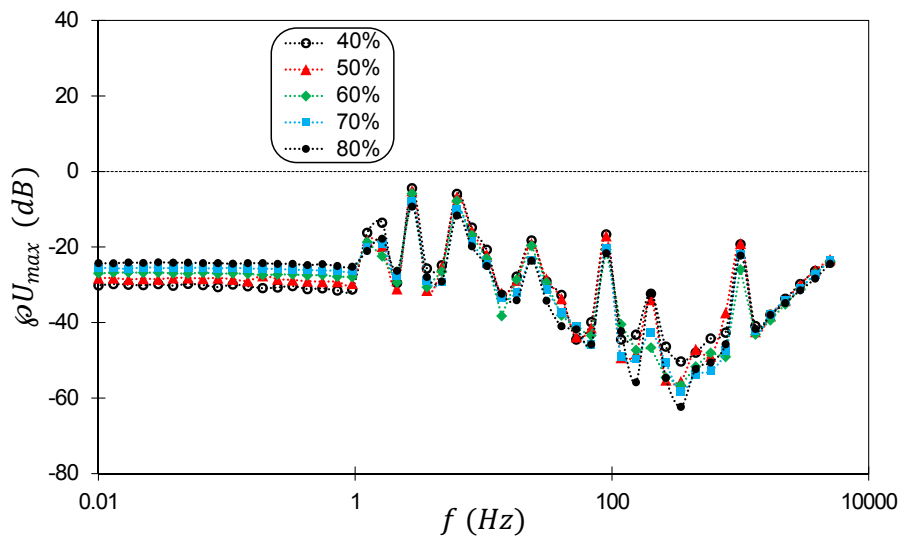
Al considerar un pico dado, se puede observar como un aumento de la amplitud de la perturbación provoca un descenso de la altura del pico. En otras palabras, un aumento de la amplitud se traduce en un descenso del parámetro $\wp U_{max}$. Como se explicó en el apartado 8.6.4.1, esta tendencia del parámetro $\wp U_{max}$ con la amplitud de la perturbación, se debe al dominio de la mejora del ratio señal-ruido sobre los efectos no lineales del sistema. Y como se expuso en el apartado mencionado, esto es característico de la zona de comportamiento lineal. Si bien esta tendencia aparece en todos los picos, no lo hace para todas las frecuencias. Así por ejemplo, en la zona constante de bajas frecuencias, el parámetro $\wp U_{max}$ disminuye con la amplitud hasta una amplitud relativa de 10 %; para posteriormente, aumentar con la amplitud. Se deduce que para frecuencias bajas, el sistema se comporta pseudo-linealmente para amplitudes relativas inferiores al 10 %; y se comporta no linealmente para amplitudes mayores a dicho valor. La diferencia de tendencia del parámetro $\wp U_{max}$ entre las frecuencias de resonancia (i.e. picos) y otras frecuencias, es un indicador de que la linealidad del sistema depende de la frecuencia. Esta observación justifica la consideración de una estrategia de amplitud dependiente de la frecuencia.

Al comparar las tres figuras entre ellas, se puede observar como las curvas muestran la misma forma, y las mismas tendencias, para cada una de las 3 intensidades de polarización. Se deduce que todas las observaciones realizadas son aplicables a cada una de las tres I_{DC} . Sin embargo, se observa también que el aumento de I_{DC} desplaza las curvas $\wp U$ hacia valores inferiores. Esto se debe a la mejora del ratio señal-ruido al aumentar la corriente de polarización a la que se realiza la medida EIS.

La principal conclusión que se puede extraer de las curvas $\wp U$ presentadas en este apartado, es que el nivel de ruido es muy elevado. Dicho ruido parece provenir del acople eléctrico del sistema con algún equipo conectado a misma red eléctrica.

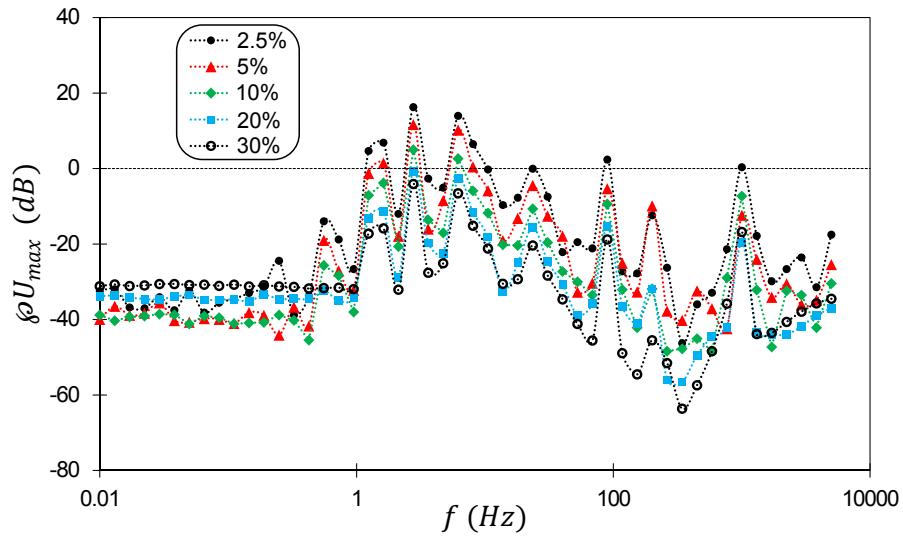


(a) Amplitudes de perturbación bajas

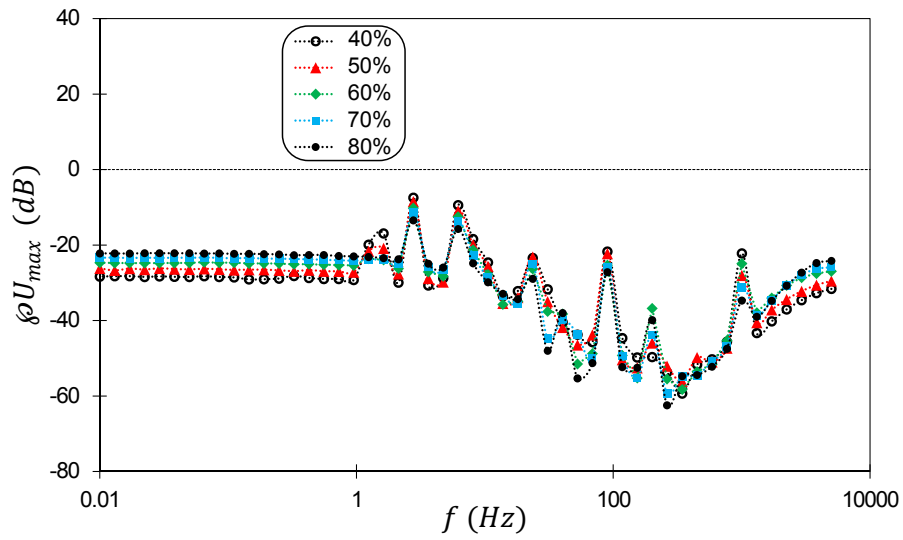


(b) Amplitudes de perturbación altas

Figura 11.1: Curvas ϕU obtenidas para $I_{DC} = 0.5$ A

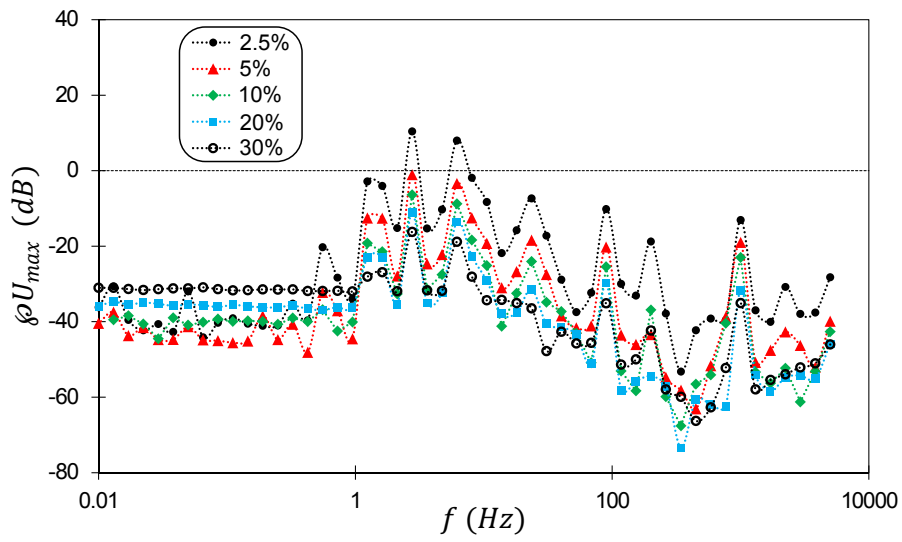


(a) Amplitudes de perturbación bajas

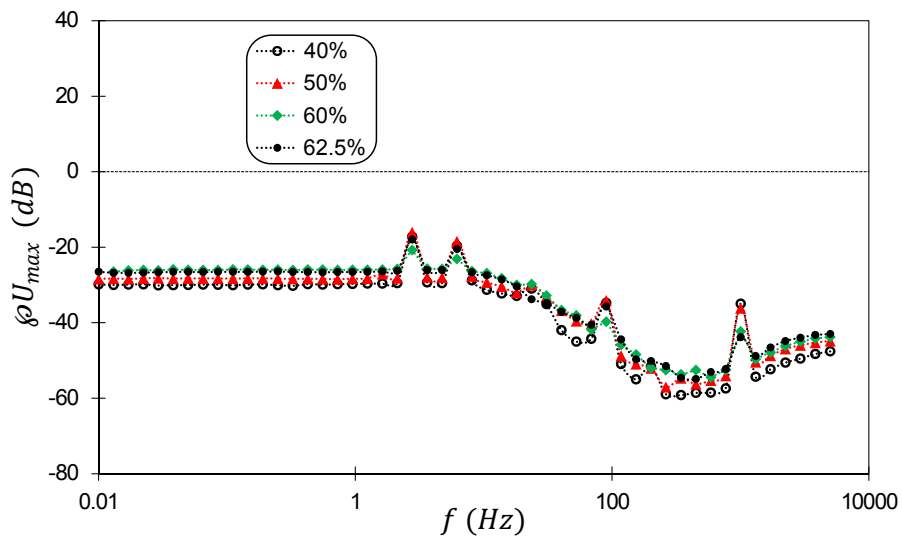


(b) Amplitudes de perturbación altas

Figura 11.2: Curvas ϕU obtenidas para $I_{DC} = 1$ A



(a) Amplitudes de perturbación bajas



(b) Amplitudes de perturbación altas

Figura 11.3: Curvas φU obtenidas para $I_{DC} = 4$ A

11.3.2 Curvas críticas

La figura 11.4 muestra la curva crítica para cada una de las tres corrientes de polarización. Se observa como las 3 curvas críticas son curvas críticas monozona: un aumento de la amplitud se traduce en un descenso del parámetro crítico en todo el rango de amplitudes considerado. Como se discutió en el apartado 8.7.6, una curva crítica monozona indica que el nivel de ruido es tan elevado que los efectos no lineales no sobrepasan al ruido, incluso para la amplitud máxima. Al ser el ruido tan elevado, la mejora del ratio señal-ruido domina sobre la generación de efectos no lineales en todo el rango de amplitudes de la perturbación. Por este motivo, el parámetro $\wp U_c$ disminuye con la amplitud, para todas las amplitudes consideradas. Y por ello, el sistema se comporta de forma pseudo-lineal incluso para la amplitud máxima. Como se explicó en el apartado 8.7.6, en el caso de sistemas con curvas críticas monozona, la amplitud óptima corresponde con la amplitud máxima. Según este criterio, en el presente caso, la amplitud óptima sería del 80 % de I_{DC} , para las 3 intensidades de polarización. Esta amplitud es muy elevada a causa de que el nivel del ruido también lo es: incluso con una amplitud tan elevada, los efectos no lineales no superan al ruido.

En la figura 11.4, se observa que no hay cambio de frecuencia crítica para ninguna de las 3 I_{DC} . Esta es una de las propiedades de las curvas críticas monozona. En dicho tipo de curva crítica, la frecuencia crítica es la misma en toda la curva crítica (i.e. frecuencia crítica de la zona de comportamiento lineal). Además, la frecuencia crítica es la misma para las 3 corrientes de polarización: 2.77 Hz. Como se puede apreciar en las figuras 11.1, 11.2 y 11.3, dicha frecuencia corresponde con la frecuencia a la que se produce la resonancia más intensa (i.e. pico de mayor altura).

Al comparar las 3 curvas críticas entre ellas, se observa que un aumento de I_{DC} desplaza la curva crítica hacia valores inferiores. Esto indica que el nivel de ruido efectivo disminuye al aumentar la intensidad de polarización. La disminución del nivel de ruido efectivo con I_{DC} se debe a la mejora del ratio señal-ruido al trabajar con corrientes de polarización mayores.

En el apartado 8.7.2, se obtuvo un modelo para la zona de comportamiento lineal (ecuación 8.68). Dicho modelo es aplicable a cualquier sistema, y no sólo a sistemas de Tafel como el modelo de la zona de comportamiento no lineal. El modelo de la zona de comportamiento lineal establece que:

$$\wp U_c = \frac{20}{\ln(10)} \cdot \ln \left(\frac{1}{\Delta I} \right) + \check{c}_2(f_c^{\text{lineal}}) \quad (11.1)$$

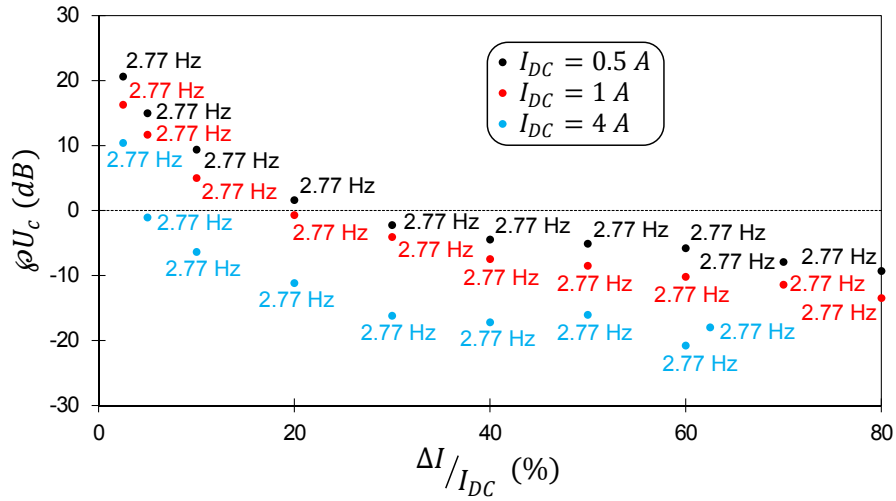


Figura 11.4: Curvas críticas

Al operar se obtiene que:

$$\begin{aligned}
 \wp U_c &= \frac{20}{\ln(10)} \cdot \ln\left(\frac{1}{\Delta I} \cdot \frac{I_{DC}}{I_{DC}}\right) + \check{c}_2(f_c^{\text{lineal}}) \\
 &= \frac{20}{\ln(10)} \cdot \ln\left(\frac{1}{\Delta I / I_{DC}} \cdot \frac{1}{I_{DC}}\right) + \check{c}_2(f_c^{\text{lineal}}) \\
 &= \frac{20}{\ln(10)} \cdot \ln\left(\frac{1}{\Delta I / I_{DC}}\right) - \frac{20}{\ln(10)} \cdot \ln(I_{DC}) + \check{c}_2(f_c^{\text{lineal}})
 \end{aligned} \tag{11.2}$$

Se deduce que el modelo de la zona de comportamiento lineal, obtenido en el apartado 8.7.2, se puede expresar en función de la amplitud relativa ($\Delta I / I_{DC}$):

$$\wp U_c = \frac{20}{\ln(10)} \cdot \ln\left(\frac{1}{\Delta I / I_{DC}}\right) + \check{c}_2^* \tag{11.3}$$

Donde \check{c}_2^* corresponde con el parámetro de ruido efectivo en base a la amplitud relativa. Dicho parámetro depende del parámetro de ruido efectivo y de la corriente de polarización:

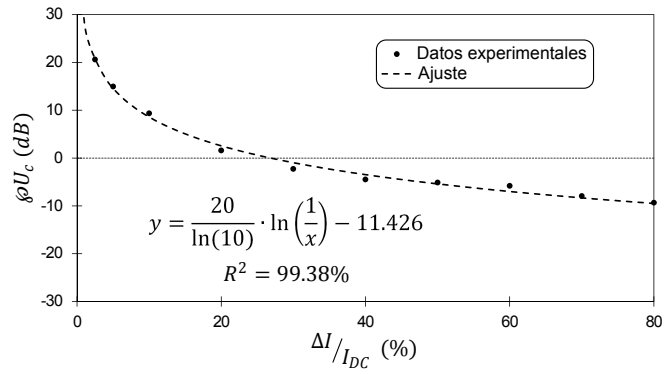
$$\check{c}_2^* = \check{c}_2(f_c^{\text{lineal}}) - \frac{20}{\ln(10)} \cdot \ln(I_{DC}) \tag{11.4}$$

Tabla 11.3: Parámetros de caracterización del ruido

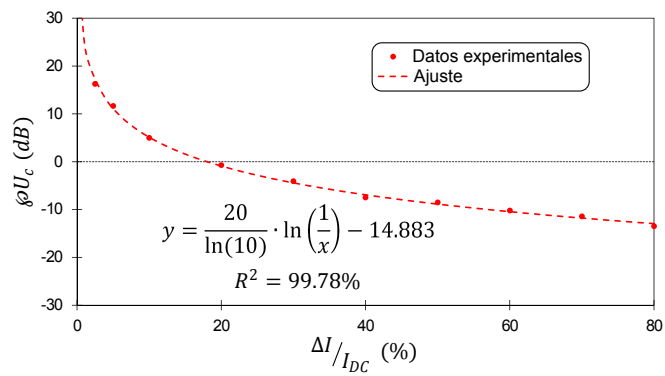
I_{DC} (A)	\check{c}_2^* (dB)	\check{c}_2 (dB)	$ Z $ (m Ω)	$\overline{\Delta U}_{\text{noise}}$	$e^{\overline{\Delta U}_{\text{noise}}}$ (mV)
0.5	-11.426	-16.053	51.4	-4.82	8.09
1	-14.883	-14.883	42.2	-4.88	7.60
4	-24.612	-15.357	24.4	-5.48	4.17

Se ajustaron las curvas críticas experimentales de la figura 11.4, al modelo definido por la ecuación 11.3. El ajuste se realizó mediante un algoritmo de Levenberg-Marquardt implementado en Labview[®], y el resultado obtenido se muestra en la figura 11.5. En dicha figura se puede observar como la ecuación 11.3 es capaz de modelar perfectamente las 3 curvas críticas monozona, con unos coeficientes de determinación de 99.38 %, 99.78 % y 94.82 %. Empleando el procedimiento descrito en el apartado 8.7.4, se determinaron los parámetros de cuantificación del ruido a partir del parámetro de ajuste del modelo, \check{c}_2^* . La tabla 11.3 recoge los parámetros de cuantificación del ruido para cada una de las 3 corrientes de polarización.

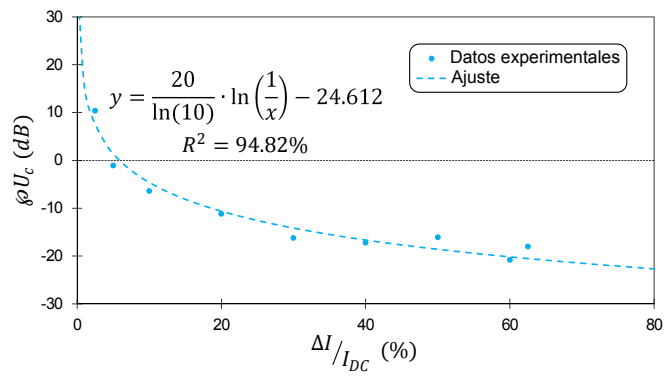
La figura 11.6 muestra la evolución del parámetro cuantificador del ruido, $e^{\overline{\Delta U}_{\text{noise}}}$, con la corriente de polarización. Se observa como para I_{DC} mayores, el parámetro $e^{\overline{\Delta U}_{\text{noise}}}$ es menor. Se deduce que el nivel de ruido disminuye al trabajar con corrientes de polarización mayores. Además, como se puede observar en la figura 11.6, la tendencia parece ser lineal, aunque al disponer de sólo 3 puntos, no se pueden extraer conclusiones firmes a este respecto. Independientemente de si la tendencia es lineal o no, sí parece claro que al trabajar a I_{DC} mayores se tiene un nivel de ruido menor, al menos en el rango de I_{DC} considerado en este trabajo. La razón de que el nivel absoluto de ruido disminuya con I_{DC} no está clara con la información de la que se dispone. Seguramente esté relacionada con la electrónica interna del potencióstato. Sin embargo, a nivel de la presente Tesis, la razón exacta que explica la tendencia de $e^{\overline{\Delta U}_{\text{noise}}}$ con I_{DC} no es relevante (se trata de una Tesis en electroquímica, y no en electrónica); lo relevante es la tendencia en sí misma: $e^{\overline{\Delta U}_{\text{noise}}}$ disminuye al aumentar I_{DC} .



(a) $I_{DC} = 0.5$ A



(b) $I_{DC} = 1$ A



(c) $I_{DC} = 4$ A

Figura 11.5: Ajuste de las curvas críticas al modelo de comportamiento lineal

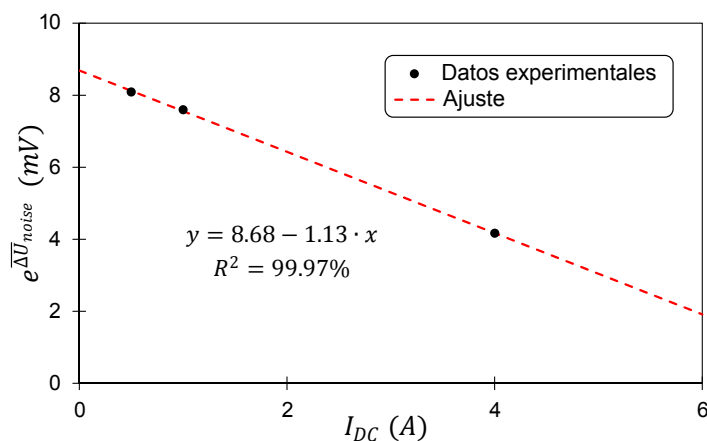


Figura 11.6: Efecto de I_{DC} sobre el parámetro cuantificador del ruido

11.4 Caracterización y minimización del ruido

11.4.1 Caracterización del ruido

Puesto que el análisis inicial presentado en el apartado 11.3, demostró que el nivel de ruido era muy elevado; se decidió caracterizar el ruido para identificar la fuente de dicho ruido. La caracterización del ruido se realizó empleando el nivel elemental del método FFT, que consiste en el estudio de las señales respuesta en el dominio de la frecuencia. Se seleccionaron 6 frecuencias, identificadas sobre la figura 11.7. Tres de ellas corresponden con frecuencias de resonancia del sistema (1.62 Hz, 2.77 Hz y 6.18 Hz); y las otras tres no corresponden con frecuencias de resonancia, y están repartidas por todo el rango de frecuencias (13 mHz, 52 Hz y 3.8 kHz). La figura 11.8 muestra las señales respuesta en el dominio de la frecuencia, para cada una de las 6 frecuencias seleccionadas, del experimento de $I_{DC} = 1$ A y amplitud relativa del 5 %.

Por una parte, para las frecuencias que no corresponden con frecuencias de resonancia (figuras 11.8a, 11.8b y 11.8f), no se observan picos destacables en el dominio de la frecuencia. Por otra parte, para las frecuencias de resonancia del sistema (figuras 11.8c, 11.8d y 11.8e), se observan una serie de picos característicos en el dominio de la frecuencia. Dichos picos no corresponden con armónicos de la propia señal (i.e. múltiplos de la frecuencia excitada); sino que corresponden con los armónicos de orden impar de la frecuencia de la red eléctrica: 50 Hz, 150 Hz, 250 Hz, 350 Hz, 450 Hz y 550 Hz. Esto confirma la hipótesis enunciada en el apartado 11.3.1: la principal fuente de ruido corresponde con el acople eléctrico del sistema con algún equipo de la red eléctrica, a través de la toma de tierra. A causa de dicho acople, para unas frecuencias características (i.e. frecuencias de resonancia), el sistema se acopla con la red eléctrica: parte de la señal de

la componente fundamental pasa a los armónicos de orden impar de la frecuencia de la red eléctrica. El hecho de que haya un trasvase de señal, en lugar de una superposición de señales, tiene una importancia trascendental. En caso de que se produjera una simple superposición de señales, las señales superpuestas podrían eliminarse directamente mediante un filtro digital. Por el contrario, el acople eléctrico, por tratarse de un trasvase de señal de una frecuencia a otra, no se puede eliminar mediante un filtro digital; puesto que parte de la señal fundamental ha pasado a las señales no fundamentales.

Se observaron exactamente los mismos patrones para todas las amplitudes, para las 3 corrientes de polarización: cuando la frecuencia de excitación corresponde con una de las frecuencias de resonancia del sistema, aparecen picos en la señal respuesta en el dominio de la frecuencia. Dichos picos corresponden con armónicos de orden impar de la frecuencia de la red eléctrica (50 Hz). Esta observación demuestra que el acople eléctrico se produjo en todos los experimentos realizados en este estudio: para todas las amplitudes de perturbación, para las 3 corrientes de polarización.

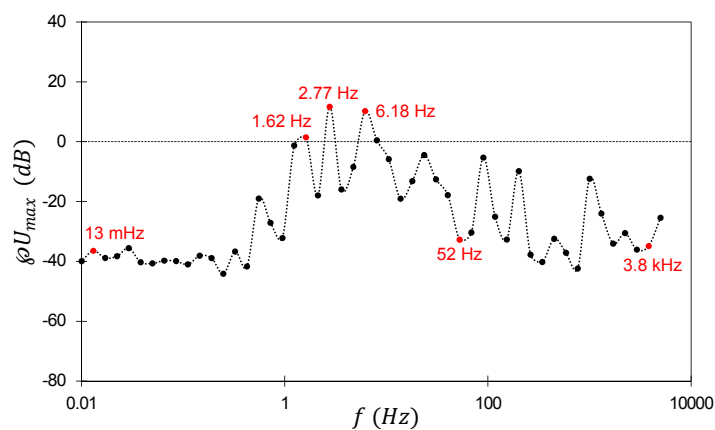


Figura 11.7: Selección de frecuencias

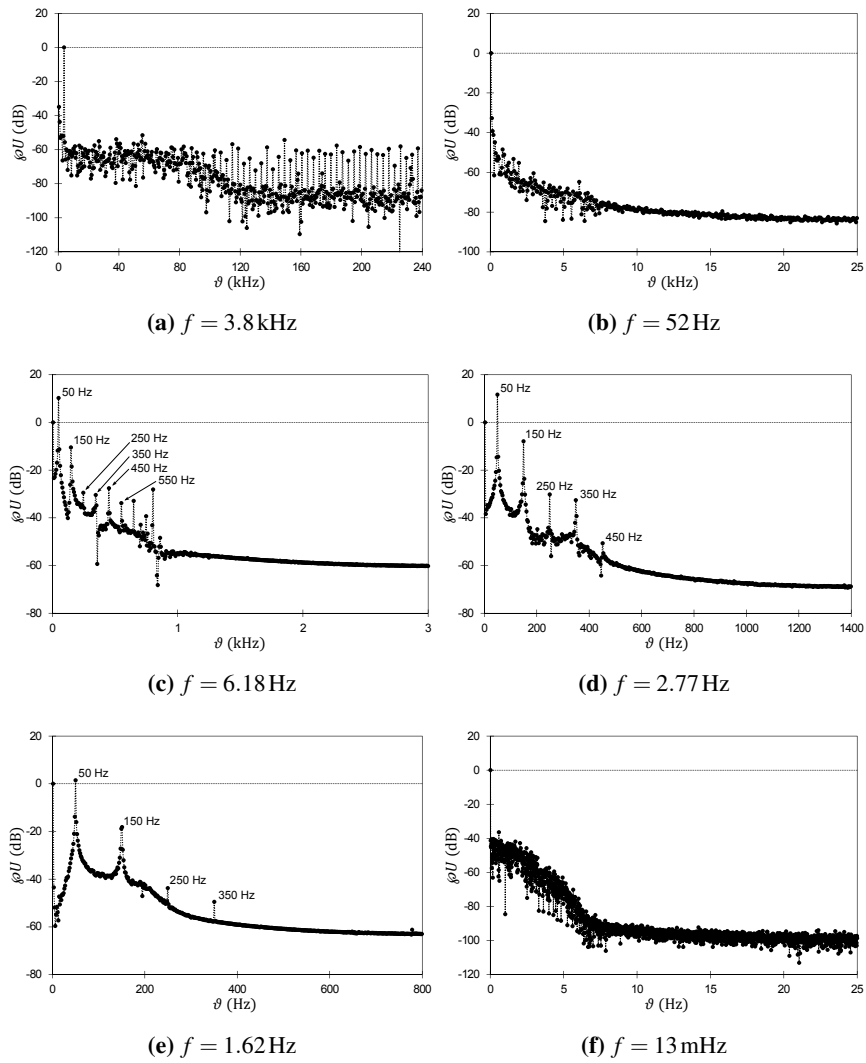


Figura 11.8: Análisis de las señales respuesta en el dominio de la frecuencia

11.4.2 Minimización del ruido

En este caso, puesto que el ruido nace de un acople eléctrico, la minimización del ruido pasa por la eliminación de dicho acople; puesto que como se comentó en el apartado anterior, una vez se produce el acople, no se pueden corregir sus efectos mediante tratamiento digital de señales. La manera más eficaz de evitar el acople del sistema con algún equipo de la red eléctrica a través de la toma de tierra, es trabajar en modo flotante. Lo que equivale a aislar el equipo de medida de la toma de tierra del laboratorio. Sin embargo, el potencióstato empleado en este trabajo (Autolab[®] 302N) no es capaz de trabajar en modo flotante; a diferencia del potencióstato Autolab[®] 302F, que sí lo es. Pero puesto que no se disponía de ningún Autolab[®] 302F, se buscó una manera alternativa para aislar el potencióstato Autolab[®] 302N de la tierra del laboratorio. Esto se consiguió mediante el uso de un Sistema de Alimentación Ininterrumpida (SAI) Eaton[®] Ellipse MAX 1500. El potencióstato se conectó a una de las 4 salidas con protección contra picos de corriente y autonomía del SAI. Dicha toma, por estar conectada a la batería del SAI, está aislada de la tierra. De esta manera, se consiguió que el Autolab[®] 302N operase en un modo pseudo-flotante.

11.4.3 Cuantificación de la mejora

Para comprobar la eficacia de la medida descrita en el apartado anterior, se repitió el estudio en modo pseudo-flotante para dos corrientes de polarización: 1 A y 4 A. La figura 11.9 muestra la comparación de las señales respuesta en el dominio de la frecuencia, para el modo convencional (i.e. modo no flotante) y para el modo pseudo-flotante. En la figura anterior, se consideraron 3 frecuencias del experimento de $I_{DC} = 1$ A y amplitud relativa del 10 %. Dos de dichas frecuencias corresponden a frecuencias de resonancia (1.62 Hz y 2.77 Hz); y la tercera frecuencia (10.56 Hz) corresponde con una frecuencia perteneciente a un pico de resonancia, sin ser frecuencia de resonancia. Se observa como para 1.62 Hz y 2.77 Hz, el trabajar en modo pseudo-flotante elimina de la señal respuesta los armónicos de orden impar de la frecuencia de red. Esto demuestra que al trabajar en modo pseudo-flotante, se elimina el acople del sistema con la red eléctrica. La frecuencia de 2.77 Hz es especialmente significativa, por ser la frecuencia de resonancia a la que la resonancia es máxima (apartado 11.3). El hecho de que el acople desaparezca para dicha frecuencia (figuras 11.9b1 y 11.9b2) es indicativo de que se ha conseguido eliminar el acople para todas las frecuencias. Efectivamente, se observó el patrón de las figuras 11.9a1 y 11.9a2, y el de las figuras 11.9b1 y 11.9b2, en todas las frecuencias medidas. La única excepción fue la frecuencia de 10.56 Hz. Como se puede apreciar en las figuras 11.9c1 y 11.9c2, trabajar en modo pseudo-flotante elimina el acople con la red eléctrica para 10.56 Hz; pero en contrapartida, aparecen nuevos armónicos no fundamentales a 950 Hz, 1.9 kHz y 2.5 kHz. Dichos picos seguramente estén relacionados con el acople del sistema con la batería del SAI, que es el único elemento nuevo que se introduce en modo pseudo-flotante.

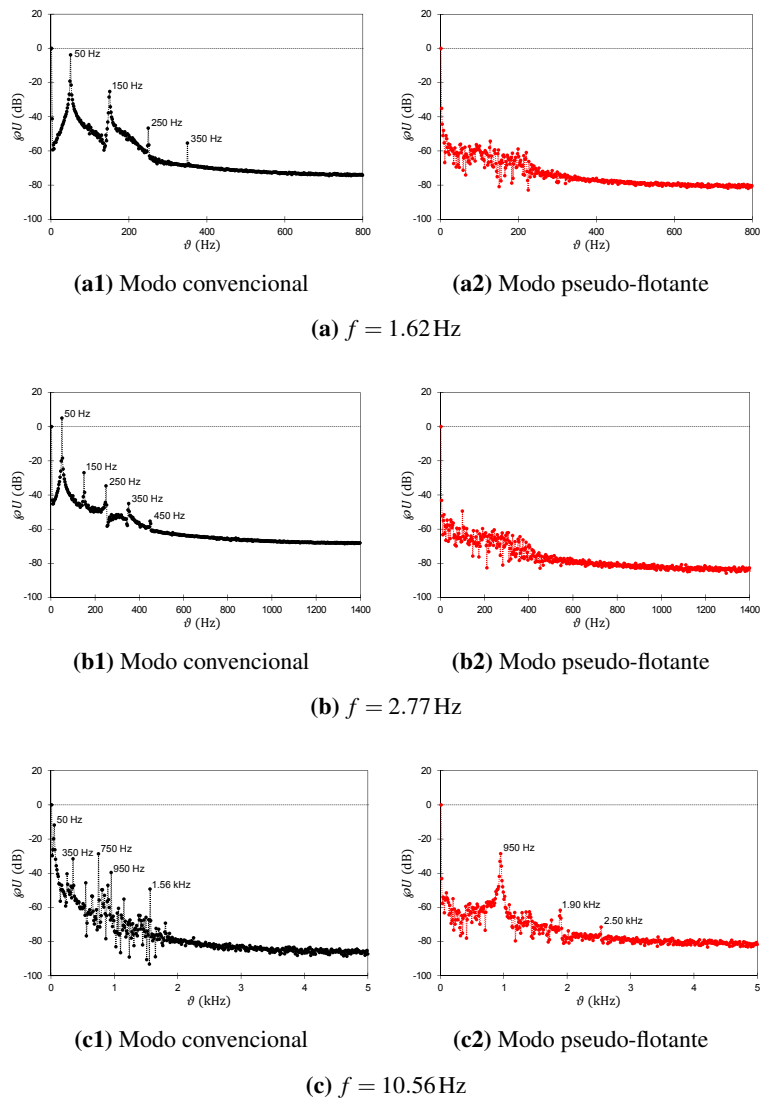


Figura 11.9: Análisis de las señales respuesta en el dominio de la frecuencia en modo pseudo-flotante

La figura 11.10 muestra la comparación de las curvas ρU para amplitudes relativas de 10 % y 50 %, para $I_{DC} = 1$ A, para el modo convencional y para el modo pseudo-flotante. En la figura 11.10a, se observa como en el caso de una amplitud relativa de 10 %, desaparecen todos los picos de resonancia del rango de frecuencias 1 Hz-1 kHz, al emplear el modo pseudo-flotante. En modo pseudo-flotante, aparece un único pico de resonancia: 10.56 Hz. Como ya se ha mencionado anteriormente, dicho pico de resonancia está asociado al acople del sistema con la batería del SAI. En la figura 11.10b, la eliminación del acople del sistema con la red eléctrica es aún más claro. En dicha figura, se observa como en modo pseudo-flotante desaparecen todos los picos de resonancia. Además, para una amplitud relativa del 50 %, el pico de resonancia del acople del sistema con la batería no aparece. Esto demuestra que el acople del sistema con la batería es menos intenso que el del sistema con la red eléctrica: con una amplitud de perturbación menor, se consigue hacer despreciable los efectos del acople. Se observan tendencias similares para las curvas ρU asociadas a las demás amplitudes.

La figura 11.11 muestra la comparación de las curvas críticas, para el modo convencional y para el modo pseudo-flotante. Se observa como el modo pseudo-flotante desplaza la curva crítica hacia valores inferiores, tanto para $I_{DC} = 1$ A como para $I_{DC} = 4$ A. Como se explicó en el apartado 8.7, esto es un indicador de que el nivel de ruido efectivo en el sistema es menor al emplear el modo pseudo-flotante. Además, se observa como las curvas críticas obtenidas en modo pseudo-flotante son curvas bizona, a diferencia de las curvas críticas obtenidas en modo no flotante, que son curvas monozona. Como se desarrolló en el apartado 8.7.5, el paso de una curva crítica monozona a una bizona, indica que se ha reducido lo suficiente el nivel de ruido para que los efectos no lineales ya no sean despreciables frente al ruido para la amplitud máxima. Para cuantificar la reducción del nivel de ruido al trabajar en modo pseudo-flotante, se calcularon los parámetros de caracterización del ruido a partir de las curvas críticas obtenidas en modo pseudo-flotante. Los parámetros obtenidos se recogen en la tabla 11.4. Al comparar esos valores con los valores asociados al modo no flotante (tabla 11.3), se deduce que al trabajar en modo flotante se reduce en un 95 % el nivel de ruido para $I_{DC} = 1$ A, y en un 91 % para $I_{DC} = 4$ A. Estos valores demuestran que al evitar el acople del sistema con la red eléctrica, se consigue eliminar la mayor parte (más del 90 %) del ruido; lo que demuestra que el modo pseudo-flotante es un gran método de reducción del nivel de ruido en este caso, en el que hay un acople con la red eléctrica.

En resumen, se ha demostrado que al trabajar en modo pseudo-flotante se consigue prevenir el acople del sistema con la red eléctrica para todas las frecuencias. Sin embargo, aparece un nuevo acople (con la batería del SAI). Dicho acople tiene una única frecuencia de resonancia, 10.56 Hz; y es mucho menos intenso que el acople con la red eléctrica. Por estos motivos, el acople con la batería tiene efectos de menor magnitud que el acople con la red eléctrica. Al emplear el modo pseudo-flotante se consigue eliminar más del 90 % del ruido. Por todo ello, se decidió trabajar en modo pseudo-flotante en el resto de esta Tesis.

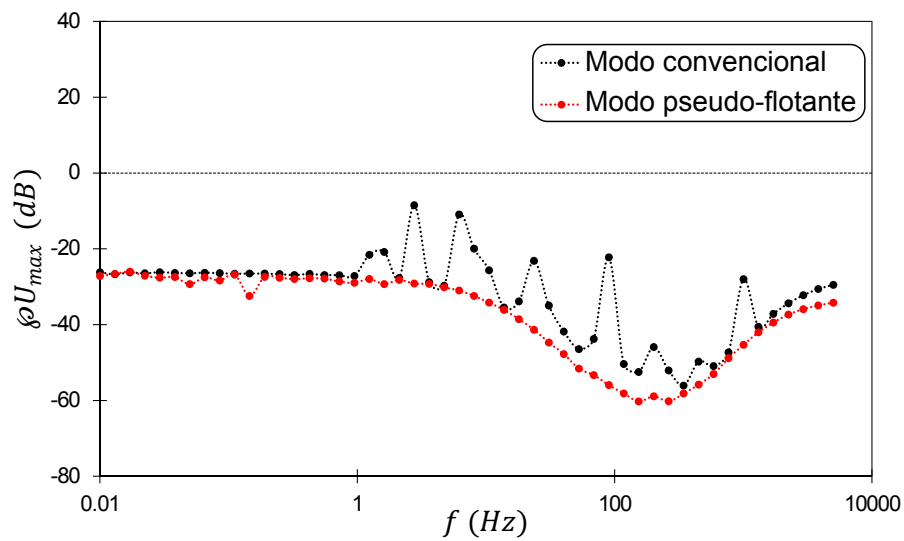
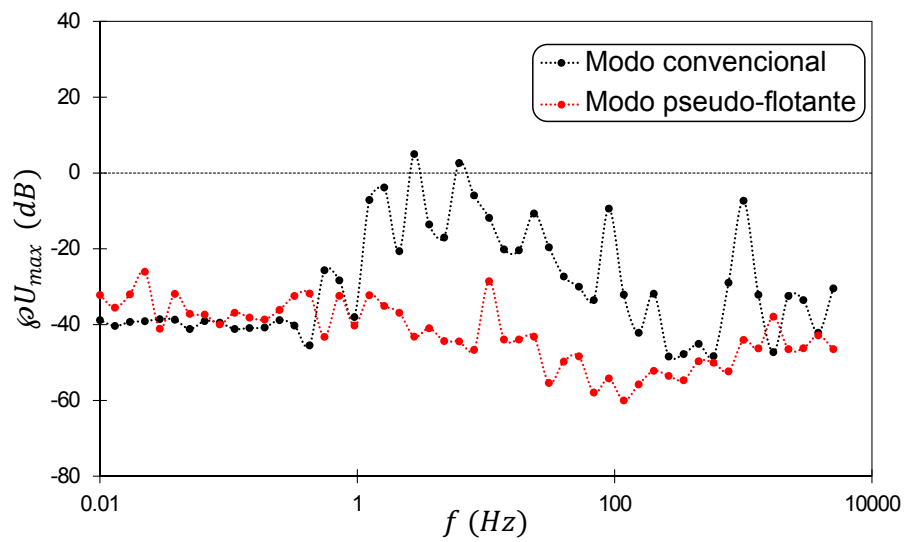
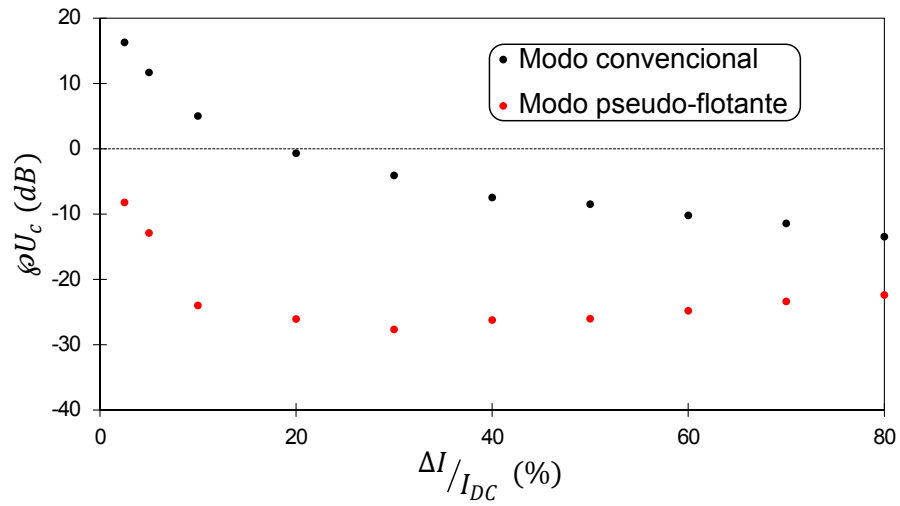
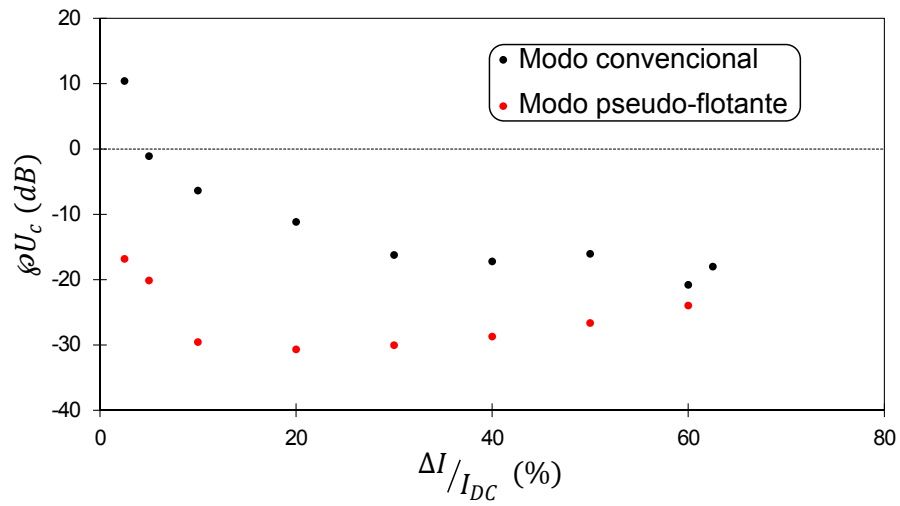


Figura 11.10: Curvas ϕU obtenidas en modo pseudo-flotante, para $I_{DC} = 1\text{ A}$



(a) $I_{DC} = 1 \text{ A}$



(b) $I_{DC} = 4 \text{ A}$

Figura 11.11: Curvas críticas obtenidas en modo pseudo-flotante

Tabla 11.4: Parámetros de caracterización del ruido en modo pseudo-flotante

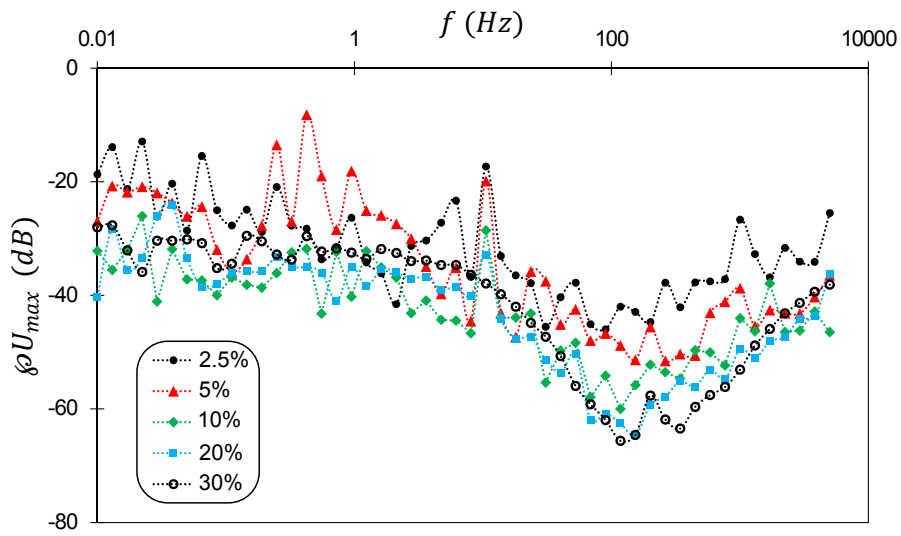
I_{DC} (A)	\check{c}_2^* (dB)	\check{c}_2 (dB)	$ Z $ (m Ω)	$\overline{\Delta U}_{\text{noise}}$	$e^{\overline{\Delta U}_{\text{noise}}}$ (mV)
1	-40.258	-40.258	42.2	-7.80	0.41
4	-45.945	-36.690	24.4	-7.94	0.36

11.5 Estrategia de amplitud constante

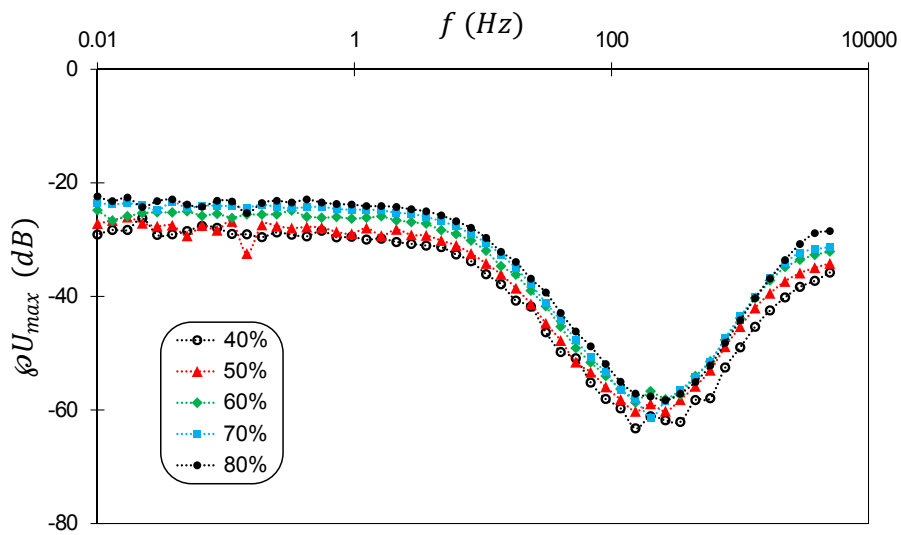
Las figuras 11.12 y 11.13 muestran las curvas $\wp U$ obtenidas en modo flotante para cada amplitud, para cada una de las dos corrientes de polarización consideradas. Todas las curvas $\wp U$ presentan una forma muy similar. Para una amplitud dada, se observan tres zonas en la curva $\wp U$:

- Para frecuencias bajas, la curva presenta un tramo constante.
- Para frecuencias medias, la curva es monótona decreciente y presenta un punto de inflexión.
- Para frecuencias altas, la curva es monótona creciente y presenta un punto de inflexión. Este tramo tiene comportamiento asintótico para frecuencias muy altas.

El punto límite entre la segunda y la tercera zona corresponde con el mínimo de la curva $\wp U$. Para amplitudes bajas (figuras 11.12a y 11.13a) los puntos de las curvas presentan una variabilidad moderada, dando un aspecto “ruidoso” a las curvas $\wp U$. Por el contrario, para amplitudes altas (figuras 11.12b y 11.13b) las curvas se “limpian”, y su forma aparece claramente. La gran diferencia de las curvas $\wp U$ de la monocelda de combustible, en comparación con las curvas $\wp U$ del electrodo cático del electrolizador alcalino, presentadas en el apartado 8.6.4.1, corresponde con la zona de altas frecuencias. En el caso del electrodo cático, el parámetro $\wp U_{max}$ es aproximadamente constante en la zona de altas frecuencias. Además, en dicha zona, un aumento de la amplitud causa un descenso del parámetro $\wp U_{max}$, incluso para amplitudes muy altas. Como se explicó en el apartado 8.6.4.1, la consecuencia de esto es la existencia de una frecuencia umbral, por encima de la cual no se presentan efectos no lineales incluso para amplitudes muy altas. Sin embargo, en el caso de la monocelda de combustible, el parámetro $\wp U_{max}$ crece con la frecuencia en la zona de altas frecuencias. Además, para amplitudes muy altas, el parámetro $\wp U_{max}$ aumenta con la amplitud de la perturbación. Se deduce que la monocelda de combustible no tiene frecuencia umbral, al menos no en el rango de frecuencias considerado en este estudio. Por lo tanto, la monocelda de combustible presenta comportamiento no lineal incluso para altas frecuencias; a diferencia del electrodo cático del electrolizador alcalino, que sólo presenta comportamiento no lineal para frecuencias inferiores a su frecuencia umbral.

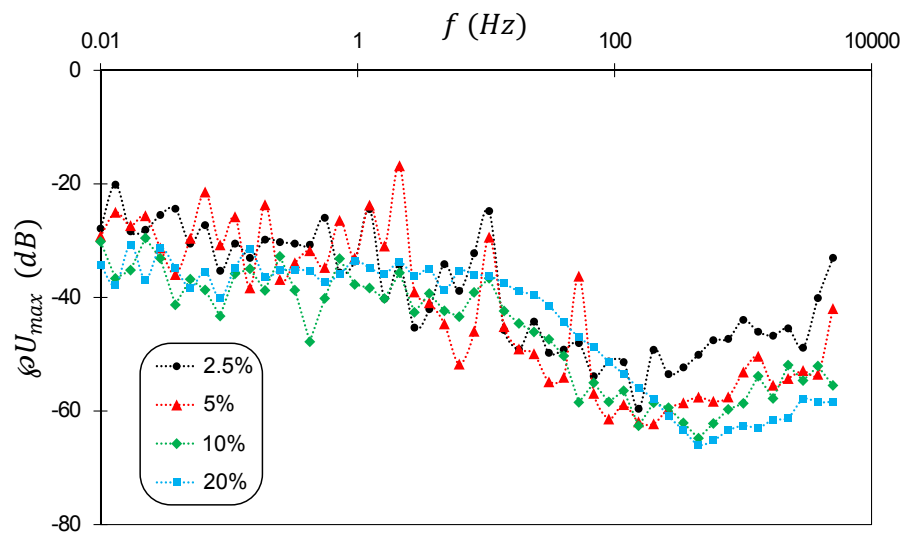


(a) Amplitudes de perturbación bajas

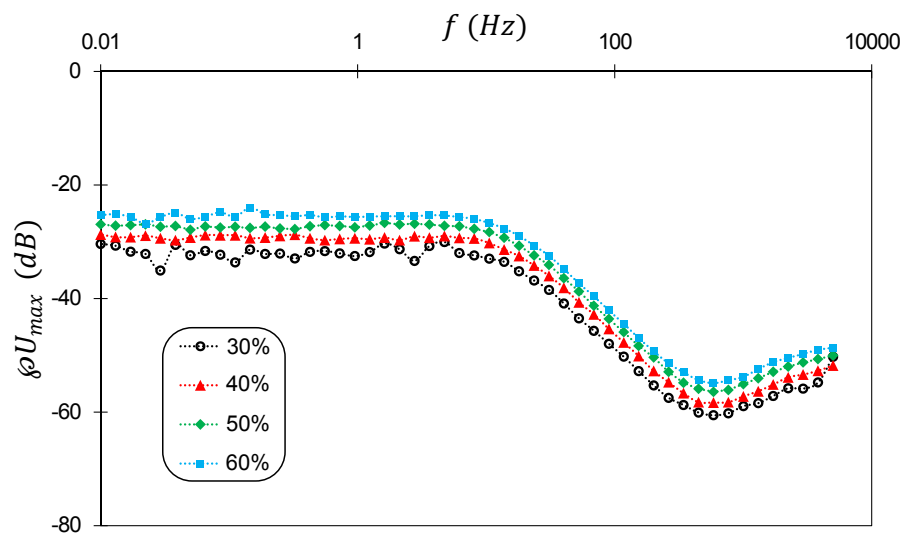


(b) Amplitudes de perturbación altas

Figura 11.12: Curvas ϕU obtenidas para $I_{DC} = 1$ A en modo pseudo-flotante



(a) Amplitudes de perturbación bajas



(b) Amplitudes de perturbación altas

Figura 11.13: Curvas ϕU obtenidas para $I_{DC} = 4$ A en modo pseudo-flotante

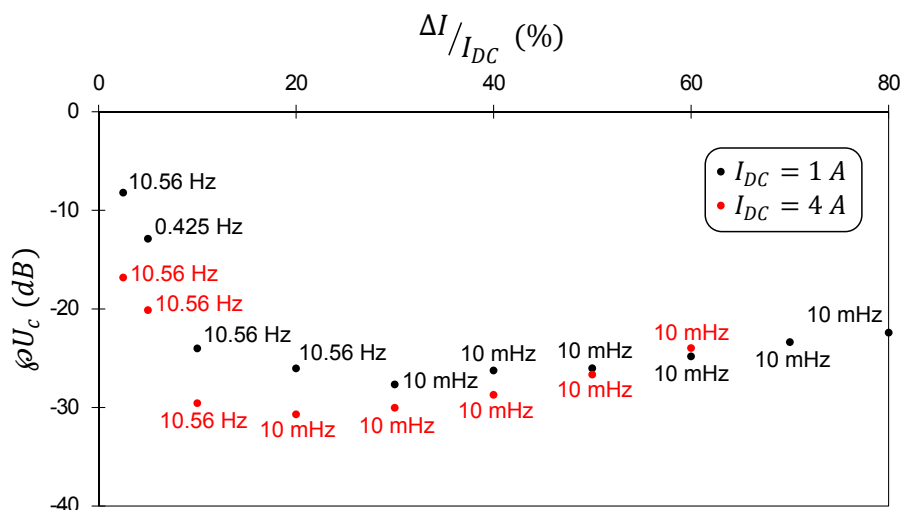


Figura 11.14: Curvas críticas en modo pseudo-flotante

Como se puede observar en las figuras 11.12 y 11.13, para una corriente de polarización dada, la curva ϕU presenta dos tendencias con la amplitud de la perturbación. Por una parte, para amplitudes pequeñas, un aumento de la amplitud causa un desplazamiento de la curva ϕU hacia valores de ϕU_{max} inferiores. Por otra parte, para amplitudes grandes, un aumento de la amplitud causa un desplazamiento de la curva ϕU hacia valores de ϕU_{max} superiores. Como se explicó en el apartado 8.6.4.1, esta doble tendencia indica el cambio de dominancia del ruido a los efectos no lineales, que define la amplitud crítica.

En la estrategia de amplitud constante se emplea la misma amplitud de perturbación para todas las frecuencias. Por este motivo, la selección de la amplitud para esta estrategia se realizó empleando los parámetros críticos. La figura 11.14 muestra las curvas críticas obtenidas en modo pseudo-flotante, para cada una de las dos corrientes de polarización. Se observa como ambas curvas críticas son bizona. Además, se observa un cambio de frecuencia crítica en ambas: la frecuencia crítica de la zona de comportamiento lineal es 10.56 Hz, y la de la zona de comportamiento no lineal es 10 mHz. Como se vio en el apartado 11.4.3, la primera frecuencia corresponde con la frecuencia de resonancia del acople del sistema con la batería del SAI (i.e. fuente que aporta la mayor parte del ruido); mientras que la segunda, corresponde con la mínima frecuencia medida (i.e. frecuencia con efectos no lineales mayores).

Como se explicó en el apartado 8.6.4.1, en una curva crítica bizona, la amplitud crítica corresponde con la amplitud a la que se produce el cambio de tendencia. De la figura 11.14, se deduce que la amplitud crítica relativa para $I_{DC} = 1 A$ es de 30 %; mientras que para $I_{DC} = 4 A$ es de 20 %. Estas corresponden con las amplitudes óptimas en caso de emplear una estrategia de amplitud constante con la frecuencia.

11.6 Estrategia de amplitud variable

La figura 11.15 muestra las curvas $\wp U_{max}$ versus la amplitud de la perturbación para 8 frecuencias seleccionadas, para $I_{DC} = 1$ A. Dichas curvas, introducidas en el apartado 8.7.4, corresponden con la representación del parámetro $\wp U_{max}$ frente a la amplitud de la perturbación, para una frecuencia de excitación dada. Se observa como 7 de las 8 curvas presentadas corresponden con curvas bizona; y una (figura 11.15b) corresponde con una curva monozona. Como se explicó en el apartado 8.7.4, el límite entre las dos tendencias de una curva $\wp U_{max}$ versus la amplitud bizona, marca la transición entre el comportamiento lineal y el no lineal para dicha frecuencia. Al comparar las figuras 11.15a, 11.15c, 11.15d, 11.15e, 11.15f, 11.15g y 11.15h, se puede observar como la amplitud de transición lineal/no lineal de cada frecuencia es diferente. Así por ejemplo, de la figura 11.15a se deduce que la amplitud relativa de transición para $f = 587$ Hz es del 40 %; mientras que de la figura 11.15e se deduce que la amplitud relativa de transición para $f = 2.77$ Hz es del 10 %. En el caso de curvas $\wp U_{max}$ versus la amplitud monozona, no hay transición lineal/no lineal; por lo que, la amplitud de la perturbación puede ser tan grande como se quiera, sin que se produzcan efectos no lineales significativos. Estas observaciones justifican la consideración de una estrategia de amplitud variable: puesto que cada frecuencia tiene un comportamiento diferente frente a la no linealidad, y un nivel de ruido diferente, parece lógico considerar una amplitud de perturbación diferente para cada frecuencia.

En la estrategia de amplitud variable se emplea una amplitud específica para cada frecuencia. Por este motivo, la selección de la amplitud para esta estrategia se realizó empleando las curvas $\wp U_{max}$ versus la amplitud. Por una parte, en el caso de curvas bizona, la amplitud óptima para dicha frecuencia corresponde con la amplitud de transición lineal/no lineal de la frecuencia en cuestión. Por otra parte, en el caso de curvas monozona, la amplitud óptima para dicha frecuencia corresponde con la amplitud máxima. Empleando estos criterios, y las curvas $\wp U_{max}$ versus la amplitud, se obtuvo la amplitud óptima para cada frecuencia, para cada una de las dos corrientes de polarización. La figura 11.16 representa la amplitud relativa óptima para cada frecuencia, para cada una de las dos I_{DC} consideradas.

En la figura 11.16a se puede observar como la amplitud óptima no sigue ningún patrón claro con la frecuencia, para $I_{DC} = 1$ A. La amplitud óptima para la mayoría de las frecuencias oscila entre 10 % y 30 %, salvo tres excepciones que tienen una amplitud óptima superior a 30 %. En la figura 11.16b, se observa que en el caso de $I_{DC} = 4$ A, todas las frecuencias tienen una amplitud óptima de 10 % o de 20 %, salvo una excepción cuya amplitud óptima es de 30 %. De estas observaciones se deduce que en el sistema de la monocelda de combustible, el compromiso entre la minimización del nivel de ruido y la minimización de la generación de efectos no lineales se consigue aproximadamente alrededor de la misma amplitud para todas las frecuencias consideradas. Esto es así por las características propias del sistema de la monocelda de combustible; pero no es generalizable a otros sistemas. Así por ejemplo, al aplicar el criterio descrito anteriormente para obtener la amplitud óptima para cada frecuencia en el caso del electrodo cático del elec-

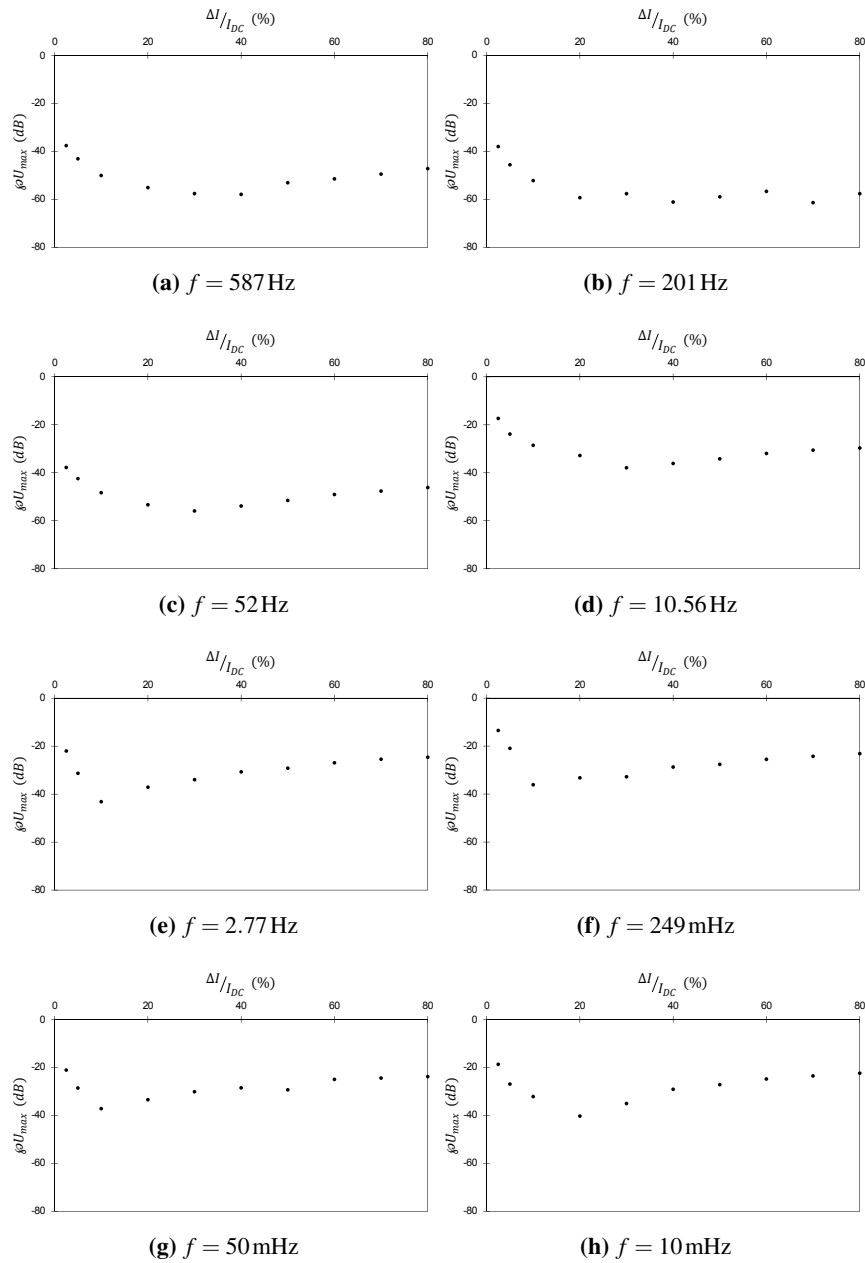
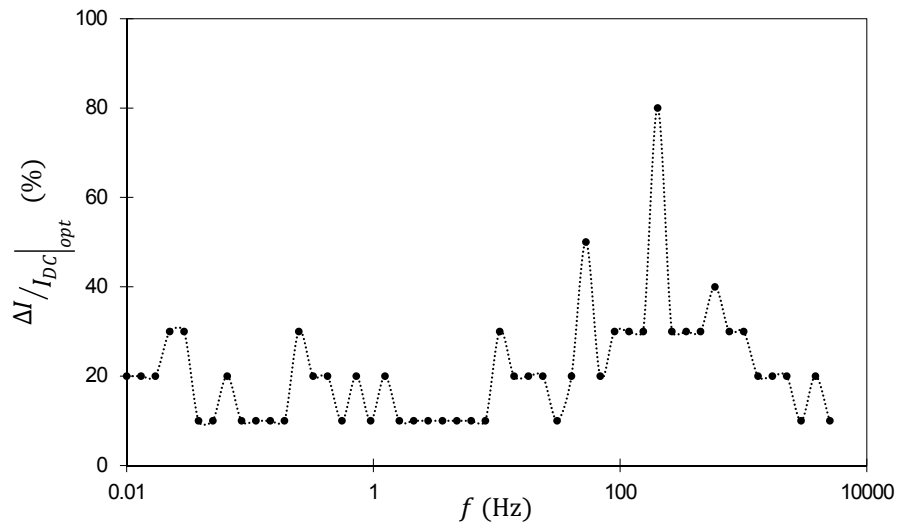
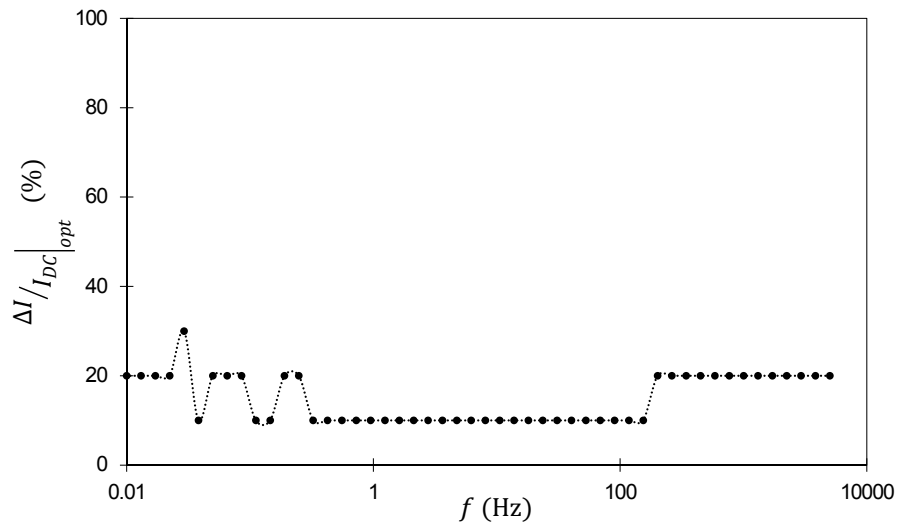


Figura 11.15: Curvas ϕU_{max} versus la amplitud de la perturbación para $I_{DC} = 1\text{ A}$



(a) $I_{DC} = 1$ A



(b) $I_{DC} = 4$ A

Figura 11.16: Amplitud óptima en función de la frecuencia

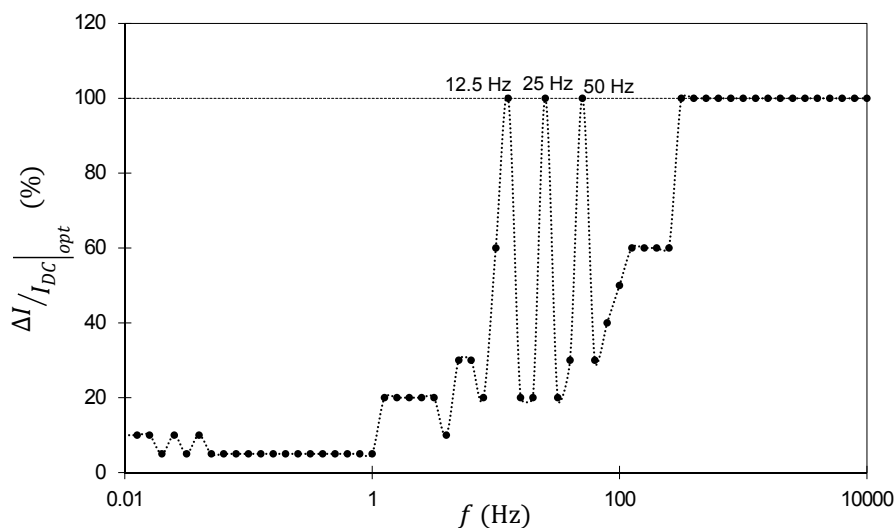


Figura 11.17: Amplitud óptima en función de la frecuencia para el electrodo catódico del electrolizador alcalino

trolizador alcalino, se obtiene la figura 11.17. A diferencia del caso de la monocelda de combustible, en el caso del electrodo, sí que aparece un patrón claro. Por una parte, para altas frecuencias, la amplitud óptima es la máxima amplitud. Esto se debe a que el sistema del electrodo catódico sí que presenta una frecuencia umbral: para frecuencias superiores a dicho umbral, el sistema no genera efectos no lineales, ni siquiera para amplitudes muy grandes. Por esta razón, para dichas frecuencias, lo óptimo es emplear la máxima amplitud (que es la que maximiza el ratio señal-ruido). Por otra parte, para bajas frecuencias, la amplitud óptima es baja (entre el 5 % de I_{DC} y el 10 % de I_{DC}). Esto se debe a que el sistema genera los efectos no lineales de mayor magnitud para bajas frecuencias. Por este motivo, para mantener despreciables los efectos no lineales en dichas frecuencias, es necesario emplear perturbaciones de amplitudes bajas. Finalmente, en la zona de frecuencias intermedias, la amplitud óptima crece con la frecuencia: pasa de valores bajos para la zona de frecuencias medias-bajas, al valor máximo en la zona de frecuencias medias-altas. Esto se debe a que la magnitud de los efectos no lineales generados disminuye al aumentar la frecuencia (i.e. acercarse a la frecuencia umbral); por lo que en el rango de frecuencias medias, cuanto mayor es la frecuencia, se puede emplear una amplitud mayor antes de que los efectos no lineales se vuelvan significativos. En esta zona de frecuencias medias, hay tres picos: 12.5 Hz, 25 Hz y 50 Hz. La amplitud óptima para dichas frecuencias es la amplitud máxima, rompiendo la tendencia descrita para la zona de frecuencias medias. Esto se debe a que las tres frecuencias mencionadas tienen un nivel de ruido muy elevado en el caso del electrodo catódico. Por este motivo, se puede emplear la máxima amplitud sin que los efectos no lineales generados superen al ruido.

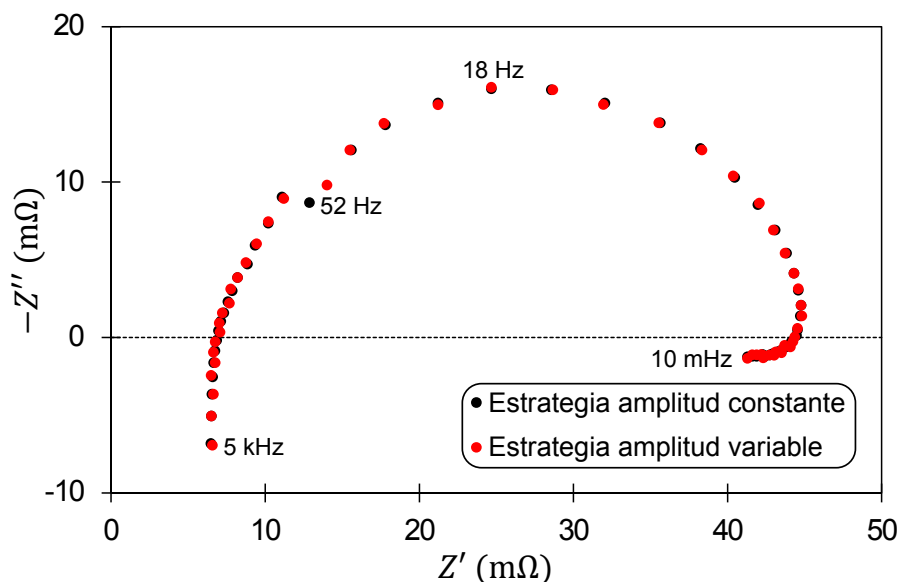


Figura 11.18: Diagrama de Nyquist de los espectros obtenidos mediante la estrategia de amplitud constante y la estrategia de amplitud variable para $I_{DC} = 1$ A

Para comprobar si hay diferencias significativas entre la estrategia de amplitud constante y la estrategia de amplitud variable en el caso de la monocelda de combustible, se midió el espectro de la monocelda a $I_{DC} = 1$ A, tanto con la estrategia de amplitud constante (con la amplitud óptima determinada en el apartado 11.5), como con la estrategia de amplitud variable (con el perfil de amplitudes dado por la figura 11.16a). La figura 11.18 muestra los diagramas de Nyquist de los espectros obtenidos. Se puede observar como los espectros obtenidos están prácticamente superpuestos, salvo por el punto de 52 Hz. Se deduce que para la monocelda de combustible, el empleo de la estrategia de amplitud variable no produce ninguna diferencia en el espectro medido, en comparación con la estrategia de amplitud constante. Esto se debe a las características, ya discutidas, del sistema de la monocelda de combustible. Dichas características (i.e. no tener una frecuencia umbral) hacen que el perfil de amplitudes de la estrategia de amplitud variable sea muy similar al perfil de amplitudes (constante) de la estrategia de amplitud constante. Y esto se traduce en que la estrategia de amplitud variable no tenga ninguna ventaja sobre la estrategia de amplitud constante, en el caso de la monocelda de combustible. Por este motivo, en el resto de esta Tesis, se decidió emplear una estrategia de amplitud constante.

11.7 Conclusiones

En conclusión, en este capítulo se ha empleado el método FFT, desarrollado en el capítulo 8, para determinar la amplitud óptima para realizar medidas EIS de la monocelda de combustible sobre la que se centra la presente Tesis. Por una parte, se ha comprobado que el modo pseudo-flotante es capaz de eliminar el ruido generado por el acople del sistema con la red eléctrica, a través de la toma de tierra. Dicho ruido representa gran parte del ruido total en modo no flotante. Por otra parte, se ha observado que las características propias del sistema de la monocelda de combustible, hacen que la estrategia de amplitud variable no tenga ninguna ventaja sobre la estrategia de amplitud constante, en este caso. Por estos motivos, se decidió trabajar en modo pseudo-flotante y con una estrategia de amplitud constante, en el resto de esta Tesis.

Se determinó que la amplitud relativa óptima para una estrategia de amplitud constante es del 30 % para $I_{DC} = 1$ A; y del 20 % para $I_{DC} = 4$ A. La primera observación que se puede extraer de estos valores es que ambos son significativamente superiores al valor del 5 % tradicionalmente empleado en bibliografía. Esto demuestra que dicho valor es un valor muy conservador (del punto de vista del cumplimiento de la condición de linealidad), y su uso puede llevar a la obtención de espectros subóptimos. La principal lección a extraer de esta observación, es que es crítico optimizar la amplitud de la perturbación antes de realizar medidas EIS de un sistema nuevo. La segunda observación que se puede extraer de estos valores es que la amplitud relativa óptima depende de la corriente de polarización. Sin embargo, en este trabajo se quiere emplear la misma amplitud relativa para todas las I_{DC} ; ya que de lo contrario se debería realizar este mismo estudio, considerando todas las I_{DC} a las que se va a medir el espectro del sistema. En este caso, para asegurar el cumplimiento de la condición de linealidad en todos los casos, se decidió seleccionar el valor mínimo de los dos, 20 %.

En resumen, se empleó una estrategia de amplitud constante, en modo pseudo-flotante, con una amplitud del 20 % de I_{DC} para realizar todas las medidas EIS en los capítulos 12, 13 y 14. Aún siendo la amplitud óptima determinada en este capítulo, se verificó el cumplimiento de la condición de linealidad individualmente en todas las medidas EIS, tanto en tiempo real durante la medida, con las figuras de Lissajous (apartado 7.9); como en el análisis inicial de los resultados, con el método FFT (apartado 8).

Referencias

- [1] X. Z. R. Yuan y col. *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*. London: Springer Science & Business Media, 2009.
- [2] M. E. Orazem y B. Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- [3] K. Darowicki. "Linearization in impedance measurements". *Electrochimica Acta* 42.12 (1997), págs. 1781-1788.
- [4] K. Darowicki. "The amplitude analysis of impedance spectra". *Electrochimica Acta* 40.4 (1995), págs. 439-445.
- [5] A. Lasia. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications*. New York: Springer, 2014.
- [6] G. S. Popkirov y R. N. Schindler. "Effect of sample nonlinearity on the performance of time domain electrochemical impedance spectroscopy". *Electrochimica Acta* 40.15 (1995), págs. 2511-2517.
- [7] E. Barsoukov y J. R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy: theory, experiment, and applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
- [8] B. Hirschorn, B. Tribollet y M. E. Orazem. "On selection of the perturbation amplitude required to avoid nonlinear effects in impedance measurements". *Israel Journal of Chemistry* 48.3 (2008), págs. 133-142.
- [9] P. Gode y col. "Influence of the composition on the structure and electrochemical characteristics of the PEFC cathode". *Electrochimica Acta* 48.28 (2003), págs. 4175-4187.
- [10] X. Yuan y col. "AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack. Part I: Stack impedance". *Journal of Power Sources* 161.2 (2006), págs. 920-928.
- [11] X. Yuan y col. "AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack. Part II: Individual cell impedance". *Journal of Power Sources* 161.2 (2006), págs. 929-937.
- [12] F. Chen e Y. Gao. "An Algorithm for On-line Measurement of the Internal Resistance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell". *Fuel Cells* 15.2 (2015), págs. 337-343.



Parte IV

Elaboración del modelo dinámico



“How can it be that mathematics, being after all a product of human thought which is independent of experience, is so admirably appropriate to the objects of reality?”

Albert Einstein

*“Remember that all models are wrong;
the practical question is how wrong do
they have to be to not be useful.”*

George E.P. Box

Capítulo 12

Selección del circuito equivalente

12.1 Introducción

Como se explicó en el apartado 7.6.2, una posible manera de interpretar un espectro EIS es mediante un modelo. Existen dos tipos de modelos para interpretar datos EIS: las analogías y los modelos físicos [1]. Por un lado, las analogías, generalmente en forma de circuitos eléctricos equivalentes, corresponden con una metodología de modelado empírico. Dichas analogías reproducen el comportamiento experimental de la impedancia, sin considerar las propiedades físico-electroquímicas del sistema [2]. La gran ventaja de este tipo de modelos es que no requieren casi ningún conocimiento del sistema; así por ejemplo, un circuito eléctrico equivalente puede ser propuesto únicamente a partir del reconocimiento de patrones, sin identificar ninguno de los procesos reales que tienen lugar en el sistema [3]. La gran desventaja de este tipo de modelo es que no proporciona información alguna sobre los mecanismos de los diferentes fenómenos que tienen lugar en el sistema [4]. Por otro lado, los modelos físicos tratan de reproducir el comportamiento de la impedancia a partir de los mecanismos físicos de los diferentes procesos físico-electroquímicos que tienen lugar en el sistema [5]. La principal ventaja de este tipo de modelos es que permite identificar y estudiar los diferentes procesos. En contrapartida, los modelos físicos pueden ser difíciles de obtener, especialmente para procesos electroquímicos complejos [6].

Siguiendo la estrategia de modelado seleccionada en el apartado 2.1.1, se optó por emplear una metodología semiempírica para modelar los espectros EIS de la monocelda de combustible estudiada en esta Tesis. Esta metodología híbrida entre la analogía y el modelo físico aúna las ventajas de ambos tipos de modelado. El tipo de modelo EIS considerado en este trabajo fue un circuito eléctrico equivalente mecánico. Dicho tipo de circuito equivalente corresponde con un circuito cuyos elementos tienen significados físicos claramente definidos. El objetivo de este capítulo es obtener un circuito equivalente mecánico capaz de explicar los espectros EIS de la monocelda de combustible sobre la que se centra este trabajo.

12.2 Metodología

Como primer paso para lograr el objetivo de este capítulo, se midieron experimentalmente los espectros EIS de la monocelda estudiada en esta Tesis, operando a 3 corrientes de polarización diferentes: 1 A, 4 A y 8 A. Las 3 medidas experimentales se realizaron en las mismas condiciones de operación, recogidas en la tabla 12.1. Dichas medidas se efectuaron empleando el montaje experimental descrito en el apartado 7.5, con los parámetros de medida óptimos (apartado 10.9) y la amplitud de perturbación óptima (apartado 11.7). Las 3 medidas se realizaron de forma secuencial (en orden de I_{DC} creciente), dejando un periodo de estabilización de 10 minutos entre cada una de las medidas. Durante dicho periodo de estabilización, se dejó la pila de combustible operando a la corriente de polarización a la que se iba a realizar la medida siguiente. Antes de la primera medida ($I_{DC} = 1$ A), se dejó la pila de combustible operando a 1 A durante 20 minutos.

Además de las medidas EIS, también se midió la curva de polarización de la monocelda operando en las condiciones recogidas en la tabla 12.1. Dicha curva se obtuvo empleando el mismo montaje que para las medidas EIS (apartado 7.5), realizando un barrido galvanodinámico lineal. Dicho barrido se realizó en sentido creciente, comenzando en 0 A, y continuando hasta la “caída” de al menos una de las celdas del stack (no necesariamente la monocelda estudiada). El barrido se realizó con una velocidad de $3 \text{ mA} \cdot \text{s}^{-1}$, puesto que se observó en estudios preliminares que esta velocidad de barrido era lo suficientemente lenta para alcanzar el estado cuasi estacionario para cada corriente aplicada. Se determinó el corte de bajas frecuencias del espectro con el eje real, para cada una de las 3 corrientes de polarización, a partir de la curva de polarización experimentalmente obtenida. Para ello se empleó el método descrito en el apartado 7.8.

Después de terminar con el trabajo experimental, se identificaron los rasgos clave de los espectros EIS experimentales obtenidos. En base a dichos rasgos clave, se propusieron diferentes circuitos eléctricos equivalentes mecánicos, que se ajustaron a los espectros obtenidos. Todos los ajustes se realizaron siguiendo la metodología descrita en el apartado 7.7, e implementada en un programa de Labview®. Con el fin de disminuir el número de grados de libertad en los ajustes, se añadió una restricción al ajuste, según la cual, la

Tabla 12.1: Parámetros de operación

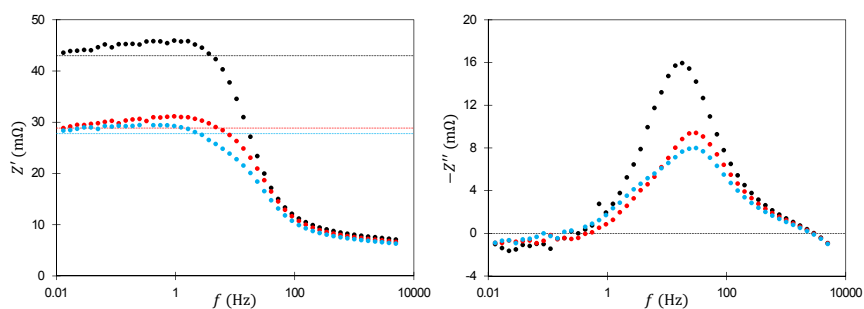
Parámetro de operación	Valor
Presión manométrica de entrada de hidrógeno	1 bar
Presión manométrica de entrada de aire	2 bar
Caudal de hidrógeno	5 NL · min ⁻¹
Caudal de aire	35 NL · min ⁻¹
Temperatura de operación	30 °C
Temperatura de humidificación del hidrógeno	30 °C
Temperatura de humidificación del aire	30 °C
Grado apertura electroválvulas	100 %

resistencia de polarización del circuito ajustado es igual a la resistencia de polarización obtenida de la curva de polarización. De esta manera se fuerza a que el circuito ajustado sea consistente con la curva de polarización, incorporando así parte de la información contenida en la curva $I - V$ en el ajuste de los circuitos equivalentes. Una vez todos los circuitos propuestos habían sido ajustados a los espectros experimentales, se realizó una primera criba en base a la calidad de los ajustes; y posteriormente, se refinó la selección empleando consideraciones físicas.

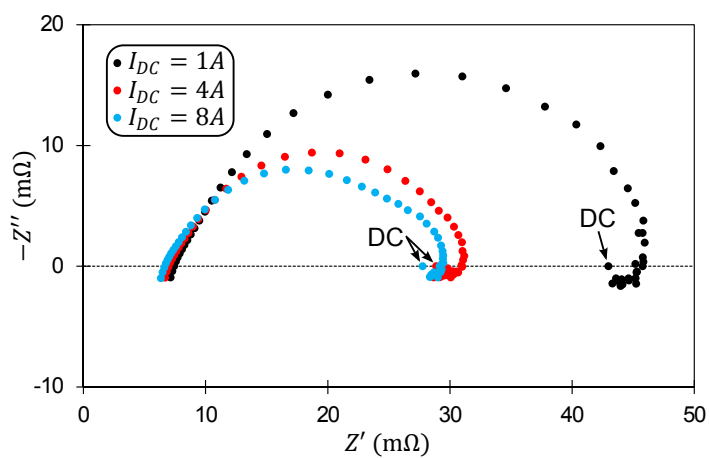
12.3 Identificación preliminar

La figura 12.1 muestra los espectros EIS obtenidos experimentalmente. Las resistencias de polarización, obtenidas de la curva de polarización, se han identificado mediante líneas horizontales discontinuas en los diagramas de componentes; y mediante los puntos identificados como DC, en el diagrama de Nyquist. En los espectros experimentales se identifican 4 rasgos característicos: una zona inductiva a altas frecuencias, dos semicírculos capacitivos achatados, y un semicírculo inductivo achatado a bajas frecuencias. Los dos semicírculos capacitivos están más o menos solapados, en función de la intensidad de polarización. Además, se observa que los espectros están desplazados horizontalmente respecto al origen del plano complejo.

En primer lugar, es bien sabido que las zonas inductivas a altas frecuencias son generalmente generadas por el cableado del sistema de medida [7]. En el capítulo 10, se confirmó que la zona inductiva a altas frecuencias, observada en los espectros de la monocelda de combustible estudiada en este trabajo, estaba efectivamente relacionada con los cables de medida.



(a) Diagrama de la componente real (b) Diagrama de la componente imaginaria



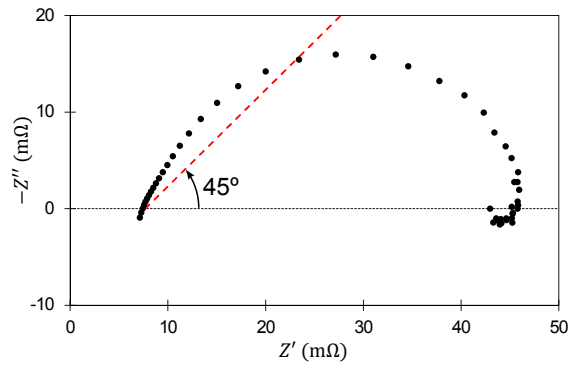
(c) Diagrama de Nyquist

Figura 12.1: Espectros EIS experimentales

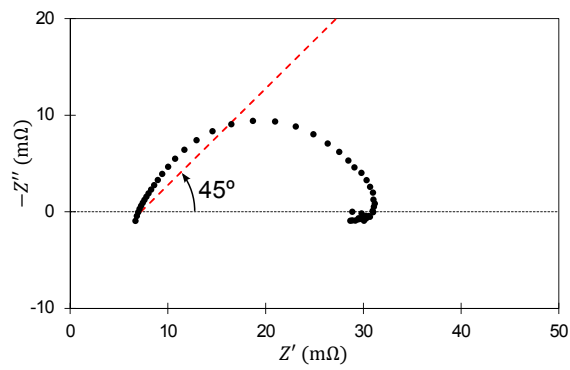
En segundo lugar, uno de los semicírculos capacitivos encoge al aumentar la corriente de operación; mientras que el segundo semicírculo capacitivo se expande al aumentar la corriente de polarización. Se deduce que el primer semicírculo (frecuencias medias-altas) está relacionado con la transferencia de carga [8]; mientras que el segundo (frecuencias medias-bajas) está relacionado con la transferencia de masa [9]. Además, el semicírculo capacitivo de frecuencias medias-altas presenta un tramo lineal en su intersección con el eje real. Como se puede observar en la figura 12.2, dicho tramo lineal forma un ángulo ligeramente superior a 45° con el eje real. Se ha demostrado que esta característica en espectros de monoceldas de combustible, se debe a la resistencia distribuida en la capa de catalizador catódica [10, 11].

En tercer lugar, en bibliografía hay bastante controversia sobre los semicírculos inductivos de baja frecuencia. Muchos autores aseguran que dicho tipo de semicírculo corresponde con artefactos de medida, sin sentido físico real [12]. En este caso, se empleó el método KKT-Montecarlo, desarrollado en el capítulo 9, para comprobar si los semicírculos inductivos de baja frecuencia observados en los 3 espectros experimentales eran consistentes con las relaciones de Kramers-Kronig. La aplicación del método KKT-Montecarlo demostró que no habían evidencias estadísticas suficientes (con un grado de confianza del 95.4 %) para considerar el semicírculo inductivo como inconsistente con las KKT. Por este motivo, se descartó que los bucles inductivos de baja frecuencia fueran artefactos de medida, en este caso. En la literatura, se han propuesto numerosas explicaciones posibles para los semicírculos inductivos de baja frecuencia en pilas de combustible. Entre dichas explicaciones propuestas se encuentran la adsorción y desorción en reacciones heterogéneas, los intermedios de reacción adsorbidos, la disolución de platino y el transporte de agua en la membrana, entre otros [13]. Se observa que en este caso el semicírculo inductivo de bajas frecuencias encoge con un aumento de la corriente DC. Esta observación es un indicador de que la causa más probable del bucle inductivo observado sea la adsorción y desorción de los intermedios de reacción [14].

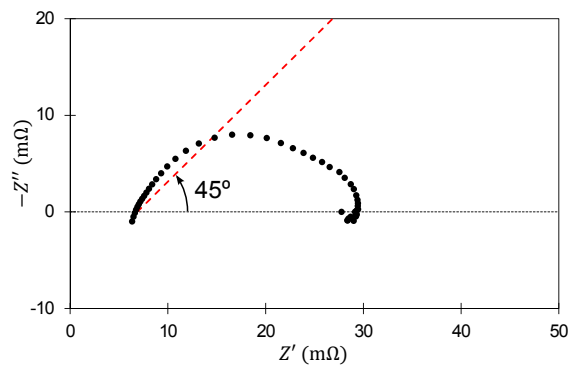
Finalmente, el desplazamiento horizontal del espectro respecto al origen del plano complejo se debe a resistencias óhmicas [6]. En este caso, el desplazamiento del espectro respecto al origen está relacionado con la resistencia óhmica interna de la monocelda de combustible [15].



(a) $I_{DC} = 1 A$



(b) $I_{DC} = 4 A$



(c) $I_{DC} = 8 A$

Figura 12.2: Ángulo que forma el espectro con el eje real, a altas frecuencias

12.4 Circuitos eléctricos candidatos

12.4.1 Suposiciones generales

La impedancia de una monocelda de combustible se puede desglosar en 4 contribuciones [15]:

$$Z = Z_{\text{cables}} + Z_{\text{ano}} + Z_{\text{PEM}} + Z_{\text{cat}} \quad (12.1)$$

Por una parte, Z_{cat} denota la impedancia catódica, que incluye la contribución a la impedancia de la placa bipolar catódica, de la capa de difusión catódica y de la capa de catalizador catódica. Análogamente, Z_{ano} denota la impedancia anódica. Este término incluye la impedancia de la placa bipolar anódica, de la capa de difusión anódica y de la capa de catalizador anódica. Por otra parte, Z_{PEM} corresponde con la impedancia de la membrana PEM. Finalmente, Z_{cables} representa la impedancia de los cables del instrumento de medida. Cabe señalar que, estrictamente hablando, Z_{cables} no forma parte de la monocelda estudiada. Sin embargo, dicho término se suele considerar puesto que los espectros EIS experimentales incluyen la contribución del cableado [2]. En la mayoría de los casos, la resistencia de los cables es despreciable; mientras que su reactancia no lo es [6]. Por este motivo, el enfoque más común es considerar que los cables se comportan como inductores puros:

$$Z_{\text{cables}} = L_{\text{cables}} \quad (12.2)$$

Otro enfoque común es agrupar todas las resistencias óhmicas de la monocelda en una única resistencia: la resistencia interna de la monocelda, R_{int} . Dicha resistencia corresponde con la resistencia interna que define la sobretensión óhmica del modelo estacionario desarrollado en el capítulo 6. Como se explicó en el apartado 6.6.2, la resistencia interna se puede descomponer en la resistencia electrónica total, $R_{\text{int}}^{\text{ele}}$, y en la resistencia iónica total, $R_{\text{int}}^{\text{ion}}$:

$$R_{\text{int}} = R_{\text{int}}^{\text{ele}} + R_{\text{int}}^{\text{ion}} \quad (12.3)$$

Por un lado, la resistencia electrónica total incluye todas las resistencias al flujo de electrones en los conductores electrónicos de la monocelda (v.g. placas bipolares). Por otro lado, la resistencia iónica total agrupa las resistencias al flujo protónico en los conductores iónicos de la monocelda (v.g. membrana PEM).

Finalmente, la estrategia habitual para simular la respuesta en impedancias de un sistema es considerar por separado las corrientes farádicas y las corrientes no farádicas [16]. Este enfoque fue cuestionado por Nisancioglu y Newman [17], ya que parte del flujo de los

reactivos también contribuye a la carga de la doble capa (i.e. corriente no farádica). Esto resulta en un acoplamiento entre las corrientes farádica y no farádica. Sin embargo, Wu y sus colaboradores demostraron que dicho acoplamiento sólo tiene efectos significativos a frecuencias muy altas: a frecuencias adimensionales superiores a 100 [18]. Puesto que el rango de frecuencias considerado en este trabajo no incluye frecuencias tan elevadas, se supuso que las corrientes farádicas se podían desacoplar de las no farádicas en el contexto de la presente Tesis.

En este estudio se consideraron 12 circuitos eléctricos equivalentes con sentido mecánico. Dichos circuitos equivalentes se propusieron en base a los rasgos característicos identificados en el apartado 12.3. A continuación, se introducirá una breve descripción de cada uno de los circuitos equivalentes considerados.



Corrientes farádicas y corrientes no farádicas

Existen dos tipos de procesos de conducción de corriente eléctrica en las interfaces electrodo-electrolito: los procesos farádicos y los procesos no farádicos. Por una parte, los procesos farádicos están asociados a reacciones electroquímicas. En dichos procesos, los electrones se transfieren entre el electrodo y el electrolito para producir una oxidación o una reducción. Se denominan farádicos puesto que están regidos por las leyes de Faraday de la electrólisis. Por otra parte, los procesos no farádicos no involucran reacciones electroquímicas; y por lo tanto, no se produce transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito durante este tipo de procesos. Los procesos no farádicos, también conocidos como procesos capacitivos o como procesos de carga y descarga de la doble capa, corresponden con la acumulación (o eliminación) de cargas eléctricas sobre el electrodo y en el electrolito próximo al electrodo.

La corriente farádica corresponde con la corriente eléctrica generada por un proceso farádico, mientras que la corriente no farádica corresponde con la corriente eléctrica generada por un proceso no farádico. Así por ejemplo, dos cosas pueden ocurrir con un electrón que llega a la superficie de un electrodo a través de un circuito externo. En primer lugar, el electrón puede permanecer sobre la superficie del electrodo, aumentando de esta manera la carga almacenada en la doble capa (que se comporta como un condensador). En dicho caso, el electrón forma parte de la corriente no farádica. Y en segundo lugar, el electrón puede dejar la superficie del electrodo y transferirse a una especie del electrolito, en lo que constituye una reacción electroquímica (i.e. transferencia de electrones). En dicho caso, el electrón forma parte de la corriente farádica.

12.4.2 Circuito 1

En el circuito equivalente 1, se supuso que ambas reacciones electroquímicas (HOR y ORR) contribuyen significativamente a la impedancia de la monocelda estudiada. Por una parte, la HOR se modeló mediante un subcircuito formado por una resistencia conectada en paralelo con un elemento de fase constante. Este tipo de subcircuito es común para el modelado de la transferencia de carga en semireacciones electroquímicas rápidas [5], como por ejemplo la HOR [19]. Por otra parte, la ORR se modeló mediante un subcircuito de Harrington y Conway para reacciones electroquímicas con intermedios de reacción adsorbidos [20]. Se seleccionó el subcircuito de Harrington y Conway puesto que el mecanismo de la ORR incluye un intermedio de reacción adsorbido [21]. La figura 12.3 muestra el circuito equivalente 1.

Como se introdujo en el apartado 12.2, en este trabajo se consideró la restricción del ajuste, según la cual, la resistencia de polarización del circuito ajustado es igual a la resistencia de polarización obtenida de la curva de polarización, R_p . Para poder implementar dicha restricción, se debe obtener la expresión de uno de los parámetros del circuito en función de los demás parámetros del circuito y de la resistencia de polarización. Como se introdujo en el apartado 7.8, la resistencia de polarización obtenida de la curva de polarización corresponde con la impedancia del sistema a frecuencias muy bajas ($f \rightarrow 0\text{Hz}$):

$$R_p = \lim_{f \rightarrow 0} Z' \quad (12.4)$$

Al aplicar límites a la expresión de la impedancia de los elementos básicos, introducidas en el apartado 7.7.1, se obtiene:

$$\lim_{f \rightarrow 0} Z_L = \lim_{\omega \rightarrow 0} j \cdot \omega \cdot L = 0 \quad (12.5)$$

$$\lim_{f \rightarrow 0^+} Z_{CPE} = \lim_{\omega \rightarrow 0^+} \frac{1}{Q_{CPE} \cdot (j \cdot \omega)^{\alpha_{CPE}}} = +\infty - \infty \cdot j \quad (12.6)$$

Se deduce que en condiciones DC ($f \rightarrow 0\text{Hz}$) las inductancias se comportan como cables ideales, mientras que los elementos de fase constante se comportan como circuitos abiertos. Al aplicar este resultado al circuito 1 (figura 12.3) se obtiene:

$$\lim_{f \rightarrow 0} Z' = Z_{R_{int} + R_{ct} + R_0} \parallel R_{\infty} \quad (12.7)$$

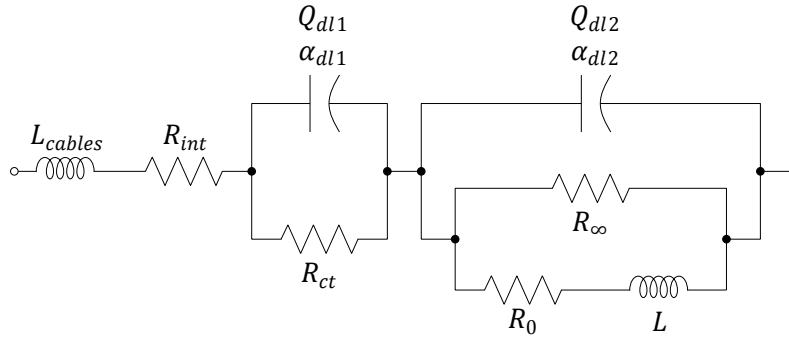


Figura 12.3: Circuito equivalente 1

Al aplicar las reglas de combinación de resistencias, y despejar la resistencia R_0 , se obtiene la expresión:

$$R_0 = \frac{R_\infty \cdot (R_p - R_{int} - R_{ct})}{R_{int} + R_{ct} + R_\infty - R_p} \quad (12.8)$$

La expresión anterior corresponde con la restricción considerada para el ajuste del circuito 1. Dicha restricción asegura que la resistencia de polarización del circuito 1 ajustado coincida con R_p ; y sea, por lo tanto, consistente con la curva de polarización.

12.4.3 Circuito 2

El circuito equivalente 2, mostrado en la figura 12.4 se basa en las mismas suposiciones que el circuito equivalente 1 (figura 12.3). Además de las suposiciones del circuito 1, el circuito 2 considera limitaciones por transferencia de materia en la HOR. Dichas limitaciones por transferencia de materia se modelaron incluyendo un elemento Warburg de capa de difusión finita en el subcircuito asociado a la HOR.

Al igual que en el apartado 12.4.2, se necesita obtener la restricción para el ajuste del circuito 2. Al aplicar límites a la expresión de la impedancia del elemento Warburg de capa de difusión finita, introducida en el apartado 7.7.1, se obtiene:

$$\lim_{f \rightarrow 0^+} Z_O = \lim_{\omega \rightarrow 0^+} \frac{R_{tm}}{(j \cdot \omega \cdot \tau_W)^{\alpha_W}} \cdot \tanh [(j \cdot \omega \cdot \tau_W)^{\alpha_W}] = R_{tm} \quad (12.9)$$

Se deduce que en condiciones DC ($f \rightarrow 0$ Hz) los elementos Warburg de capa de difusión finita se comportan como resistores puros. Al emplear el resultado anterior, con el razo-

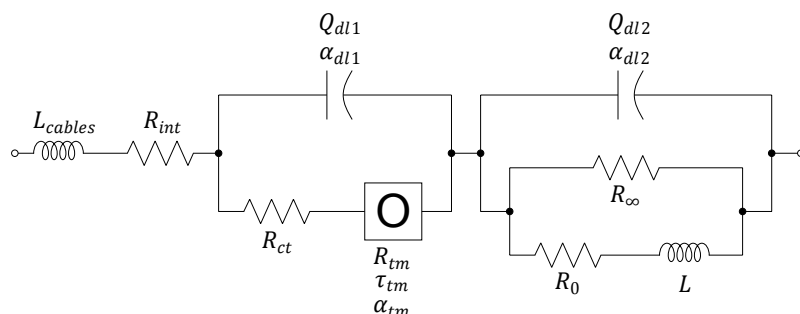


Figura 12.4: Circuito equivalente 2

namiento expuesto en el apartado 12.4.2, se obtiene la siguiente restricción para R_0 en el caso del circuito equivalente 2:

$$R_0 = \frac{R_{\infty} \cdot (R_p - R_{int} - R_{ct} - R_{tm})}{R_{int} + R_{ct} + R_{\infty} + R_{tm} - R_p} \quad (12.10)$$

12.4.4 Circuito 3

La figura 12.5 muestra el circuito equivalente 3. En dicho circuito se supone que la HOR es significativamente más rápida que la ORR [22]. Bajo este supuesto, la impedancia de la HOR puede ser despreciada frente a la impedancia de la ORR [23]. Al aplicar este supuesto al circuito 1 (figura 12.3), se elimina el subcircuito asociado con la HOR. Además, en el circuito 3, se consideran limitaciones por transferencia de materia en la ORR. En este caso, se consideró que la limitación por transferencia de materia afecta tanto a la corriente asociada con los cambios de cobertura superficial (R_0 y L), como a la corriente no asociada con los cambios de cobertura superficial (R_{∞}).

Al emplear el razonamiento expuesto en los apartados 12.4.2 y 12.4.3, se obtiene la siguiente restricción para R_0 en el caso del circuito equivalente 3:

$$R_0 = \frac{R_{\infty} \cdot (R_p - R_{int} - R_{ct} - R_{tm})}{R_{int} + R_{ct} + R_{\infty} + R_{tm} - R_p} \quad (12.11)$$

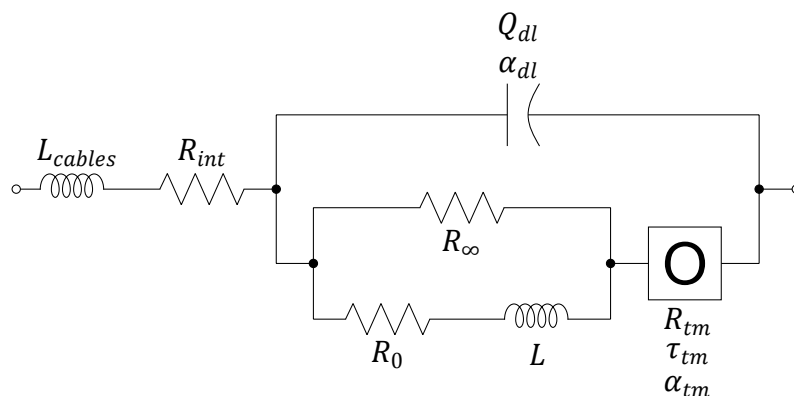


Figura 12.5: Circuito equivalente 3

12.4.5 Circuito 4

El circuito equivalente 4 se basa en las mismas suposiciones que el circuito 3, con la excepción de que en el circuito 4 se considera que la limitación por transferencia de materia de la ORR afecta únicamente a la corriente no asociada con los cambios de cobertura superficial (R_∞). La figura 12.6 muestra el circuito 4.

Al emplear el razonamiento expuesto en los apartados 12.4.2 y 12.4.3, la restricción para R_0 que se obtiene en el caso del circuito equivalente 4 es:

$$R_0 = \frac{(R_p - R_{int}) \cdot (R_\infty + R_{tm})}{R_{int} + R_\infty + R_{tm} - R_p} \quad (12.12)$$

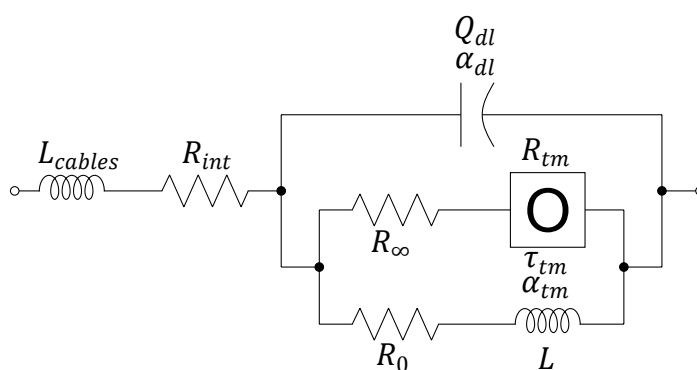


Figura 12.6: Circuito equivalente 4

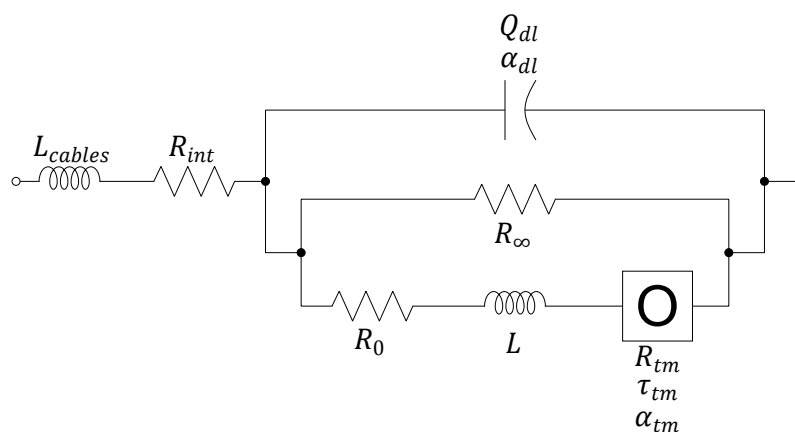


Figura 12.7: Circuito equivalente 5

12.4.6 Circuito 5

En el circuito equivalente 5, mostrado en la figura 12.7, se supone que la impedancia relacionada con la HOR es despreciable frente a la impedancia de la ORR, como en los circuitos 3 y 4. La única diferencia entre el circuito 5 y los otros dos circuitos mencionados, es que en el circuito 5 se asume que la limitación por transferencia de materia sólo afecta a la corriente asociada con los cambios de cobertura superficial (R_0 y L).

Al emplear el razonamiento expuesto en los apartados 12.4.2 y 12.4.3 al circuito equivalente 5, se obtiene la siguiente restricción para R_0 para dicho circuito:

$$R_0 = \frac{R_\infty \cdot R_{tm} - (R_p - R_{int}) \cdot (R_\infty + R_{tm})}{R_p - R_{int} - R_\infty} \quad (12.13)$$

12.4.7 Circuito 6

En el circuito equivalente 6, se supone que ambas semireacciones tienen contribuciones significativas a la impedancia de la monocelda de combustible. En este caso, se consideró un subcircuito formado por una resistencia conectada en paralelo con un elemento de fase constante, para modelar cada una de las dos semireacciones. Además, se consideró que una de las dos semireacciones presenta limitaciones por transferencia de materia. Finalmente, en el circuito 6 se consideró que el bucle inductivo de bajas frecuencias está asociado con fenómenos de transporte de agua [24]. En este caso, dichos fenómenos se modelaron mediante un subcircuito formado por una resistencia conectada en paralelo con un inductor. La figura 12.8 muestra el circuito 6.

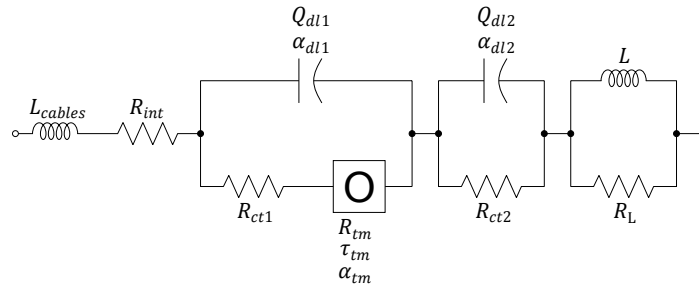


Figura 12.8: Circuito equivalente 6

Al emplear el razonamiento expuesto en los apartados 12.4.2 y 12.4.3 al circuito equivalente 6, se obtiene la siguiente restricción para R_{ct2} :

$$R_{ct2} = R_p - R_{int} - R_{ct1} - R_{tm} \quad (12.14)$$

12.4.8 Circuito 7

El circuito equivalente 7, mostrado en la figura 12.9, está basado en el circuito 2 (figura 12.4). Además de las suposiciones consideradas para el circuito antes mencionado, en el circuito 7 se consideraron fenómenos de transporte de agua. En este caso, estos fenómenos se modelaron mediante un subcircuito formado por una resistencia conectada en paralelo con un elemento de fase constante [25].

Al emplear el razonamiento expuesto en los apartados 12.4.2 y 12.4.3 al circuito equivalente 7, se obtiene la siguiente restricción para R_0 para dicho circuito:

$$R_0 = \frac{R_\infty \cdot (R_p - R_{int} - R_{ct1} - R_w - R_{tm})}{R_{int} + R_{ct1} + R_w + R_{tm} + R_\infty - R_p} \quad (12.15)$$

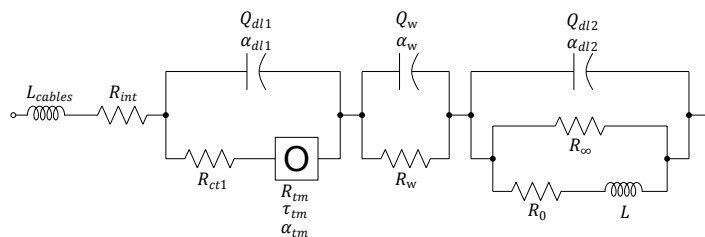


Figura 12.9: Circuito equivalente 7

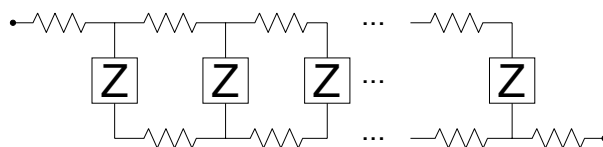


Figura 12.10: Línea de transmisión

12.4.9 Circuito 8

Al igual que el circuito 7, el circuito equivalente 8 también está basado en el circuito 2 (figura 12.4). El circuito 8 supone que la línea de altas frecuencias está asociada con la resistencia distribuida en la capa activa catódica [26]. En bibliografía, la resistencia distribuida de la capa activa catódica se suele modelar empleando una línea de transmisión [11], como la mostrada en la figura 12.10. El circuito análogo de la línea de transmisión surgió de los trabajos de Heaviside y Lord Kelvin sobre telegrafía; en particular, del desarrollo del primer cable transatlántico. El análisis de este tipo de circuito equivalente no fue práctico hasta el desarrollo del cálculo operacional de Heaviside [1]. El primer uso de las líneas de transmisión para el análisis de sistemas electroquímicos del que se tiene constancia data de 1905, cuando se emplearon líneas de transmisión para simular el comportamiento de membranas. Sin embargo, fue deLevie quien popularizó el uso de líneas de transmisión para simular electrodos porosos [27]. Se puede demostrar que una línea de transmisión es equivalente a un elemento Warburg de capa de difusión finita generalizado [28]. Por este motivo, en el circuito equivalente 8 se modeló la resistencia distribuida de la capa activa catódica mediante un elemento Warburg de capa de difusión finita generalizado, como se puede ver en la figura 12.11.

Al emplear el razonamiento expuesto en los apartados 12.4.2 y 12.4.3 al circuito equivalente 8, se obtiene la siguiente restricción para R_0 para dicho circuito:

$$R_0 = \frac{R_\infty \cdot (R_p - R_{int} - R_{dr} - R_{ct} - R_{tm})}{R_\infty + R_{int} + R_{dr} + R_{ct} + R_{tm} - R_p} \quad (12.16)$$

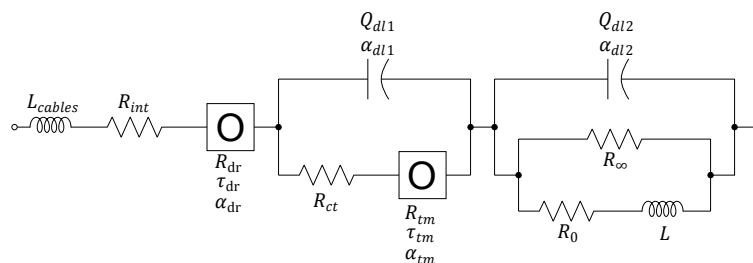


Figura 12.11: Circuito equivalente 8

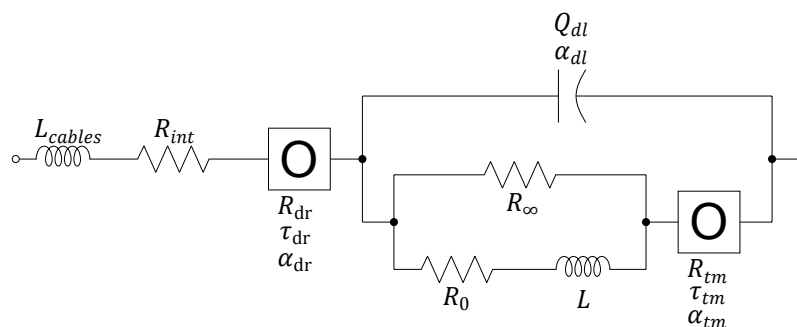


Figura 12.12: Circuito equivalente 9

12.4.10 Circuito 9

El circuito equivalente 9, mostrado en la figura 12.12, es una variante del circuito 3 (figura 12.5) en la que se considera la resistencia distribuida de la capa activa catódica. Al igual que en el circuito 8, dicha resistencia distribuida se modeló en el circuito 9 mediante un elemento Warburg de capa de difusión finita generalizado.

Al emplear el razonamiento expuesto en los apartados 12.4.2 y 12.4.3 al circuito equivalente 9, se obtiene la siguiente restricción para R_0 :

$$R_0 = \frac{R_\infty \cdot (R_p - R_{int} - R_{dr} - R_{tm})}{R_\infty + R_{int} + R_{dr} + R_{tm} - R_p} \quad (12.17)$$

12.4.11 Circuito 10

El circuito equivalente 10 consiste en una modificación del circuito 4 (figura 12.6) para incluir la resistencia distribuida de la capa activa catódica. Como en los circuitos 8 y 9, dicha resistencia distribuida se modeló empleando un elemento Warburg de capa de difusión finita generalizado. La figura 12.13 muestra el circuito 10.

Al emplear el razonamiento expuesto en los apartados 12.4.2 y 12.4.3 al circuito equivalente 10, se obtiene la siguiente restricción para R_0 :

$$R_0 = \frac{(R_p - R_{int} - R_{dr}) \cdot (R_\infty + R_{tm})}{R_\infty + R_{tm} + R_{int} + R_{dr} - R_p} \quad (12.18)$$

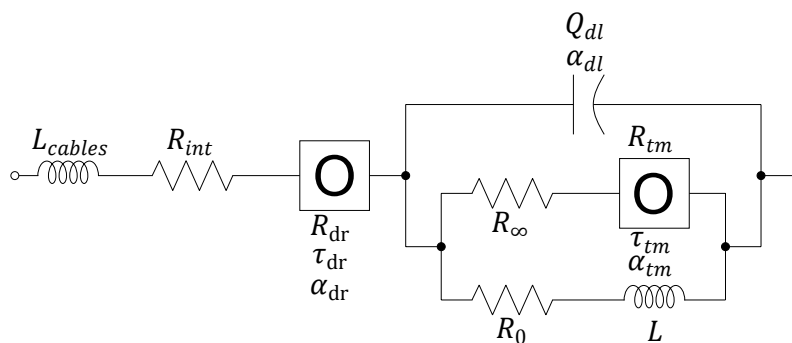


Figura 12.13: Circuito equivalente 10

12.4.12 Circuito 11

El circuito equivalente 11, mostrado en la figura 12.14, corresponde con una versión modificada del circuito 5 (figura 12.7) para tener en cuenta la resistencia distribuida de la capa activa catódica. Para ello se añadió un elemento Warburg de capa de difusión finita generalizado al circuito 5.

Al emplear el razonamiento expuesto en los apartados 12.4.2 y 12.4.3 al circuito equivalente 11, se obtiene la siguiente restricción para R_0 para dicho circuito:

$$R_0 = \frac{(R_p - R_{int} - R_{dr}) \cdot (R_{\infty} + R_{tm}) - R_{\infty} \cdot R_{tm}}{R_{\infty} + R_{int} + R_{dr} - R_p} \quad (12.19)$$

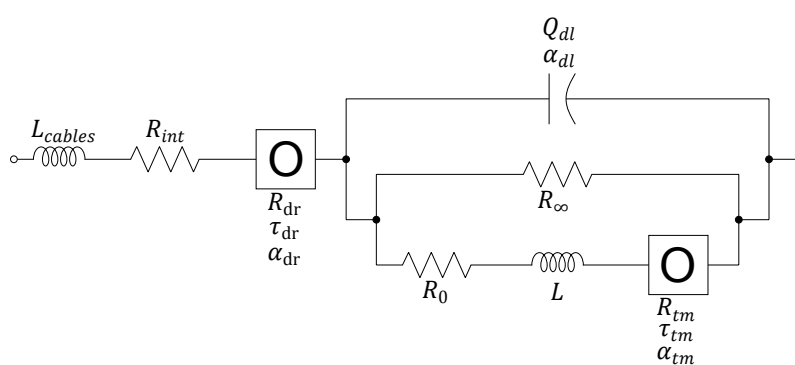


Figura 12.14: Circuito equivalente 11

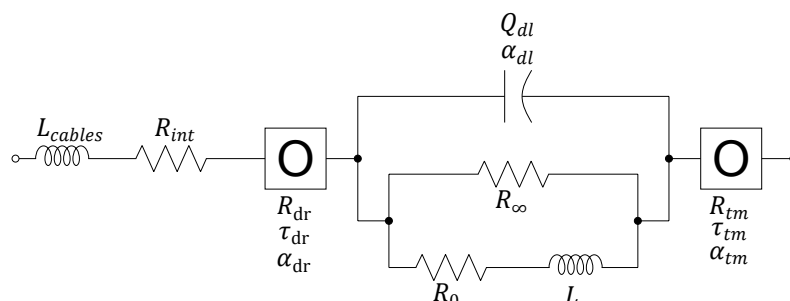


Figura 12.15: Circuito equivalente 12

12.4.13 Circuito 12

Finalmente, para el circuito equivalente 12, mostrado en la figura 12.15, se consideró que la impedancia debida a la HOR era despreciable frente a la impedancia de la ORR. Ésta última se modeló mediante un subcircuito de Harrington y Conway. Además, el circuito 12 incluye un elemento Warburg de capa de difusión finita generalizado para modelar la resistencia distribuida en la capa activa catódica. El circuito 12 también considera los fenómenos de transporte de agua. En el caso del circuito 12, dichos fenómenos de transporte se modelaron mediante otro elemento Warburg de capa de difusión finita generalizado.

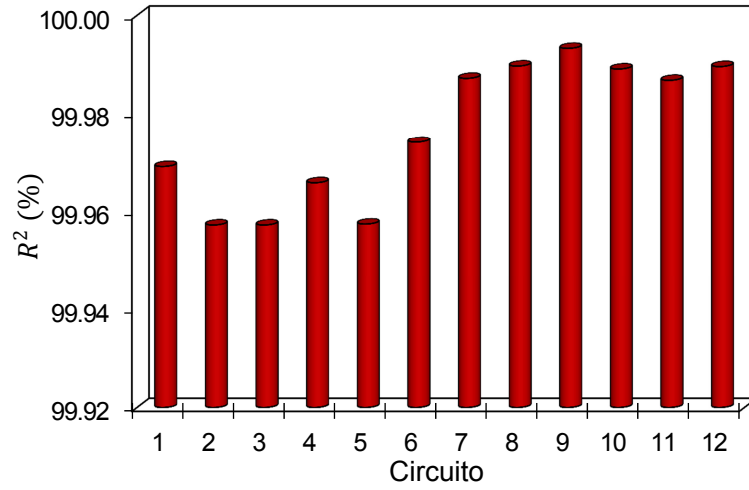
Al emplear la misma estrategia empleada para los circuitos anteriores, se obtiene la siguiente restricción para R_0 para el circuito equivalente 12:

$$R_0 = \frac{R_\infty \cdot (R_p - R_{int} - R_{dr} - R_{tm})}{R_{int} + R_{dr} + R_{tm} + R_\infty - R_p} \quad (12.20)$$

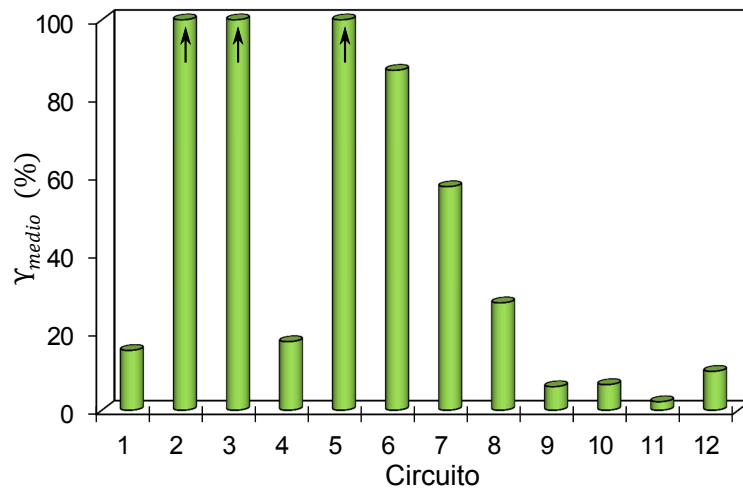
12.5 Selección del circuito equivalente

12.5.1 Selección preliminar

Cada uno de los 12 circuitos eléctricos equivalentes enumerados en el apartado 12.4 se ajustó al espectro EIS experimental obtenido para una corriente de polarización de 8 A, que se presentó en el apartado 12.3. Para la selección preliminar sólo se consideraron los indicadores generales de ajuste. Por un lado, la figura 12.16a muestra el coeficiente de determinación (R^2) del ajuste de cada uno de los circuitos equivalentes candidatos al espectro experimental. Por otro lado, la figura 12.16b muestra la incertidumbre total en los parámetros ajustados, expresada como el error medio de los parámetros ajusta-



(a) Coeficiente de determinación



(b) Error medio de los parámetros ajustados

Figura 12.16: Resultados del ajuste al espectro experimental obtenido para una corriente DC de 8 A, de cada uno de los circuitos candidatos

dos (Υ_{medio}), de cada uno de los circuitos equivalentes considerados. Se consideraron dos criterios para la selección preliminar. El primer criterio considerado fue el criterio de maximización del coeficiente de determinación (i.e. mejor ajuste al espectro experimental); y el segundo criterio considerado fue el criterio de minimización del error medio de los parámetros ajustados (i.e. menor incertidumbre en los parámetros ajustados). Como se puede observar en la figura 12.16, se pueden destacar 4 circuitos en base a estos dos criterios: los circuitos 9, 10, 11 y 12. Por esta razón, estos circuitos fueron los circuitos que se preseleccionaron en la etapa de selección preliminar.

12.5.2 Refinado de la selección

En un segundo paso, se refinó la selección inicial, presentada en el apartado 12.5.1, empleando argumentos físicos. En este segundo paso, se consideraron únicamente los 4 circuitos equivalentes preseleccionados. Los parámetros ajustados de cada uno de los 4 circuitos, y los errores de dichos parámetros, se recogen en las tablas 12.2, 12.3, 12.4 y 12.5.

En primer lugar, como se puede observar en la tabla 12.4, en el circuito 11 el valor ajustado del parámetro R_0 es negativo. Además, en dicho circuito, el valor ajustado del parámetro R_{tm} es 104.67 k Ω . Obviamente, ambos valores carecen totalmente de sentido físico. Por este motivo, el circuito 11 fue desestimado.

En segundo lugar, como se explicó en el apartado 12.4.13, el segundo elemento Warburg del circuito 12 está relacionado con fenómenos de transporte de agua. Como se puede apreciar en la tabla 12.5, el valor ajustado de la constante de tiempo del elemento de Warburg mencionado anteriormente es de 104.6 ms. El tiempo característico de los fenómenos de transporte de agua en pilas de combustible de tipo PEM está en el rango 10 s-100 s [8]. Se deduce que el valor ajustado de τ_{tm} es inconsistente con su sentido físico. Por esta razón, el circuito 12 fue desechado.

En tercer lugar, el valor ajustado del exponente del elemento de Warburg relacionado con el transporte de materia es 0.577 en el circuito 10, como puede verse en la tabla 12.3; y 0.508 en el circuito 9, como se puede ver en la tabla 12.2. Según la explicación física de los circuitos 9 y 10, presentada en el apartado 12.4, los elementos Warburg mencionados están relacionados con la difusión del oxígeno. El exponente de un elemento Warburg relacionado con la difusión es igual a 0.5 [29]. En este caso, se prefirió el circuito 9 al 10, puesto que el valor ajustado de α_{tm} está más próximo al valor teórico en el circuito 9. Por este motivo, el circuito 10 fue descartado en este trabajo.

Tabla 12.2: Ajuste del circuito 9 al espectro experimental obtenido para una corriente DC de 8 A

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)	Error (%)
R_{int}	m Ω	5.685	± 0.070	0.62
L_{cables}	nH	51.8	± 1.3	1.29
R_{dr}	m Ω	12.8	± 1.0	4.08
τ_{dr}	ms	10.5	± 1.2	5.58
α_{dr}		0.452	± 0.026	2.86
Q_{dl}	F	1.04	± 0.34	16.31
α_{dl}		1.0000	-0.0084	0.42
R_{tm}	m Ω	3.62	± 0.52	7.21
τ_{tm}	ms	90.3	± 6.7	3.72
α_{tm}		0.508	± 0.032	2.91
R_{∞}	m Ω	7.26	± 0.95	6.54
L	H	0.267	± 0.082	15.44
R_0	m Ω	24.8	± 8.2	16.60

Tabla 12.3: Ajuste del circuito 10 al espectro experimental obtenido para una corriente DC de 8 A

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)	Error (%)
R_{int}	m Ω	5.79	± 0.11	0.98
L_{cables}	nH	50.0	± 2.0	2.03
R_{dr}	m Ω	15.59	± 0.55	1.76
τ_{dr}	ms	17.0	± 3.0	8.92
α_{dr}		0.463	± 0.029	3.10
Q_{dl}	F	0.80	± 0.12	7.45
α_{dl}		1.000	-0.011	0.54
R_{tm}	m Ω	4.0	± 1.2	15.59
τ_{tm}	ms	93.5	± 9.3	4.96
α_{tm}		0.577	± 0.047	4.08
R_{∞}	m Ω	3.9	± 1.5	19.25
L	H	0.433	± 0.080	9.29
R_0	m Ω	15.6	± 2.7	8.53

Tabla 12.4: Ajuste del circuito 11 al espectro experimental obtenido para una corriente DC de 8 A

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)	Error (%)
R_{int}	m Ω	5.538	± 0.083	0.75
L_{cables}	nH	51.6	± 1.9	1.86
R_{dr}	m Ω	16.73	± 0.35	1.06
τ_{dr}	ms	46.1	± 3.0	3.25
α_{dr}		0.380	± 0.010	1.36
Q_{dl}	F	0.537	± 0.024	2.28
α_{dl}		1.000	-0.012	0.58
R_{tm}	Ω	104670	± 84	0.04
τ_{tm}	ms	4.39	± 0.53	6.09
α_{tm}		0.50167	± 0.00021	0.02
R_{∞}	m Ω	7.65	± 0.40	2.64
L	H	14.5	± 1.8	6.09
R_0	k Ω	-10.00	± 0.18	0.92

Tabla 12.5: Ajuste del circuito 12 al espectro experimental obtenido para una corriente DC de 8 A

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)	Error (%)
R_{int}	m Ω	5.80	± 0.12	1.06
L_{cables}	nH	49.9	± 2.0	2.04
R_{dr}	m Ω	15.20	± 0.67	2.19
τ_{dr}	ms	17.9	± 3.6	10.00
α_{dr}		0.465	± 0.035	3.77
Q_{dl}	F	0.89	± 0.19	10.52
α_{dl}		1.000	-0.011	0.53
R_{tm}	m Ω	4.5	± 1.6	18.28
τ_{tm}	ms	104.6	± 8.7	4.16
α_{tm}		0.574	± 0.048	4.22
R_{∞}	m Ω	3.8	± 1.5	20.54
L	H	0.100	± 0.082	41.08
R_0	m Ω	1.62	± 0.18	5.58

12.5.3 Circuito seleccionado

Puesto que no se identificaron inconsistencias físicas en la tabla 12.2, se seleccionó una versión modificada del circuito 9 para este trabajo. Por una parte, en la tabla 12.2, se observa que el valor ajustado del parámetro α_{dl} es 1. Como se explicó en el apartado 7.7.1.4, un elemento de fase constante de exponente unitario corresponde con una capacitancia pura. Por este motivo, en la versión modificada del circuito 9, la doble capa se modeló mediante una capacitancia pura en lugar de con un elemento de fase constante, como en el circuito 9. Por otra parte, en la tabla 12.2, se observa que el valor ajustado del parámetro α_{tm} es 0.508. Dicho valor es muy próximo al valor teórico del exponente de un elemento Warburg asociado a la difusión (i.e. 0.5). Por este motivo, en el circuito modificado, se decidió emplear un elemento Warburg de capa de difusión finita tradicional ($\alpha_{tm} = 0.5$). La figura 12.17 muestra el circuito 9 modificado seleccionado en este trabajo. Dicho circuito tiene 11 parámetros: la resistencia óhmica interna (R_{int}), la inductancia de los cables de medida (L_{cables}), los 3 parámetros asociados a la resistencia distribuida de la capa activa catódica (R_{dr} , τ_{dr} y α_{dr}), la capacitancia de la doble capa (C_{dl}), los 2 parámetros asociados con la difusión del oxígeno (R_{tm} y τ_{tm}), y los 3 parámetros de Harrington y Conway para la cinética de la ORR (R_{∞} , L y R_0).

El circuito seleccionado se ajustó a los 3 espectros experimentales presentados en el apartado 12.3. La figura 12.18 muestra los ajustes obtenidos. Se puede comprobar como el circuito seleccionado es capaz de reproducir perfectamente los 3 espectros experimentales. Así lo corrobora el valor del coeficiente de determinación. Dicho coeficiente siendo del 99.8 % para el espectro de 1 A, de 99.8 % para el espectro de 4 A, y de 99.9 % para el espectro de 8 A. Además, no se obtuvieron valores de parámetros físicamente inconsistentes en ninguno de los 3 ajustes. Por estas razones se deduce que el circuito seleccionado es capaz de modelar correctamente el comportamiento EIS del sistema estudiado en esta Tesis.

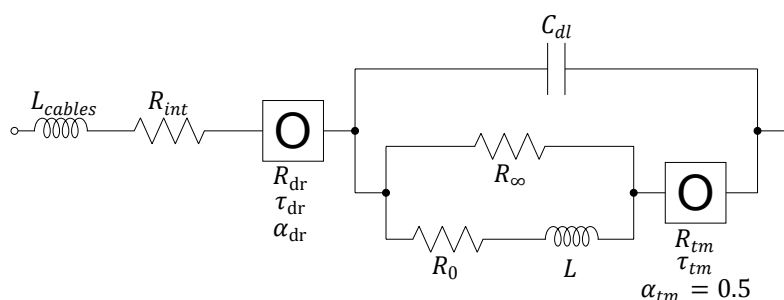
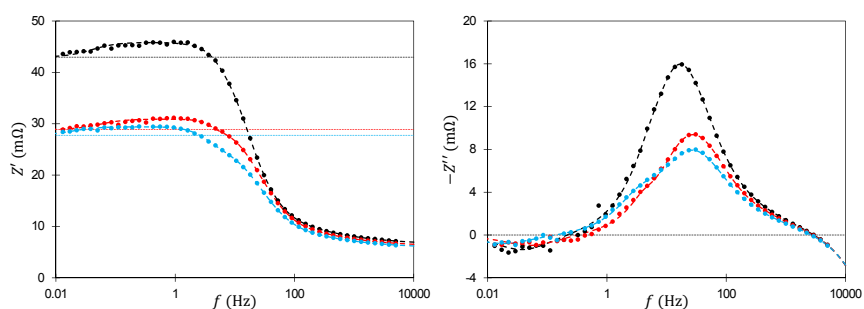
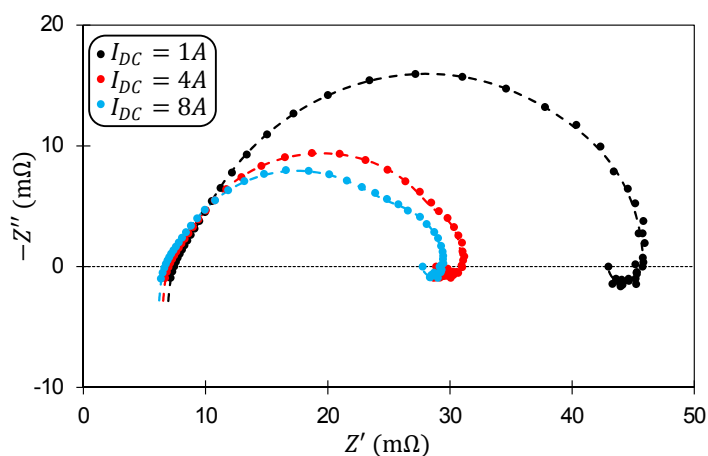


Figura 12.17: Circuito equivalente seleccionado



(a) Diagrama de la componente real (b) Diagrama de la componente imaginaria



(c) Diagrama de Nyquist

Figura 12.18: Ajuste de los espectros EIS experimentales mediante el circuito equivalente seleccionado

12.6 Estudio de sensibilidad del espectro EIS a los parámetros del circuito

Una vez seleccionado el circuito, el siguiente paso es estudiar el efecto de cada uno de los 11 parámetros del circuito sobre su espectro EIS. En este caso, dicho estudio de sensibilidad se realizó para cada parámetro de forma individual. Para cada parámetro del circuito se consideró un valor base y un factor de variación, recogidos en la tabla 12.6. Por una parte, los valores base se seleccionaron a partir de los valores ajustados de los parámetros obtenidos de los ajustes representados en la figura 12.18. Por otra parte, el factor de variación de cada parámetro se determinó por tanteo, de forma que la variación del espectro EIS es similar en todos los casos. En consecuencia, un mayor factor de variación de un parámetro, indica que se requiere un cambio mayor en dicho parámetro para obtener una variación dada en el espectro EIS. En otras palabras, cuanto mayor es el factor de variación de un parámetro, menor es la sensibilidad del espectro EIS a dicho parámetro. Para empezar se simuló el circuito de base, consistente en el circuito seleccionado (figura 12.17) con los valores de base de cada uno de los parámetros. Posteriormente, se simularon otros dos circuitos por cada parámetro. Dichos circuitos corresponden con variantes del circuito de base, en las que se modificó el valor del parámetro en cuestión. En uno de los circuitos, el valor del parámetro se multiplicó por el factor de variación asociado a dicho parámetro; mientras que en el otro de los circuitos, el valor del parámetro se dividió por su factor de variación. Así por ejemplo, en el caso del parámetro τ_{dr} se simuló el circuito de base cambiando el valor de τ_{dr} por $10\text{ms} \times 2$ y por $10\text{ms} \div 2$. El efecto de cada parámetro sobre el espectro se estudió por comparación del espectro del circuito base, con los dos espectros obtenidos por variación del parámetro en cuestión. Dichas comparaciones se presentan en las figuras 12.19 a 12.29.

Tabla 12.6: Circuito equivalente de base y factor de variación considerado para cada parámetro

Parámetro	Unidades	Valor base	Factor de variación
R_{int}	m Ω	5	1.2
L_{cables}	nH	50	2
R_{dr}	m Ω	14	1.1
τ_{dr}	ms	10	2
α_{dr}		0.46	1.1
C_{dl}	F	1.16	1.5
R_{tm}	m Ω	2.4	1.5
τ_{tm}	ms	78	2
R_{∞}	m Ω	7	1.2
L	H	0.155	5
R_0	m Ω	19	2

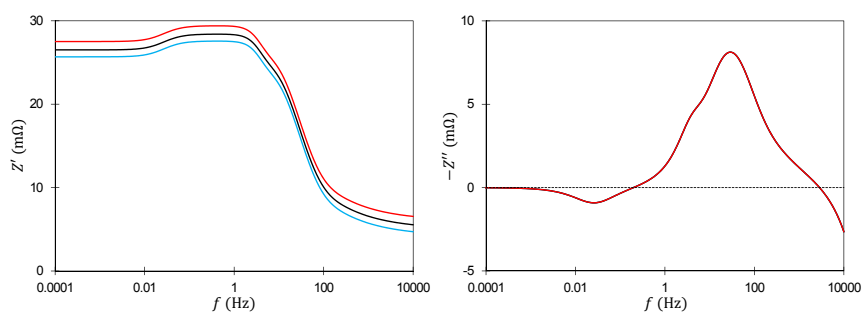
En primer lugar, en la figura 12.19 se puede observar como el parámetro R_{int} sólo afecta a la componente real del espectro. En el diagrama de componente real, un aumento de R_{int} se traduce por una traslación vertical de x unidades del espectro, donde x corresponde con el aumento de R_{int} . En el diagrama de Nyquist, esto equivale a una traslación horizontal de x unidades. Se deduce que el parámetro R_{int} afecta a la posición (horizontal) del espectro en el plano complejo, pero no afecta a su forma.

En segundo lugar, en la figura 12.20 se puede observar como el parámetro L_{cables} sólo afecta a la componente imaginaria del espectro, y únicamente para altas frecuencias. Un aumento de L_{cables} se traduce en un aumento de la zona inductiva de altas frecuencias. En el diagrama de la componente imaginaria, esto implica que en la zona de altas frecuencias, la componente imaginaria para una frecuencia dada es más positiva ($-Z''$ más negativa) cuanto mayor es L_{cables} .

En tercer lugar, en la figura 12.21 se puede observar como el parámetro R_{dr} tiene un efecto sobre el espectro EIS para frecuencias intermedias y para frecuencias bajas, y no lo tiene para frecuencias altas. Por un lado, en el diagrama de la componente real, un aumento de R_{dr} se traduce en un aumento de la componente real para frecuencias intermedias y frecuencias bajas. Por otro lado, en el diagrama de la componente imaginaria, una variación de R_{dr} afecta únicamente al pico capacitivo de frecuencias medias-altas: un aumento de R_{dr} desplaza el pico hacia valores mayores, y también desplaza ligeramente la frecuencia a la que se da el pico hacia valores de frecuencias superiores. Esto provoca que en el diagrama de Nyquist, R_{dr} no tenga efecto sobre la zona de altas frecuencias del espectro; y sí lo tenga sobre la zona de frecuencias intermedias: un aumento de R_{dr} expande el primer semicírculo capacitivo (frecuencias medias-altas), pero no afecta ni al segundo semicírculo capacitivo (frecuencias medias-bajas), ni al semicírculo inductivo. Dichos semicírculo sólo son desplazados horizontalmente.

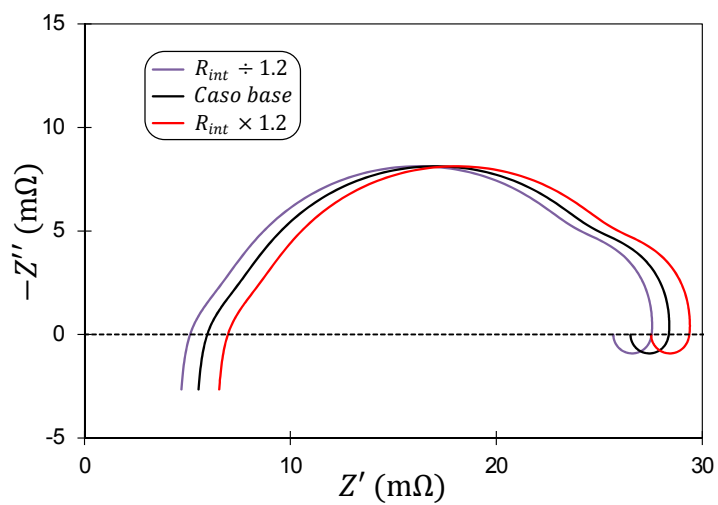
En cuarto lugar, en la figura 12.22 se puede observar como el parámetro τ_{dr} sólo tiene efecto sobre el espectro EIS para frecuencias intermedias. Por un lado, en el diagrama de la componente real, el parámetro τ_{dr} sólo tiene efecto sobre la bajada para frecuencias intermedias: un aumento de τ_{dr} causa una bajada más pronunciada. Por otro lado, en el diagrama de la componente imaginaria, el parámetro τ_{dr} afecta al pico de frecuencias medias-altas: un aumento de τ_{dr} desplaza el pico hacia frecuencias menores, aumentando así el solape con el pico de frecuencias medias-bajas. En el diagrama de Nyquist, τ_{dr} afecta al primer semicírculo capacitivo (frecuencias medias-altas), y a su solape con el segundo semicírculo capacitivo (frecuencias medias-bajas); pero no afecta al segundo semicírculo capacitivo propiamente dicho, ni tampoco afecta al semicírculo inductivo de bajas frecuencias.

En quinto lugar, en la figura 12.23 se puede observar como el parámetro α_{dr} sólo tiene efecto sobre el espectro EIS para altas frecuencias y para frecuencias intermedias. Por un lado, en el diagrama de la componente real, α_{dr} afecta a la transición entre frecuencias altas y frecuencias medias-altas. Por otro lado, en el diagrama de la componente imaginaria, α_{dr} afecta a la altura del pico de frecuencias medias-altas, y a la frecuencia



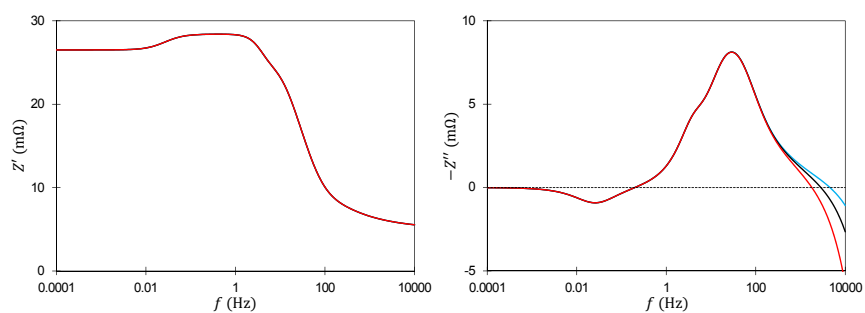
(a) Diagrama de la componente real

(b) Diagrama de la componente imaginaria



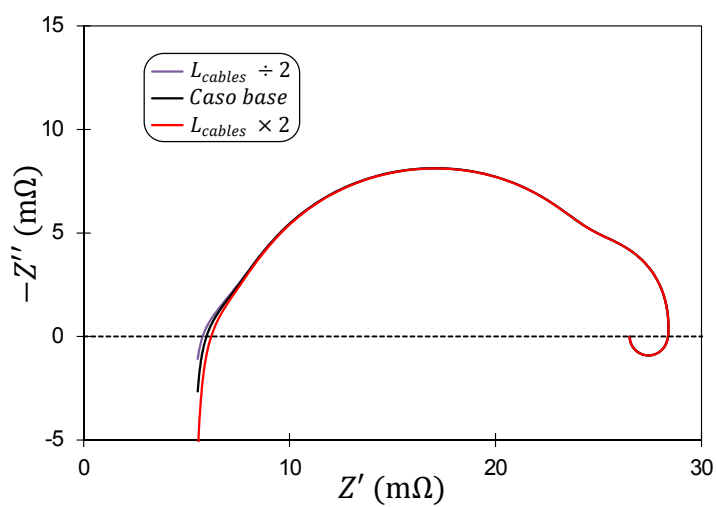
(c) Diagrama de Nyquist

Figura 12.19: Efecto de R_{int} sobre el espectro EIS del circuito equivalente seleccionado



(a) Diagrama de la componente real

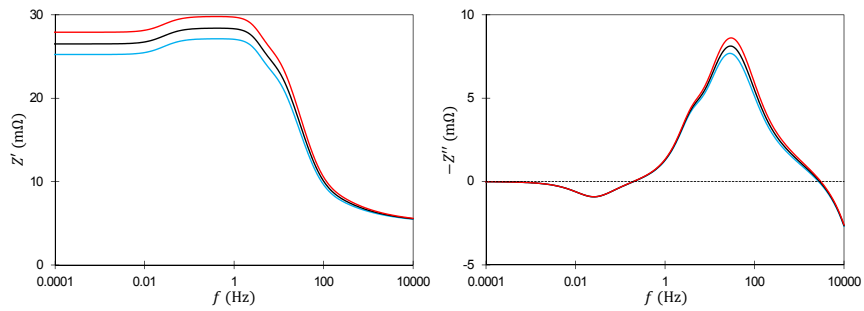
(b) Diagrama de la componente imaginaria



(c) Diagrama de Nyquist

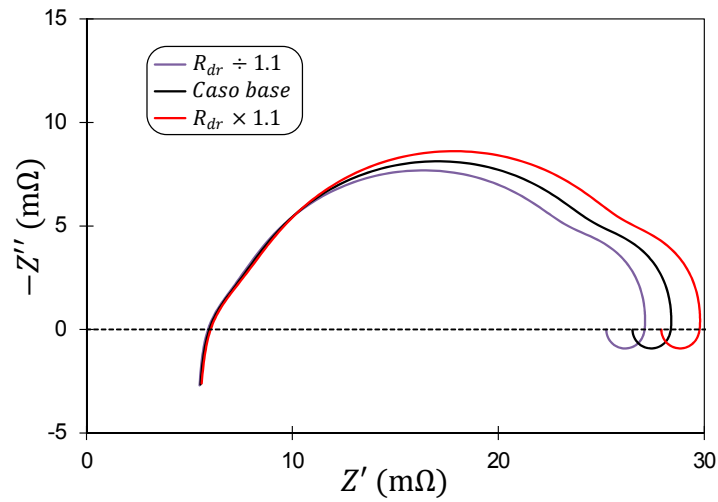
Figura 12.20: Efecto de L_{cables} sobre el espectro EIS del circuito equivalente seleccionado

12.6 Estudio de sensibilidad del espectro EIS a los parámetros del circuito



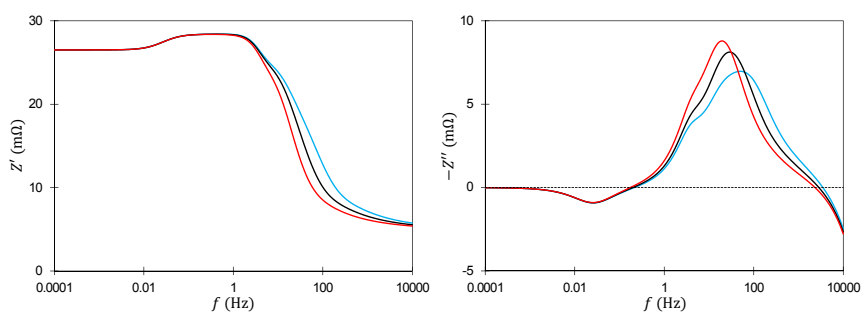
(a) Diagrama de la componente real

(b) Diagrama de la componente imaginaria



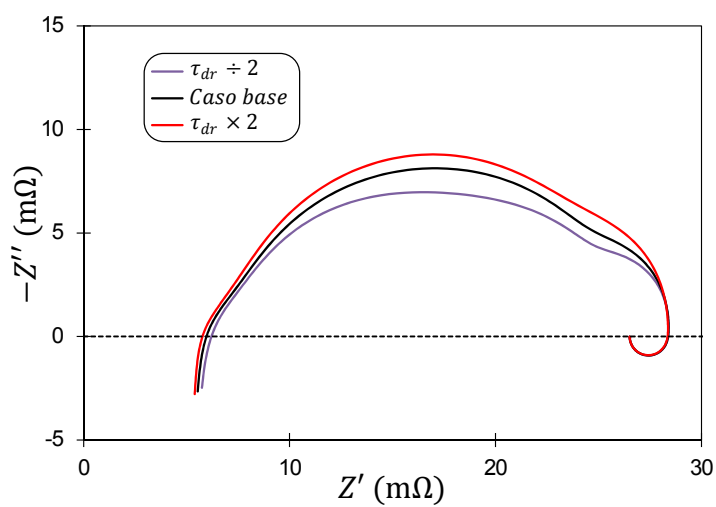
(c) Diagrama de Nyquist

Figura 12.21: Efecto de R_{dr} sobre el espectro EIS del circuito equivalente seleccionado



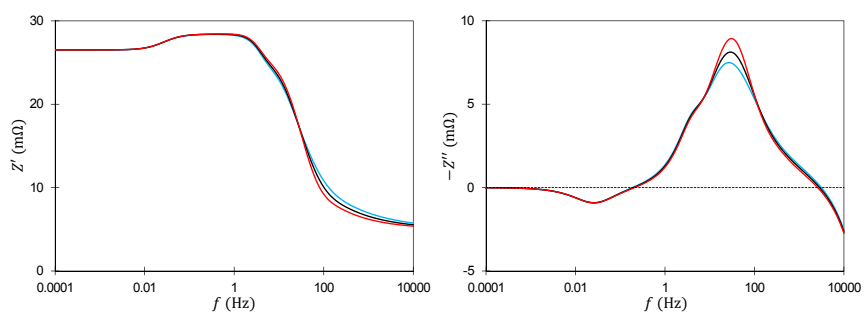
(a) Diagrama de la componente real

(b) Diagrama de la componente imaginaria



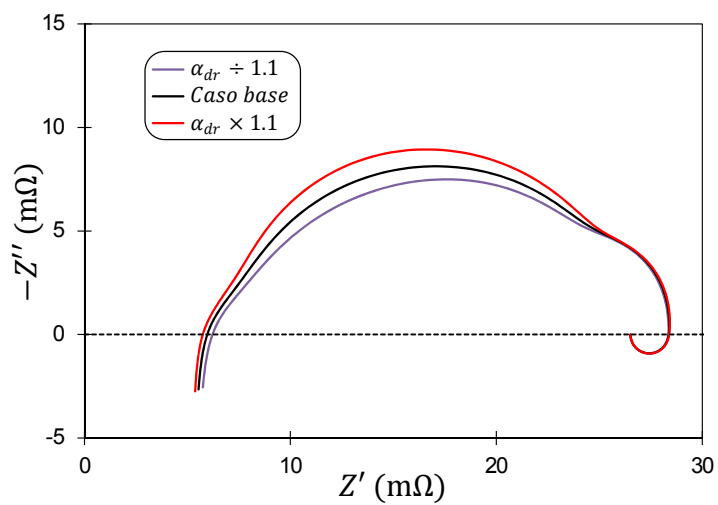
(c) Diagrama de Nyquist

Figura 12.22: Efecto de τ_{dr} sobre el espectro EIS del circuito equivalente seleccionado



(a) Diagrama de la componente real

(b) Diagrama de la componente imaginaria



(c) Diagrama de Nyquist

Figura 12.23: Efecto de α_{dr} sobre el espectro EIS del circuito equivalente seleccionado

que se da dicho pico: un aumento de α_{dr} aumenta la altura del pico y lo desplaza hacia frecuencias mayores. En el diagrama de Nyquist, el efecto principal de un aumento de α_{dr} es un aumento de la ordenada máxima del primer semicírculo capacitivo (frecuencias medias-altas). Esto afecta a la zona recta de altas frecuencias: un aumento de α_{dr} causa un aumento del ángulo formado por el tramo recto del espectro y el eje real.

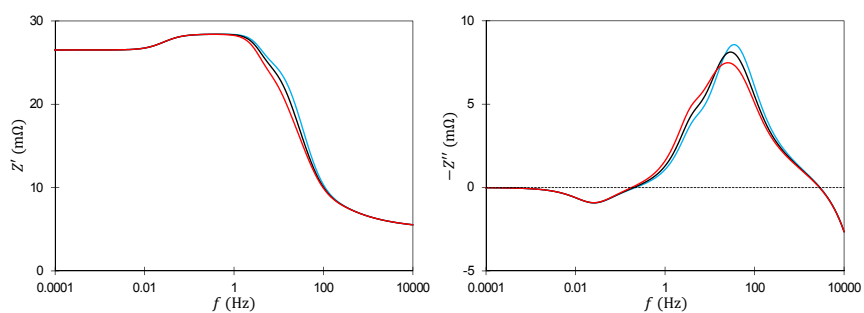
En sexto lugar, en la figura 12.24 se puede observar como el parámetro C_{dl} tiene efecto sobre la zona de frecuencias intermedias del espectro EIS. Por un lado, en el diagrama de la componente real, el parámetro C_{dl} sólo tiene efecto sobre la bajada para frecuencias intermedias: un aumento de C_{dl} causa una bajada más pronunciada. Por otro lado, en el diagrama de la componente imaginaria, el parámetro C_{dl} tiene efecto únicamente sobre el pico de frecuencias medias-altas. Un aumento de C_{dl} provoca una disminución de la altura del pico, y un desplazamiento del pico hacia frecuencias menores. En el diagrama de Nyquist, un aumento de C_{dl} contrae el primer semicírculo capacitivo (frecuencias medias-altas), sin afectar ni al segundo semicírculo capacitivo (frecuencias medias-bajas) ni al semicírculo inductivo.

En séptimo lugar, en la figura 12.25 se puede observar como el parámetro R_{tm} sólo tiene efecto sobre la zona de frecuencias medias-bajas del espectro EIS. Por un lado, en el diagrama de la componente real, un aumento del parámetro R_{tm} causa un aumento de la componente real para frecuencias medias-bajas y frecuencias bajas. Por otro lado, en el diagrama de la componente imaginaria, el parámetro R_{tm} afecta a la altura del segundo pico: un aumento de R_{tm} provoca un aumento de la altura del pico de frecuencias medias-bajas. En el diagrama de Nyquist, un aumento de R_{tm} se traduce en una expansión del segundo semicírculo capacitivo (frecuencias medias-bajas), sin afectar ni al primer semicírculo capacitivo (frecuencias medias-altas) ni al semicírculo inductivo.

En octavo lugar, en la figura 12.26 se puede observar como el parámetro τ_{tm} sólo tiene efecto sobre la zona de frecuencias medias-bajas del espectro EIS. Por un lado, en el diagrama de la componente real, el parámetro τ_{tm} sólo tiene efecto sobre la zona de transición entre el plateau de frecuencias medias y la bajada para frecuencias medias-altas: un aumento de τ_{tm} hace la transición más pronunciada. Por otro lado, en el diagrama de la componente imaginaria, el parámetro τ_{tm} afecta a la posición del pico de frecuencias medias-bajas. Un aumento de τ_{tm} provoca un desplazamiento del pico hacia frecuencias inferiores, disminuyendo así el solape con el pico de frecuencias medias-altas. En el diagrama de Nyquist, τ_{tm} afecta al solape entre el primer semicírculo capacitivo (frecuencias medias-altas) y el segundo semicírculo capacitivo (frecuencias medias-bajas), sin afectar ni a los semicírculos propiamente dichos, ni al semicírculo inductivo de bajas frecuencias. Un aumento de τ_{tm} provoca la disminución del solape entre ambos semicírculos capacitivos.

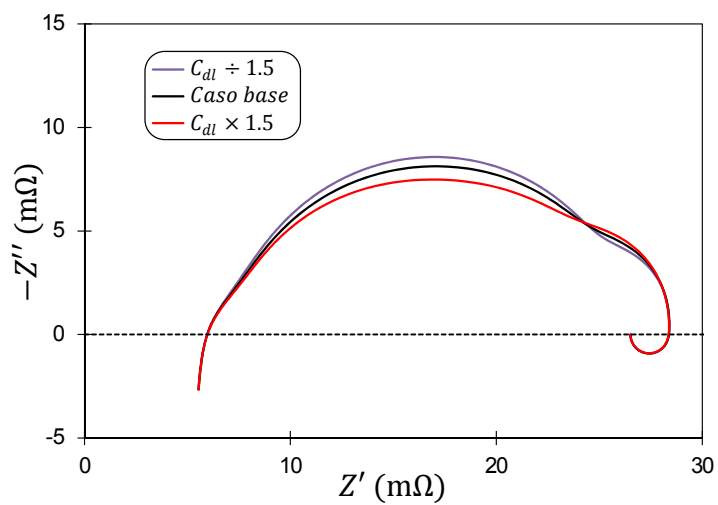
En noveno lugar, en la figura 12.27 se puede observar como el parámetro R_{∞} sólo tiene efecto sobre la zona de frecuencias medias-bajas y la zona de bajas frecuencias del espectro EIS. Por un lado, en el diagrama de la componente real, un aumento del parámetro R_{∞} causa un aumento de la componente real para frecuencias medias y para bajas frecuen-

12.6 Estudio de sensibilidad del espectro EIS a los parámetros del circuito



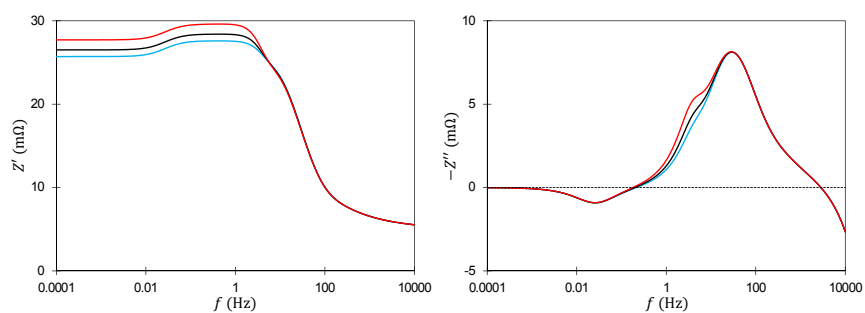
(a) Diagrama de la componente real

(b) Diagrama de la componente imaginaria



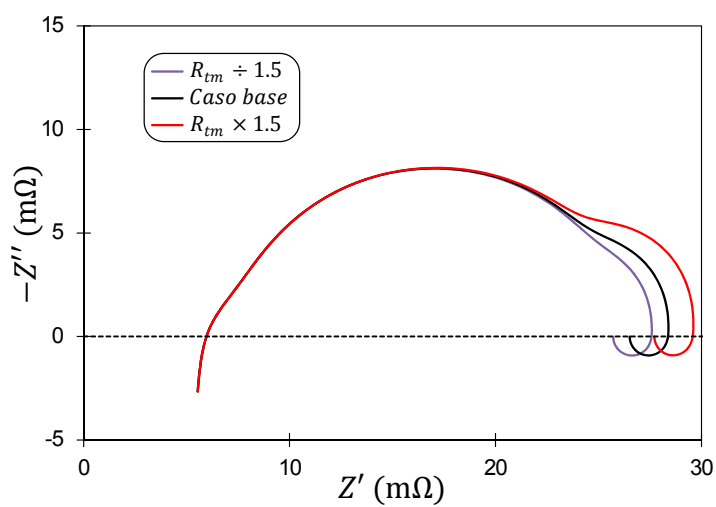
(c) Diagrama de Nyquist

Figura 12.24: Efecto de C_{dl} sobre el espectro EIS del circuito equivalente seleccionado



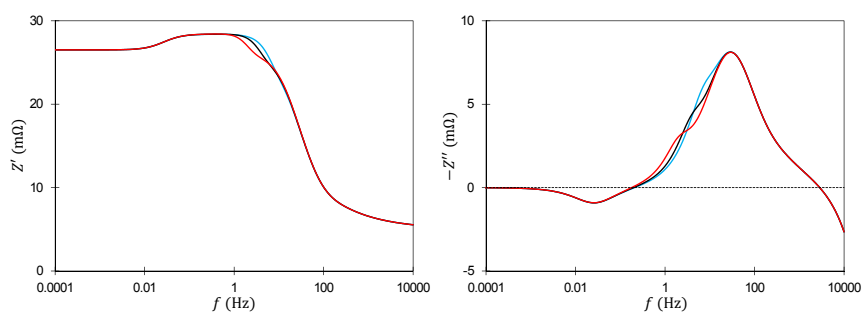
(a) Diagrama de la componente real

(b) Diagrama de la componente imaginaria



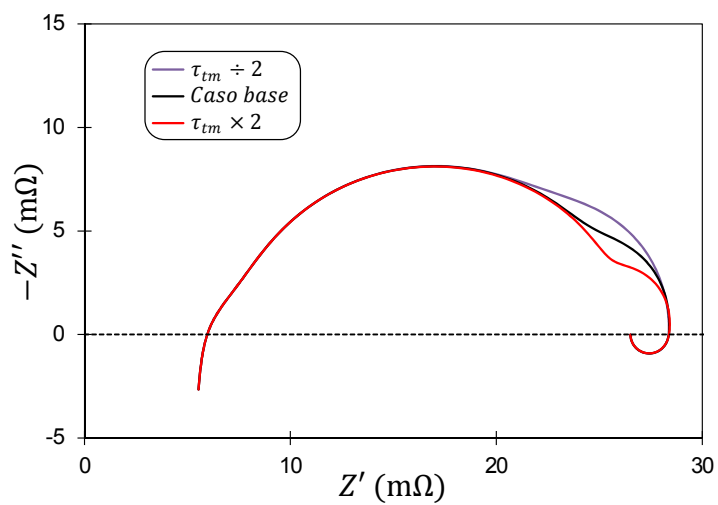
(c) Diagrama de Nyquist

Figura 12.25: Efecto de R_{tm} sobre el espectro EIS del circuito equivalente seleccionado



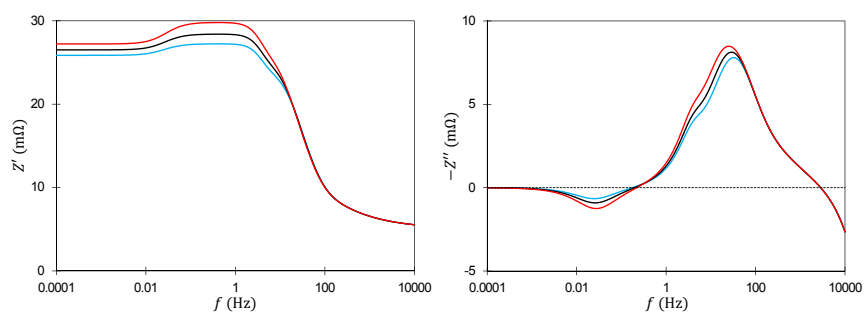
(a) Diagrama de la componente real

(b) Diagrama de la componente imaginaria



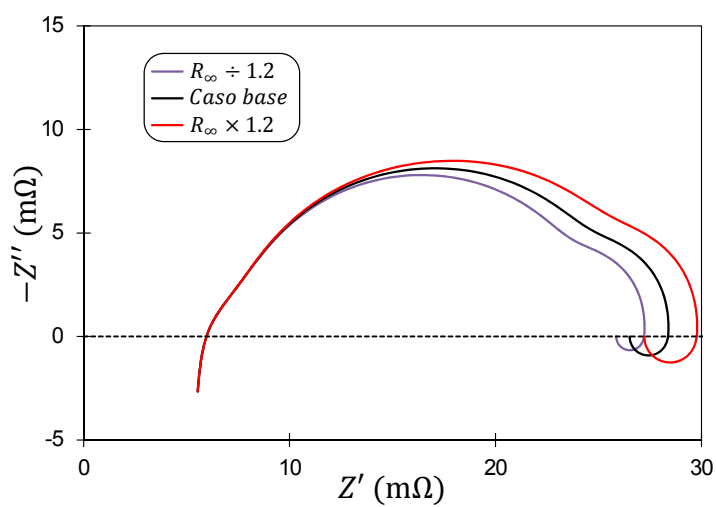
(c) Diagrama de Nyquist

Figura 12.26: Efecto de τ_{tm} sobre el espectro EIS del circuito equivalente seleccionado



(a) Diagrama de la componente real

(b) Diagrama de la componente imaginaria



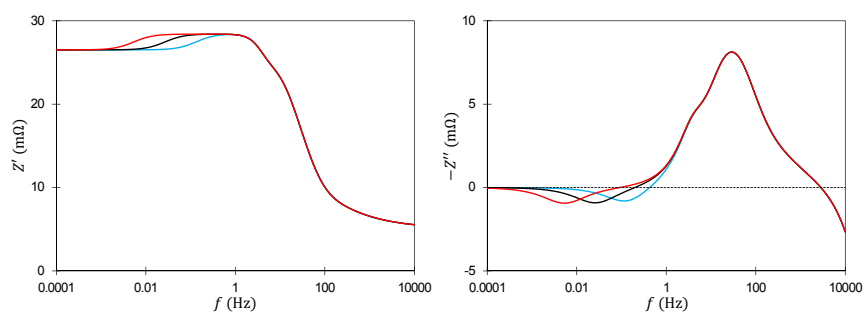
(c) Diagrama de Nyquist

Figura 12.27: Efecto de R_∞ sobre el espectro EIS del circuito equivalente seleccionado

cias. Por otro lado, en el diagrama de la componente imaginaria, el parámetro R_∞ afecta a los dos picos capacitivos y al pico inductivo: un aumento de R_∞ provoca un aumento de la altura de los 3 picos. Además, al aumentar R_∞ , los picos capacitivos se desplazan hacia frecuencias inferiores; mientras que el pico inductivo lo hace hacia frecuencias superiores. En el diagrama de Nyquist, un aumento de R_∞ se traduce en una expansión de los dos semicírculos capacitivos y del semicírculo inductivo.

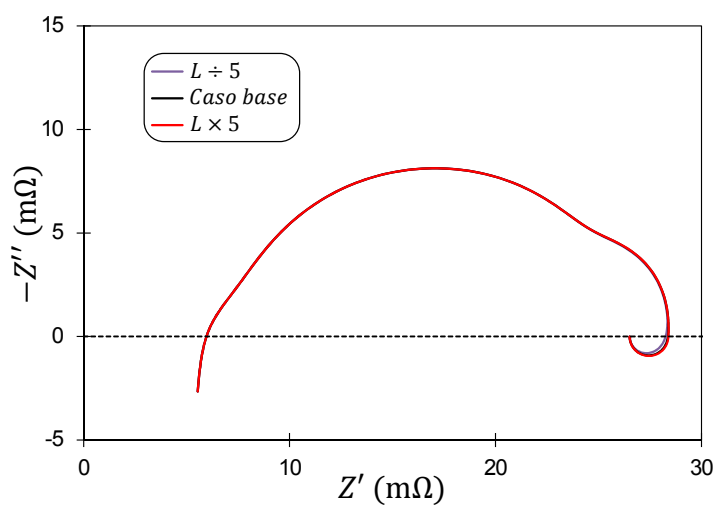
En décimo lugar, en la figura 12.28 se puede observar como el parámetro L sólo tiene efecto sobre la zona de bajas frecuencias del espectro EIS. Por un lado, en el diagrama de la componente real, el parámetro L afecta únicamente a la transición entre la zona de frecuencias medias-bajas y la zona de bajas frecuencias. Por otro lado, en el diagrama de la componente imaginaria, el parámetro L afecta a la posición del pico inductivo: un aumento de L provoca un desplazamiento del pico inductivo hacia frecuencias inferiores, sin afectar a la forma del pico. El efecto de L sobre el diagrama de la componente real se contrarresta prácticamente en su totalidad con el efecto de L sobre el diagrama de la componente imaginaria. Por este motivo, el parámetro L tiene un efecto prácticamente nulo sobre el diagrama de Nyquist.

En undécimo lugar, en la figura 12.29 se puede observar como el parámetro R_0 sólo tiene efecto sobre la zona de bajas frecuencias del espectro EIS. Por un lado, en el diagrama de la componente real, un aumento del parámetro R_0 desplaza el plateau de bajas frecuencias hacia valores mayores de la componente real. Por otro lado, en el diagrama de la componente imaginaria, el parámetro R_0 afecta únicamente al pico inductivo: un aumento de R_0 causa una disminución de la altura de dicho pico, y lo desplaza hacia frecuencias superiores. En el diagrama de Nyquist, un aumento de R_0 provoca una contracción del semicírculo inductivo, sin afectar al resto del espectro.



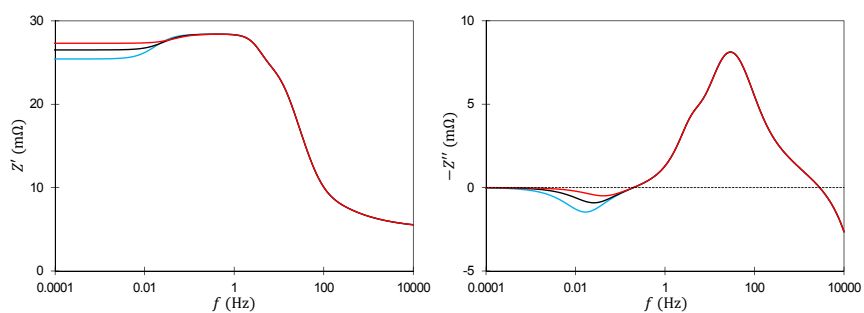
(a) Diagrama de la componente real

(b) Diagrama de la componente imaginaria



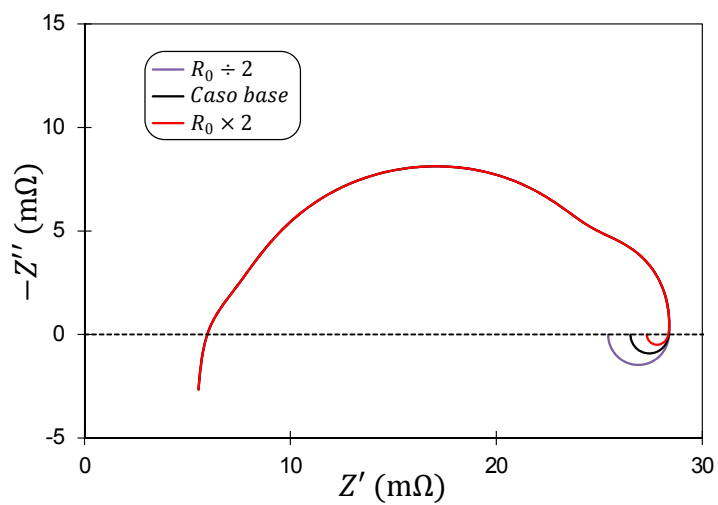
(c) Diagrama de Nyquist

Figura 12.28: Efecto de L sobre el espectro EIS del circuito equivalente seleccionado



(a) Diagrama de la componente real

(b) Diagrama de la componente imaginaria



(c) Diagrama de Nyquist

Figura 12.29: Efecto de R_0 sobre el espectro EIS del circuito equivalente seleccionado

12.7 Interpretación física de los parámetros del circuito

Una vez seleccionado el circuito y estudiado el efecto de cada uno de los parámetros sobre el espectro, el siguiente paso es proponer una interpretación física de los parámetros. En primer lugar, la resistencia interna de la monocelda se puede descomponer en 3 contribuciones principales: la resistencia electrónica (R_{int}^{ele}), la resistencia iónica (R_{int}^{ion}) y la resistencia de contacto (R_{cont}):

$$R_{int} = R_{int}^{ele} + R_{int}^{ion} + R_{cont} \quad (12.21)$$

Por una parte, R_{int}^{ele} surge de la resistencia al movimiento de los electrones en los conductores electrónicos de la monocelda (v.g. colectores de corriente). Por otra parte, R_{int}^{ion} nace de la resistencia al flujo de protones en los conductores iónicos de la monocelda (v.g. membrana PEM). Finalmente, R_{cont} corresponde con la resistencia de contacto entre los diferentes conductores de la monocelda. En general, la resistencia iónica de la membrana PEM es varios órdenes de magnitud superior a las otras dos contribuciones [30]. Por este motivo, se consideró la siguiente aproximación en este trabajo:

$$R_{int} \approx R_{int}^{ion} = R_{PEM} \quad (12.22)$$

Donde R_{PEM} denota la resistencia iónica de la membrana PEM. Dicha resistencia puede expresarse como:

$$R_{PEM} = \frac{r_{PEM} \cdot \delta_{PEM}}{A_{PEM}} \quad (12.23)$$

En la expresión anterior, A_{PEM} y δ_{PEM} corresponden con propiedades geométricas de la membrana: por un lado, δ_{PEM} corresponde con el espesor de la membrana PEM; y por otro lado, A_{PEM} denota el área efectiva de la membrana PEM. Se puede suponer sin mucho margen de error, que dicho área es igual al área efectiva de la monocelda ($A_{PEM} \approx A$). Finalmente, r_{PEM} denota la resistividad de la membrana PEM al flujo protónico. Este parámetro depende del tipo y características de la membrana PEM, de su nivel de hidratación (i.e. contenido en agua de la membrana) y de la temperatura [31]. Como se presentó en el apartado 3.2, la membrana de la monocelda estudiada en esta Tesis es una membrana Nafion® 117. Springer y sus colaboradores propusieron el siguiente modelo empírico para la resistividad de membranas Nafion® 117 [32]:

$$r_{PEM} = \frac{181.6}{(\lambda_{H_2O/SO_3^-} - 0.634) \cdot e^{4.18 \cdot T^{-1} \cdot (T - 303.15)}} \quad (12.24)$$

En la expresión anterior, r_{PEM} viene expresada en $\Omega \cdot \text{cm}$. T denota la temperatura, expresada en K; y $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ corresponde con el parámetro efectivo de contenido en agua de la membrana. Dicho parámetro cuantifica el grado de humidificación efectiva de la membrana, y corresponde con el número medio de moléculas de agua por grupo SO_3^- de la membrana Nafion[®]. Como se comentó en el apartado 1.7.2.3, el parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ toma valores en el rango 0-22. La figura 12.30 muestra la evolución de r_{PEM} en función de la temperatura y el contenido en humedad de la membrana, según el modelo de Springer. Se observa que, para un contenido en humedad dado, un aumento de la temperatura se traduce en un descenso de la resistividad de la membrana. Esto se debe a que los mecanismos de conducción de protones en membranas PEM, descritos en el apartado 1.7.2.3, son mecanismos que siguen la ley de Arrhenius (i.e. requieren que el protón tenga una energía superior a la energía de activación del proceso). Al aumentar la temperatura, aumenta la proporción de protones que tienen una energía superior a la energía de activación, lo que se traduce en el descenso de la resistividad con la temperatura observado en la figura 12.30. Para una temperatura dada, la resistividad de la membrana disminuye al aumentar su contenido en humedad. El modelo de Springer presenta una asíntota vertical para $\lambda_{min} = 0.634$. Esto es consistente con lo descrito en el apartado 1.7.2.3: por debajo de un contenido en humedad mínimo (λ_{min}), la membrana PEM se convierte en un aislante iónico, al no ser capaz de conducir los protones.

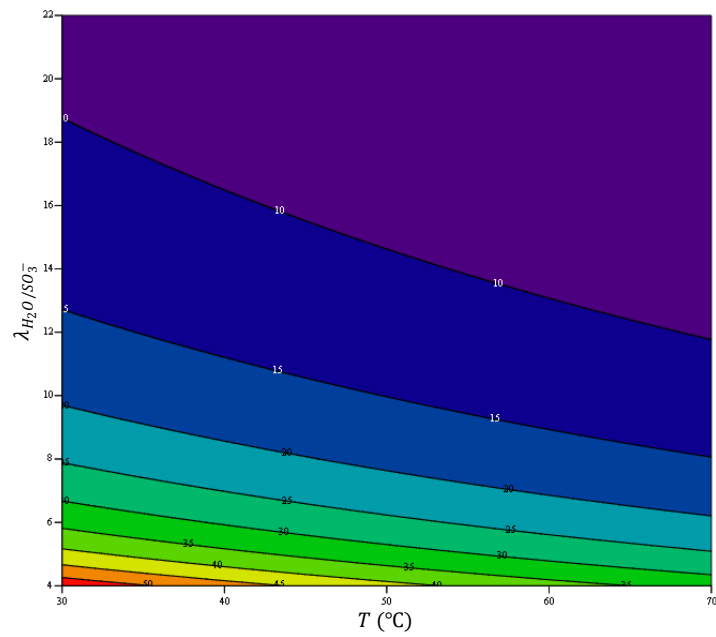
Al introducir el modelo de Springer (ecuación 12.24) en la ecuación 12.23, y despejar el parámetro efectivo de contenido en agua, se obtiene la expresión:

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-} = 0.634 + \frac{\delta_{PEM}}{A} \cdot \frac{181.6}{R_{int} \cdot e^{4.18 \cdot T^{-1} \cdot (T - 303.15)}} \quad (12.25)$$

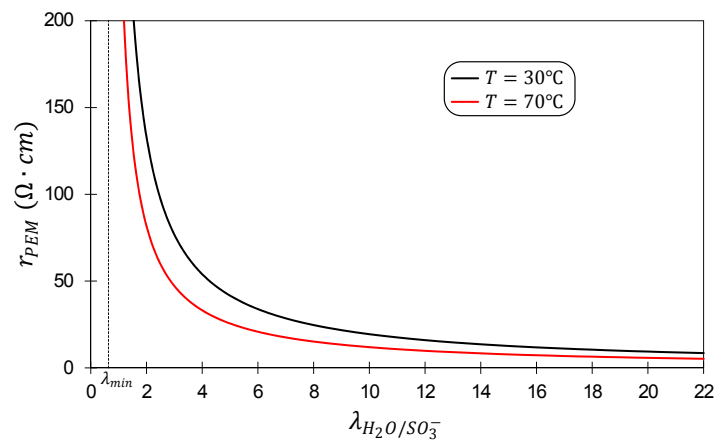
En la expresión anterior, aparecen las constantes geométricas A y δ_{PEM} , la temperatura, y el parámetro R_{int} . Por un lado, las constantes geométricas son datos conocidos: como se vio en el apartado 3.2, $A = 58 \text{ cm}^2$ y $\delta_{PEM} = 183 \mu\text{m}$. Por otro lado, suponiendo que la temperatura a la que se encuentra la membrana PEM es igual a la temperatura de operación de la monocelda, T es un dato conocido. Y finalmente, el parámetro R_{int} se obtiene del ajuste del circuito equivalente seleccionado (figura 12.17) al espectro EIS experimental. Se deduce que la expresión 12.25 se puede emplear para determinar el contenido efectivo en agua de la membrana PEM de la monocelda estudiada, a partir del valor de R_{int} obtenido del ajuste de un espectro experimental dado al circuito equivalente seleccionado. Así por ejemplo, en el caso del espectro obtenido a 8 A, el valor ajustado de R_{int} es de 5.685 m Ω . Sabiendo que la temperatura de operación de la monocelda durante las medidas de los espectros experimentales presentados en este capítulo fue de 30 °C:

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-} = 0.634 + \frac{0.018}{58} \cdot \frac{181.6}{5.685 \times 10^{-3} \cdot e^{4.18 \cdot 303.15^{-1} \cdot (303.15 - 303.15)}} \approx 10.7 \in [0; 22]$$

El valor obtenido es consistente con la definición del parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$.



(a) Gráfico de contornos



(b) Gráfico r_{PEM} frente a λ_{H_2O/SO_3^-}

Figura 12.30: Modelo de Springer para la resistividad de membranas Nafion[®] 117

En segundo lugar, la capacitancia C_{dl} está relacionada con la doble capa. Dicha doble capa se comporta como un condensador [33], por lo que la capacitancia de doble capa está relacionada con el espesor de la doble capa [34]:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A_{dl}}{\delta_{dl}} \quad (12.26)$$

Donde ϵ_r denota la constante dieléctrica del medio, $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$ corresponde con la permitividad eléctrica del vacío, A_{dl} es el área efectiva de la doble capa, y δ_{dl} representa el espesor de la doble capa. En una monocelda de combustible, la semireacción catódica tiene lugar en la capa activa catódica. Se deduce que la doble capa asociada a dicha semireacción se forma en la mencionada capa activa. Como se explicó en el apartado 1.7.2.2, la capa activa de una monocelda de combustible de tipo PEM se compone de nanopartículas de platino soportadas sobre un soporte de carbón poroso ligado mediante Nafion[®]. Por este motivo, en este trabajo se consideró que la capa activa está formada por partículas de platino embebidas en un medio de Nafion[®], y que la doble capa se forma en la interface entre la partícula de platino y el Nafion[®]. Según este supuesto, el área efectiva de la doble capa es igual al área efectiva de catalizador. Dicho área corresponde con $\gamma \cdot A$, donde γ denota el factor de rugosidad. Este factor relaciona el área geométrica con el área efectiva de catalizador. Además, al considerarse que la doble capa se forma en un medio de Nafion[®], la constante dieléctrica del medio corresponde con la constante dieléctrica del Nafion[®] (ϵ_{Naf}). Al introducir estos supuestos en la expresión anterior, se obtiene la siguiente expresión:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_{\text{Naf}} \cdot \epsilon_0 \cdot \gamma \cdot A}{\delta_{dl}} \quad (12.27)$$

Al despejar de la expresión anterior el espesor de doble capa, se obtiene:

$$\delta_{dl} = \frac{\epsilon_{\text{Naf}} \cdot \epsilon_0 \cdot \gamma \cdot A}{C_{dl}} \quad (12.28)$$

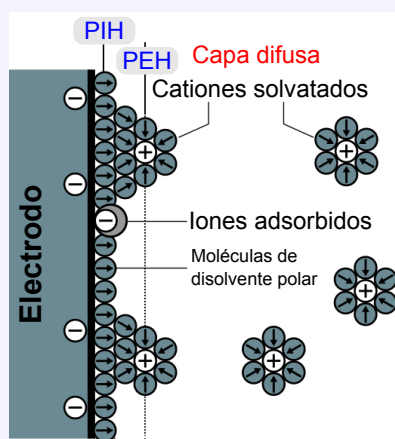
En la expresión anterior, aparecen las constantes geométricas A y γ , la permitividad eléctrica del vacío, la constante dieléctrica del Nafion[®], y el parámetro C_{dl} . Por un lado, las constantes geométricas son datos conocidos: como se vio en el apartado 3.2, $A = 58 \text{ cm}^2$ y $\gamma = 300$. Por otro lado, la permitividad eléctrica del vacío corresponde con una constante fundamental, y la constante dieléctrica del Nafion[®] se puede obtener de bibliografía. Finalmente, el parámetro C_{dl} se obtiene del ajuste del circuito equivalente seleccionado (figura 12.17) al espectro EIS experimental. Se deduce que la expresión 12.28 se puede emplear para calcular el espesor de la doble capa, a partir del valor de la capacitancia de la doble capa obtenido del ajuste de un espectro experimental dado al circuito equivalente seleccionado. Así por ejemplo, en el caso del espectro obtenido a 8 A, el valor ajustado de C_{dl} es de 1.04 F. La constante dieléctrica del Nafion[®], en las condiciones a las que se

💡 Doble capa y capacitancia de doble capa

Una doble capa es la estructura que aparece en interfaces cargadas. Cuando un electrodo tiene un exceso de carga, el electrolito en contacto con dicho electrodo debe aportar una contra carga para mantener la neutralidad eléctrica. Para ello se establece un gradiente no uniforme de cargas en el seno del electrolito, en las proximidades del electrodo. La región en la que se establece el gradiente de cargas se conoce como doble capa.

Existen numerosos modelos para representar la doble capa. Actualmente, el más empleado es el modelo de Bockris-Devanathan-Müller (modelo BDM). Según dicho modelo, la doble capa está formada por dos capas (¡de ahí su nombre!) paralelas de carga que rodean al electrodo. En primer lugar, la capa de Helmholtz corresponde con la capa más próxima al electrodo. Esta primera capa está formada por iones y moléculas polares orientadas, adsorbidos sobre el electrodo. En esta capa, los iones no tienen una gran libertad de movimiento. La capa de Helmholtz se divide a su vez en dos subcapas: la capa de Helmholtz interna y la capa de Helmholtz externa. La capa de Helmholtz interna se extiende desde la superficie del electrodo hasta el plano interno de Helmholtz (PIH); mientras que la capa de Helmholtz externa se extiende desde el PIH hasta el plano externo de Helmholtz (PEH). En segundo lugar, la capa difusa está compuesta por iones atraídos por la carga superficial a causa de fuerzas de Coulomb. En esta capa, los iones tienen libertad de movimiento, y se mueven por la influencia de la atracción eléctrica y por el movimiento térmico.

En la doble capa hay dos capas de cargas opuestas separadas por una monocapa de moléculas de disolvente (capa de Helmholtz). Esto forma un condensador, en el que la capa de Helmholtz actúa como dieléctrico. De esta forma surge la capacitancia de doble capa, que corresponde con el almacenamiento de energía eléctrica en la doble capa, como si se tratase de un condensador.



realizó la medida del espectro EIS, es de alrededor de 50 [35]. Al introducir estos valores en la expresión 12.28 se obtiene:

$$\delta_{dl} = \frac{50 \cdot 8.8542 \times 10^{-14} \cdot 300 \cdot 58}{1.04} \approx 7.41 \times 10^{-8} \text{ cm} = 7.41 \text{ \AA}$$

Los datos bibliográficos de espesores de la doble capa en sistemas similares a la monocelda (i.e. sistemas de electrolito sólido) se encuentran en el rango 3 Å a 10 Å [36]. Por lo tanto, el valor obtenido para δ_{dl} es consistente con los datos bibliográficos para sistemas similares. El espesor de la doble capa en sistemas de electrolito sólido es significativamente inferior al espesor de la doble capa en sistemas en disolución. En la monocelda de tipo PEM, la estructura de la membrana Nafion® y los mecanismos de transporte de carga en dicha membrana, ambos aspectos descritos en el apartado 1.7.2.3, hacen que la doble capa se forme por reordenación de los protones en la cercanía de las partículas de platino. Esto es así, puesto que en la membrana Nafion® las cargas negativas (v.g. grupos SO_3^-) son grupos fijos. El pequeño tamaño de los protones es el responsable del pequeño espesor de la doble capa en este tipo de sistemas.

En tercer lugar, el elemento Warburg asociado al transporte de materia está relacionado con la difusión del oxígeno. En este punto surgen dos posibilidades. Por una parte, la limitación por transporte de materia se puede dar en la capa de difusión catódica. Y por otra parte, dicha limitación puede darse en la propia capa activa catódica. Para discriminar entre ambas opciones, se puede emplear el valor de la constante de tiempo del elemento Warburg, τ_{tm} . La constante de tiempo de un elemento Warburg de capa de difusión finita viene dada por la siguiente expresión [37]:

$$\tau_{\text{tm}} = \frac{\delta_{cd}^2}{D} \quad (12.29)$$

Donde δ_{cd} denota el espesor de la capa de difusión, y D representa el coeficiente efectivo de difusión. La principal diferencia entre la difusión de oxígeno en la capa de difusión y la difusión de oxígeno en la capa activa, es el medio de difusión. Por un lado, como se describió en el apartado 1.7.2.1, las capas de difusión de las pilas de combustible de tipo PEM son medios porosos. Por lo tanto, la difusión de oxígeno en la capa de difusión corresponde con la difusión de un gas en un medio poroso. Por este motivo, el coeficiente de difusión eficaz del oxígeno en la capa de difusión se puede determinar empleando el coeficiente de difusión en fase gas, y la porosidad y tortuosidad de la capa de difusión. Las expresiones correspondientes se desarrollaron en el apartado 6.8.1. Empleando el mencionado modelo de transporte, se determinó que el coeficiente efectivo de difusión del oxígeno en la capa de difusión, en las condiciones de operación en las que se realizaron las medidas de los espectros EIS presentados en este capítulo, es de $D_{GDL} = 0.05 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Por otro lado, como se explicó en el apartado 1.7.2.2, la difusión de oxígeno en la capa activa puede asimilarse a la difusión de oxígeno en Nafion®. El coeficiente de difusión

del oxígeno en Nafion® a la temperatura de operación a la que se realizaron las medidas EIS (30 °C) es de $D_{CL} = 0.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [38]. En el caso del espectro de 8 A, el valor ajustado del parámetro τ_{tm} es de 90 ms. Empleando estos valores en la ecuación 12.29, se puede determinar el espesor de la capa de difusión en cada uno de los dos supuestos:

$$\begin{aligned}\delta_{GDL} &= \sqrt{\tau_{tm} \cdot D_{GDL}} = \sqrt{90 \times 10^{-3} \cdot 0.05} \approx 0.0671 \text{ cm} = 671 \mu\text{m} \\ \delta_{CL} &= \sqrt{\tau_{tm} \cdot D_{CL}} = \sqrt{90 \times 10^{-3} \cdot 0.6 \times 10^{-6}} \approx 2.3 \times 10^{-4} \text{ cm} = 2.3 \mu\text{m}\end{aligned}$$

Como se presentó en la tabla 3.1, el espesor de la capa de difusión de la monocelda estudiada es de 500 μm , mientras que el de la capa activa es de 7 μm . Por una parte, se observa como el espesor de la capa de difusión estimado suponiendo que las limitaciones de transporte de materia surgen en la capa de difusión, es netamente superior al espesor de la propia capa de difusión. Por este motivo, en este trabajo se descartó que la limitación por transferencia de materia proviniera de la difusión de oxígeno en la capa de difusión. Por otra parte, se observa como el valor de espesor de la capa de difusión estimado suponiendo que las limitaciones de transporte de materia provienen de la capa activa, es consistente con el espesor de dicha capa activa. Se deduce que, en este caso, las limitaciones por transferencia de materia se deben a la difusión del oxígeno en la capa activa catódica.

Durante la operación de la monocelda se forma una capa de agua sobre la capa activa catódica, cuyo espesor varía con las condiciones de operación [15]. Por lo tanto, durante la operación de la monocelda, la difusión del oxígeno en la capa activa se hace a través del Nafion®, y de la película de agua formada. Es difícil discriminar entre la contribución a la resistencia a la transferencia de materia del Nafion®, y la de la película de agua. Por este motivo, en este trabajo se decidió considerar que la difusión se hace a través de una película de agua ficticia. Dicha película engloba tanto el Nafion® como la película de agua real, y se considera que todo es agua. De esta manera, se definió el espesor efectivo de la película de agua, δ_w . Dicho parámetro corresponde con el espesor de la película de agua ficticia que tendría una resistencia a la transferencia de materia igual a la suma de la resistencia a la transferencia de materia debida al Nafion® y a la resistencia debida a la película de agua real. Al particularizar la expresión 12.29 al supuesto de la película de agua ficticia, y despejar el espesor δ_w , se obtiene la expresión:

$$\delta_w = \sqrt{\tau_{tm} \cdot D_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O(l)}}} \quad (12.30)$$

En la expresión anterior, aparecen el coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida y el parámetro τ_{tm} . Por un lado, el coeficiente de difusión se puede obtener de bibliografía. Y por otro lado, el parámetro τ_{tm} se obtiene del ajuste del circuito equivalente seleccionado (figura 12.17) al espectro EIS experimental. Se deduce que la expresión 12.30 se puede emplear para calcular el espesor efectivo de la película de agua, a partir del valor de la constante de tiempo τ_{tm} obtenida del ajuste de un espectro experimental dado al circuito

equivalente seleccionado. Así por ejemplo, en el caso del espectro obtenido a 8 A, el valor ajustado de τ_{tm} es de 90 ms. El coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida, en las condiciones a las que se realizó la medida del espectro EIS, es de alrededor de $2.26 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [39]. Al introducir estos valores en la expresión 12.30 se obtiene:

$$\delta_w = \sqrt{90 \times 10^{-3} \cdot 2.26 \times 10^{-5}} \approx 0.00143 \text{ cm} = 14.3 \mu\text{m}$$

Obsérvese que el valor calculado para δ_w es mayor que el espesor de la capa activa. Esto se debe a que en el cálculo de δ_w se supone que toda la capa ficticia está constituida de agua, que presenta una menor resistencia al transporte del oxígeno que el Nafion[®]. Por este motivo la capa ficticia tiene un espesor mayor al real.

En cuarto lugar, la resistencia de un elemento Warburg de capa de difusión finita viene dada por la siguiente expresión [37]:

$$R_{tm} = \frac{\mathcal{R} \cdot T \cdot \delta_{cd}}{n^2 \cdot \mathcal{F}^2 \cdot A \cdot C^* \cdot D} \quad (12.31)$$

Donde C^* denota la concentración efectiva de reactivo en el lugar en el que se produce la semireacción electroquímica. Al introducir la expresión 12.29 en la expresión anterior se obtiene:

$$R_{tm} = \frac{\mathcal{R} \cdot T}{n^2 \cdot \mathcal{F}^2 \cdot A \cdot C_{O_2}^*} \cdot \sqrt{\frac{\tau_{tm}}{D}} \quad (12.32)$$

Al particularizar la expresión anterior a la difusión del oxígeno en la capa activa catódica, y despejar la concentración efectiva de oxígeno sobre las partículas de platino, se obtiene:

$$C_{O_2}^* = \frac{\mathcal{R} \cdot T}{n^2 \cdot \mathcal{F}^2 \cdot A \cdot \sqrt{D_{O_2/H_2O(l)}}} \cdot \frac{\sqrt{\tau_{tm}}}{R_{tm}} \quad (12.33)$$

En la expresión anterior, aparecen constantes (\mathcal{R} , \mathcal{F} , n), el coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida, la temperatura, y los parámetros τ_{tm} y R_{tm} . Por un lado, el coeficiente de difusión se puede obtener de bibliografía. Por otro lado, la temperatura es un dato conocido. Y finalmente los parámetros τ_{tm} y R_{tm} se obtiene del ajuste del circuito equivalente seleccionado (figura 12.17) al espectro EIS experimental. Se deduce que la expresión 12.33 se puede emplear para calcular la concentración efectiva de oxígeno sobre las partículas de platino, a partir del valor de τ_{tm} y R_{tm} obtenidos del ajuste de un espectro experimental dado al circuito equivalente seleccionado. Así por ejemplo, en el caso del espectro obtenido a 8 A, el valor ajustado de τ_{tm} es de 90 ms, y el de R_{tm} es de 3.6 m Ω . El coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida, en las condiciones a las que

se realizó la medida del espectro EIS, es de alrededor de $2.26 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [39]. Al introducir estos valores en la expresión 12.33 se obtiene:

$$C_{\text{O}_2}^* = \frac{8.314 \cdot (30 + 273.15)}{4^2 \cdot 96485^2 \cdot 58 \cdot \sqrt{2.26 \times 10^{-5}}} \cdot \frac{\sqrt{90 \times 10^{-3}}}{3.6 \times 10^{-3}}$$

$$\approx 5.11 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} = 0.00511 \text{ M}$$

Nótese que se ha empleado el número de electrones intercambiados en la reacción catódica ($n = 4$). Al comparar el valor estimado para $C_{\text{O}_2}^*$ con el valor de $C_{\text{O}_2}^*$ calculado mediante el modelo de transporte (apartado 6.8.1), se observa que son del mismo orden de magnitud pero que $C_{\text{O}_2}^*$ es ligeramente inferior a $C_{\text{O}_2}^*$. Esto se debe a que la concentración efectiva calculada mediante el modelo de transporte ($C_{\text{O}_2}^*$) corresponde con la concentración de oxígeno en la superficie de la capa activa; mientras que la concentración efectiva calculada a partir de R_{tm} corresponde con la concentración de oxígeno en la superficie de las partículas de platino (i.e. en el interior de la capa activa). Por lo tanto, es lógico que $C_{\text{O}_2}^*$ sea ligeramente inferior a $C_{\text{O}_2}^*$.

Finalmente, los parámetros R_∞ , L y R_0 están relacionados con la cinética de la ORR. Por una parte, R_∞ está asociada con la parte de la respuesta en corriente que ocurre sin variación de la fracción de superficie cubierta por intermedios adsorbidos. Esta respuesta es puramente resistiva, puesto que al no variar el grado de recubrimiento, la reacción puede responder inmediatamente a las variaciones de potencial. Por otro lado, L y R_0 están asociados con la parte de la respuesta en corriente que ocurre con variación del grado de recubrimiento. En dicho caso, puesto que hay variación del grado de recubrimiento, la respuesta se compone de una parte resistiva y otra inductiva. Harrington y Conway obtuvieron las siguientes expresiones para cada uno de los 3 parámetros [20]:

$$R_\infty = \frac{1}{\mathcal{A}} \quad (12.34)$$

$$R_0 = \frac{\mathcal{C}}{\mathcal{B}} \quad (12.35)$$

$$L = \frac{1}{\mathcal{B}} \quad (12.36)$$

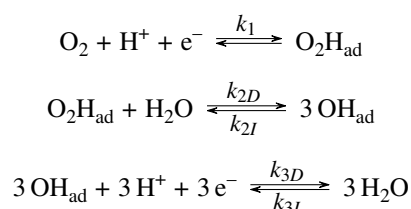
Donde:

$$\mathcal{A} = \mathcal{F} \cdot \left. \frac{\partial \tau_{e^-}}{\partial E} \right|_\theta \quad (12.37)$$

$$\mathcal{B} = \frac{\mathcal{F}^2}{\mathcal{Q}_{\theta=1}} \cdot \left. \frac{\partial \tau_{e^-}}{\partial \theta} \right|_E \cdot \left. \frac{\partial \tau_{\text{ads}}}{\partial E} \right|_\theta \quad (12.38)$$

$$\mathcal{C} = -\frac{\mathcal{F}}{\mathcal{Q}_{\theta=1}} \cdot \left. \frac{\partial \tau_{\text{ads}}}{\partial \theta} \right|_E \quad (12.39)$$

En las expresiones anteriores, τ_{e^-} denota la velocidad neta de generación de electrones; τ_{ads} representa la velocidad neta de generación de especies adsorbidas; θ corresponde con el grado de recubrimiento; y $\mathcal{Q}_{\theta=1}$ es la carga eléctrica necesaria para obtener un grado de recubrimiento de $\theta = 1$. Las velocidades anteriores están referidas al área superficial de catalizador, por lo que vienen expresadas en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. El mecanismo comúnmente aceptado para la ORR en pilas de combustible que emplean platino como catalizador es [21]:



La primera y tercera reacción son reacciones electroquímicas, por lo que tienen asociadas un coeficiente de transferencia de carga (α_1 y α_3). La segunda reacción es una reacción química. En general, se supone que la primera reacción es irreversible, mientras que las otras dos son reversibles [40]. Según estos supuestos, las velocidades de las 3 reacciones pueden expresarse como:

$$\tau_1 = k_1 \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}^+} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_1 \cdot \mathcal{F}}{\mathcal{R} \cdot T} \cdot E\right) \quad (12.40)$$

$$\tau_2 = k_{2D} \cdot \theta_{\text{O}_2\text{H}_{\text{ad}}} - k_{2I} \cdot \theta_{\text{OH}_{\text{ad}}}^3 \quad (12.41)$$

$$\tau_3 = k_{3D} \cdot \theta_{\text{OH}_{\text{ad}}} \cdot C_{\text{H}^+} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_3 \cdot \mathcal{F}}{\mathcal{R} \cdot T} \cdot E\right) - k_{3I} \cdot \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_3) \cdot \mathcal{F}}{\mathcal{R} \cdot T} \cdot E\right) \quad (12.42)$$

Por la estequiometría de las reacciones se tiene que:

$$\tau_{e^-} = -\tau_1 - \tau_3 \quad (12.43)$$

$$\tau_{\text{ads}} = \tau_1 + 2\tau_2 - \tau_3 \quad (12.44)$$

La complejidad de las expresiones obtenidas es demasiado elevada para que puedan ser empleadas para calcular parámetros físicos a partir de los valores ajustados de R_∞ , L y R_0 . Por este motivo, en este trabajo se decidió trabajar con los parámetros R_∞ , L y R_0 , pero sin olvidar de donde surgen dichos parámetros. Los valores ajustados de los parámetros R_∞ , L y R_0 obtenidos en este trabajo, son consistentes con los datos bibliográficos de dichos parámetros en sistemas similares [14].

12.8 Conclusiones

En conclusión, en este capítulo se ha obtenido un circuito eléctrico equivalente capaz de modelar la respuesta EIS de la monocelda estudiada. El circuito seleccionado, mostrado en la figura 12.31 está compuesto por la conexión en serie de una resistencia, una inductancia, un elemento Warburg generalizado y un subcircuito $C(R(R+L)+O)$. La gran ventaja del circuito seleccionado es que, además de ajustar perfectamente los espectros experimentales, todos sus elementos tienen un claro significado mecánico. Por un lado, el parámetro R_{int} incluye todas las pérdidas óhmicas de la monocelda. Por otro lado, L_{cables} corresponde con la inductancia asociada al cableado del sistema de medición; y el Warburg generalizado modela la resistencia distribuida en la capa activa catódica. C_{dl} modela la doble capa catódica, mientras que el subcircuito $R(R+L)$ está relacionado con la cinética ORR. Finalmente, el elemento Warburg de capa de difusión finita está asociado con la difusión del oxígeno en la capa activa catódica. El circuito propuesto es un circuito de 11 parámetros. El valor obtenido para cada parámetro del ajuste del circuito seleccionado a los espectros experimentales, es consistente con su explicación física.

En este capítulo se han obtenido las siguientes expresiones para estimar diferentes propiedades físicas de la monocelda a partir de los valores ajustados de los parámetros del circuito equivalente:

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-} = 0.634 + 3.103 \times 10^{-4} \cdot \frac{181.6}{R_{int} \cdot e^{4.18 \cdot T^{-1} \cdot (T-303.15)}} \quad (12.45)$$

$$\delta_{dl} = 1.541 \times 10^{-9} \cdot \frac{\epsilon_{\text{Naf}}}{C_{dl}} \quad (12.46)$$

$$\delta_w = \sqrt{\tau_{tm} \cdot D_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}(l)}} \quad (12.47)$$

$$C_{\text{O}_2}^* = 9.624 \times 10^{-13} \cdot \frac{T}{\sqrt{D_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}(l)}}} \cdot \frac{\sqrt{\tau_{tm}}}{R_{tm}} \quad (12.48)$$

En las expresiones anteriores R_{int} y R_{tm} viene expresados en Ω , T en K, δ_{dl} y δ_w en cm, C_{dl} en farad, τ_{tm} en s, y $D_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}(l)}$ en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Con las expresiones anteriores se puede pasar del conjunto de parámetros brutos del circuito (R_{int} , L_{cables} , R_{dr} , τ_{dr} , α_{dr} , C_{dl} , R_{tm} , τ_{tm} , R_{∞} , L y R_0) al conjunto refinado de parámetros del circuito ($\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$, L_{cables} , R_{dr} , τ_{dr} , α_{dr} , δ_{dl} , δ_w , $C_{\text{O}_2}^*$, R_{∞} , L y R_0). En el capítulo 13 se va a analizar el efecto de la corriente de operación (I_{DC}) sobre cada uno de los 11 parámetros refinados.

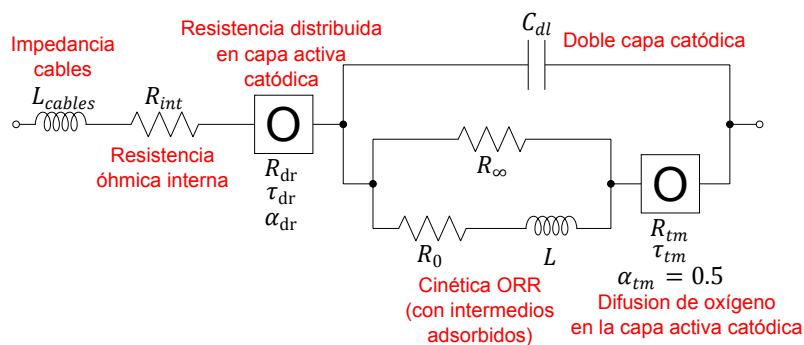


Figura 12.31: Circuito equivalente seleccionado e interpretación física de cada elemento

Referencias

- [1] D. D. Macdonald. "Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy". *Electrochimica Acta* 51.8 (2006), págs. 1376-1388.
- [2] M. E. Orazem y B. Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- [3] M. Ates. "Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces". *Progress in Organic Coatings* 71.1 (2011), págs. 1-10.
- [4] Z. He y F. Mansfeld. "Exploring the use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in microbial fuel cell studies". *Energy & Environmental Science* 2.2 (2009), págs. 215-219.
- [5] E. Barsoukov y J. R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy: theory, experiment, and applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
- [6] A. Lasia. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications*. New York: Springer, 2014.
- [7] A. Battistel y col. "Analysis and mitigation of the artefacts in electrochemical impedance spectroscopy due to three-electrode geometry". *Electrochimica Acta* 135 (2014), págs. 133-138.
- [8] T. J. P. Freire y E. R. Gonzalez. "Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 503.1 (2001), págs. 57-68.
- [9] V. A. Paganin y col. "Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell". *Electrochimica Acta* 43.24 (1998), págs. 3761-3766.
- [10] M. Eikerling y A. A. Kornyshev. "Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 453.1 (1998), págs. 89-106.

- [11] M. Eikerling y A. A. Kornyshev. “Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells”. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 475.2 (1999), págs. 107-123.
- [12] S. K. Roy, M. E. Orazem y B. Tribollet. “Interpretation of low-frequency inductive loops in PEM fuel cells”. *Journal of the Electrochemical Society* 154.12 (2007), B1378-B1388.
- [13] S. K. Roy. “Use of Impedance Spectroscopy to Investigate Factors that Influence the Performance and Durability of PEM Fuel Cells”. Tesis doct. Gainesville: University of Florida, 2008.
- [14] J. T. Müller, P. M. Urban y W. F. Hölderich. “Impedance studies on direct methanol fuel cell anodes”. *Journal of Power Sources* 84.2 (1999), págs. 157-160.
- [15] X. Z. R. Yuan y col. *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*. London: Springer Science & Business Media, 2009.
- [16] J. H. Sluyters. “On the impedance of galvanic cells. I. Theory”. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 79.10 (1960), págs. 1092-1100.
- [17] K. Nisancioglu y J. Newman. “Separation of double-layer charging and faradaic processes at electrodes”. *Journal of the Electrochemical Society* 159.4 (2012), E59-E61.
- [18] S. L. Wu y col. “The influence of coupled faradaic and charging currents on impedance spectroscopy”. *Electrochimica Acta* 131 (2014), págs. 3-12.
- [19] H. Li, K. Lee y J. Zhang. “Electrocatalytic H₂ Oxidation Reaction”. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*. Ed. por J. Zhang. London: Springer, 2008. Cap. 3, págs. 135-164.
- [20] D. A. Harrington y B. E. Conway. “ac Impedance of Faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates. I. Kinetic theory”. *Electrochimica Acta* 32.12 (1987), págs. 1703-1712.
- [21] C. Song y J. Zhang. “Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction”. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*. Ed. por J. Zhang. London: Springer, 2008. Cap. 2, págs. 89-134.
- [22] J. Zhang. *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*. London: Springer Science & Business Media, 2008.
- [23] D. A. Harrington. “The rate-determining step in electrochemical impedance spectroscopy”. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 737 (2015), págs. 30-36.
- [24] M. E. Orazem y B. Tribollet. “An integrated approach to electrochemical impedance spectroscopy”. *Electrochimica Acta* 53.25 (2008), págs. 7360-7366.
- [25] X. Yuan y col. “AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack. Part I: Stack impedance”. *Journal of Power Sources* 161.2 (2006), págs. 920-928.

- [26] O. Antoine y col. "Electrocatalysis, diffusion and ohmic drop in PEMFC: Particle size and spatial discrete distribution effects". *Electrochimica Acta* 43.24 (1998), págs. 3681-3691.
- [27] M. Fleischmann, H. R. Thirsk y P. Delahay. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. New York: John Wiley & Sons, 1967.
- [28] I. Sadli. "Modelisation par Impedance d'une Pile à Combustible PEM pour Utilisation en Electronique de Puissance". Tesis doct. Lorraine: L'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [29] J. P. Diard, B. Le Gorrec y C. Montella. *Handbook of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Paris: Bio-Logic, 2009.
- [30] F. Chen e Y. Gao. "An Algorithm for On-line Measurement of the Internal Resistance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell". *Fuel Cells* 15.2 (2015), págs. 337-343.
- [31] R. F. Mann y col. "Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell". *Journal of Power Sources* 86.1 (2000), págs. 173-180.
- [32] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski y S. Gottesfeld. "Polymer electrolyte fuel cell model". *Journal of the Electrochemical Society* 138.8 (1991), págs. 2334-2342.
- [33] Z. Stojek. "The electrical double layer and its structure". *Electroanalytical methods*. Ed. por F. Scholz. London: Springer, 2010. Cap. I.1, págs. 3-9.
- [34] B. Hirschorn y col. "Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters". *Electrochimica Acta* 55.21 (2010), págs. 6218-6227.
- [35] S. J. Paddison y col. "The microwave region of the dielectric spectrum of hydrated Nafion® and other sulfonated membranes". *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 3 (2000), págs. 293-302.
- [36] F. Scholz. *Electroanalytical methods: guide to experiments and applications*. London: Springer, 2010.
- [37] N. Fouquet y col. "Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements". *Journal of Power Sources* 159.2 (2006), págs. 905-913.
- [38] V. A. Sethuraman y col. "Measuring oxygen, carbon monoxide and hydrogen sulfide diffusion coefficient and solubility in Nafion membranes". *Electrochimica Acta* 54.27 (2009), págs. 6850-6860.
- [39] P. Han y D. M. Bartels. "Temperature dependence of oxygen diffusion in H₂O and D₂O". *The Journal of Physical Chemistry* 100.13 (1996), págs. 5597-5602.
- [40] Y. Bultel. "Modelisation des couches actives d'électrodes volumiques de piles de combustible à membrane échangeuse de protons". Tesis doct. Grenoble: Institut National Polytechnique de Grenoble, 1997.

“The fact that the polynomial is an approximation does not necessarily detract from its usefulness because all models are approximations. Essentially, all models are wrong, but some are useful. However, the approximate nature of the model must always be borne in mind.”

George E.P. Box

Capítulo 13

Modelado del efecto de la corriente de operación

13.1 Introducción

El espectro de impedancias de una pila de combustible depende fuertemente de la corriente DC a la que opera la pila de combustible [1]. El objetivo de este capítulo es estudiar el efecto de la corriente de operación sobre el espectro EIS de la monocelda estudiada. En el capítulo 12, se propuso un circuito eléctrico equivalente para la monocelda de combustible estudiada en la presente Tesis Doctoral. El conjunto refinado de parámetros del circuito incluye 11 parámetros: $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$, L_{cables} , R_{dr} , τ_{dr} , α_{dr} , δ_{dl} , δ_w , $C_{\text{O}_2}^*$, R_∞ , L y R_0 . En este capítulo se analizará el efecto de I_{DC} sobre cada uno de los 11 parámetros. Para modelar el efecto de I_{DC} sobre el espectro EIS, se propondrá un modelo empírico para describir el efecto de la corriente de operación sobre cada uno de los 11 parámetros.

Tabla 13.1: Parámetros de operación

Parámetro de operación	Valor
Presión manométrica de entrada de hidrógeno	1 bar
Presión manométrica de entrada de aire	2 bar
Caudal de hidrógeno	5 NL · min ⁻¹
Caudal de aire	35 NL · min ⁻¹
Temperatura de operación	30 °C
Temperatura de humidificación del hidrógeno	30 °C
Temperatura de humidificación del aire	70 °C
Grado apertura electroválvulas	100 %

13.2 Metodología

Para cumplir con el objetivo del presente capítulo, se midieron experimentalmente los espectros EIS de la monocelda estudiada en esta Tesis, operando a 10 corrientes de polarización diferentes: 0.5 A, 1 A, 2 A, 3 A, 4 A, 5 A, 6 A, 7 A, 8 A y 9 A. Las 10 medidas experimentales se realizaron en las mismas condiciones de operación, recogidas en la tabla 13.1. Dichas medidas se efectuaron empleando el montaje experimental descrito en el apartado 7.5, con los parámetros de medida óptimos (apartado 10.9) y la amplitud de perturbación óptima (apartado 11.7). Los ensayos no se realizaron de forma secuencial (v.g. I_{DC} creciente), sino que se realizaron en orden aleatorio. Como se explicó en el apartado 8.5.3, el empleo de esta estrategia permite ortogonalizar los factores I_{DC} y tiempo. De esta manera es posible distinguir los efectos de la corriente de operación de los efectos de posibles derivas temporales del sistema. Entre cada uno de los ensayos, se dejó un periodo de estabilización de 10 minutos, durante el cual se dejó la pila de combustible operando a la corriente de polarización a la que se iba a realizar el ensayo siguiente. Antes del primer ensayo de cada sesión de experimentos, se dejó la pila de combustible operando a 1 A durante 20 minutos.

Además de las medidas EIS, también se midió la curva de polarización de la monocelda operando en las condiciones recogidas en la tabla 13.1. Se empleó el procedimiento descrito en el apartado 12.2 para realizar dicha medida. Para cada una de las 10 corrientes de operación, se determinó el corte de bajas frecuencias del espectro con el eje real a partir de la curva de polarización experimentalmente obtenida, empleando el método descrito en el apartado 7.8.

Una vez obtenidos los 10 espectros EIS, se ajustó cada uno de estos espectros experimentales al circuito equivalente propuesto en el apartado 12.8 (figura 12.31). De dichos ajustes se obtuvo el conjunto de parámetros brutos del circuito para cada una de las 10 corrientes de operación. Posteriormente, empleando las expresiones recogidas en el apar-

tado 12.8, se determinó el conjunto refinado de parámetros del circuito para cada I_{DC} . De esta manera, se consiguió obtener el valor ajustado de cada uno de los 11 parámetros refinados del circuito, para cada una de las 10 corrientes de operación.

13.3 Resultados experimentales

Por una parte, la figura 13.1 muestra la evolución del diagrama de Nyquist del espectro EIS de la monocelda de combustible con la corriente de operación. Por otra parte, las figuras 13.2 y 13.3 muestran los espectros EIS experimentales obtenidos para I_{DC} en los rangos 0.5 A-6 A, y 6 A-9 A, respectivamente. En las figuras anteriores se puede observar como la corriente de operación tiene un efecto significativo sobre el espectro EIS de la monocelda estudiada.

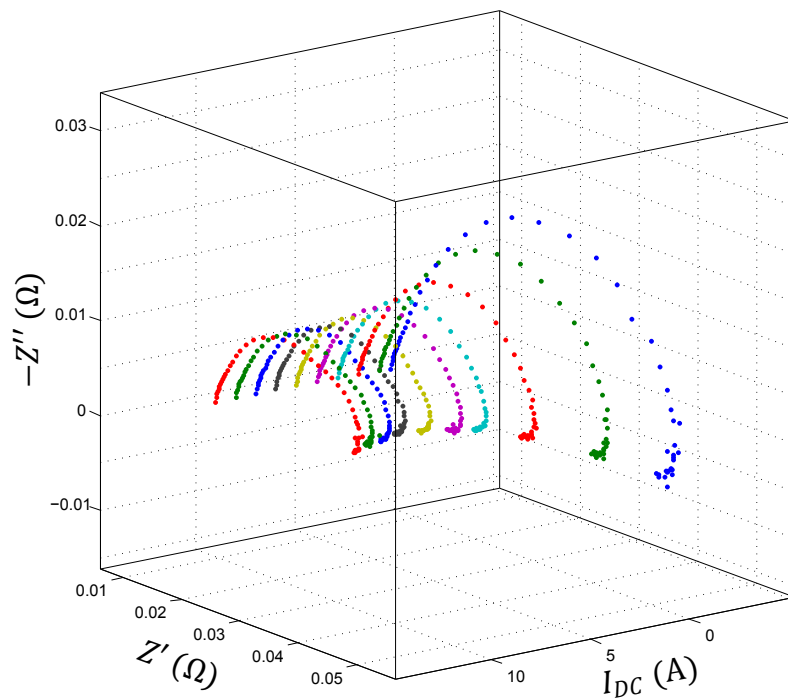
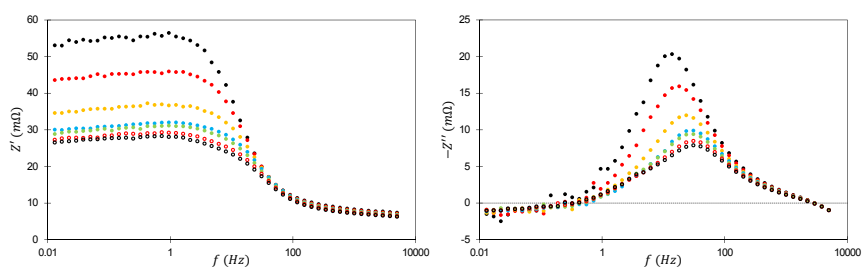
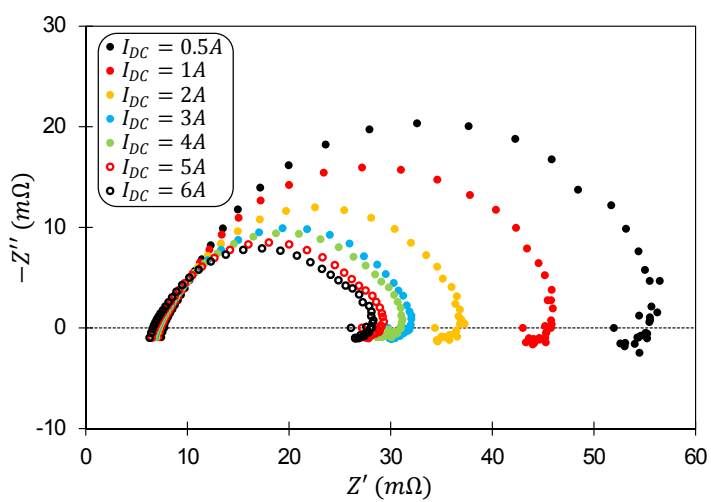


Figura 13.1: Evolución del espectro EIS con I_{DC}



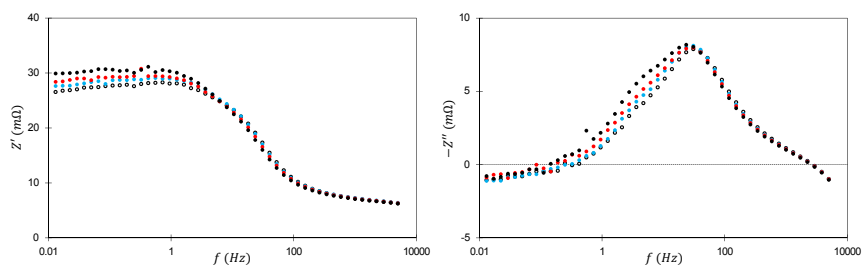
(a) Diagrama de la componente real

(b) Diagrama de la componente imaginaria

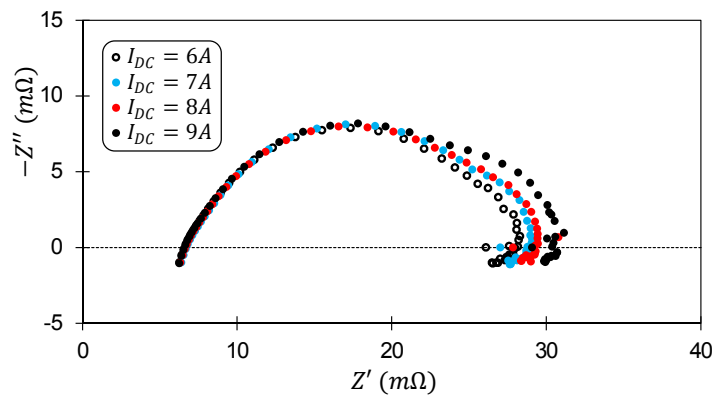


(c) Diagrama de Nyquist

Figura 13.2: Espectros EIS experimentales para I_{DC} en el rango 0.5 A-6 A



(a) Diagrama de la componente real (b) Diagrama de la componente imaginaria



(c) Diagrama de Nyquist

Figura 13.3: Espectros EIS experimentales para I_{DC} en el rango 6 A-9 A

En primer lugar, la figura 13.4 muestra el detalle del diagrama de Nyquist, correspondiente al corte del espectro con el eje real a altas frecuencias. Se puede observar como para corrientes de operación entre 0.5 A y 6 A, el corte de altas frecuencias se desplaza hacia la izquierda al aumentar I_{DC} . Por el contrario, el corte de altas frecuencias se mantiene aproximadamente constante con I_{DC} , para corrientes de operación entre 6 A y 9 A.

Una práctica habitual en la comparación de espectros EIS es trabajar con los espectros normalizados. Dicha normalización consiste en restar la resistencia no compensada a la parte real de todos los puntos del espectro EIS. Geométricamente, esta normalización corresponde con una traslación horizontal en el diagrama de Nyquist; y con una traslación vertical en el diagrama de la componente real. De esta manera, el corte del espectro normalizado con el eje real a altas frecuencias se produce en el origen del diagrama de Nyquist. Trabajar con espectros normalizados permite eliminar los efectos de la resistencia no compensada de la comparación de espectros EIS [2]. Las figuras 13.5 y 13.6 muestran los espectros EIS normalizados, para I_{DC} en los rangos 0.5 A-6 A, y 6 A-9 A, respectivamente.

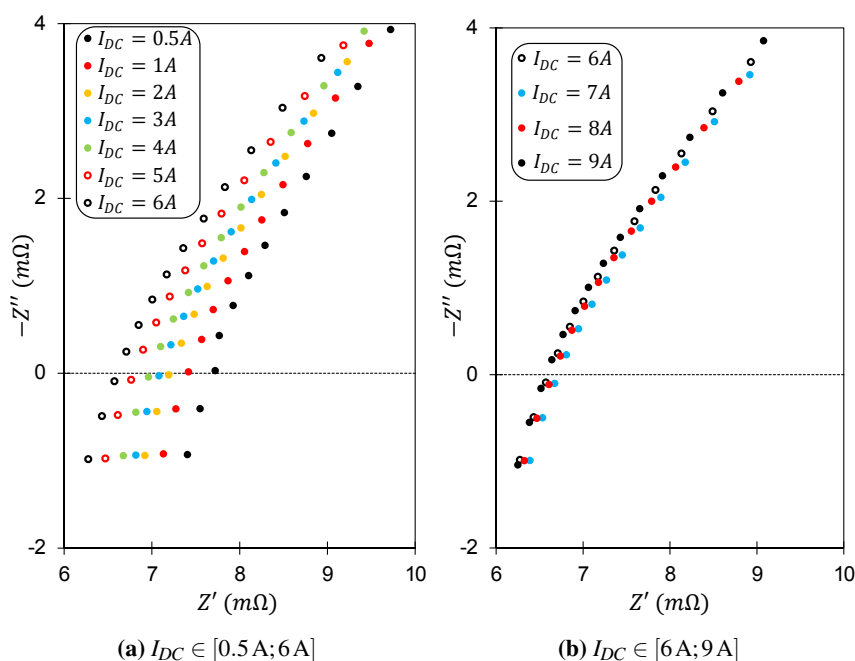
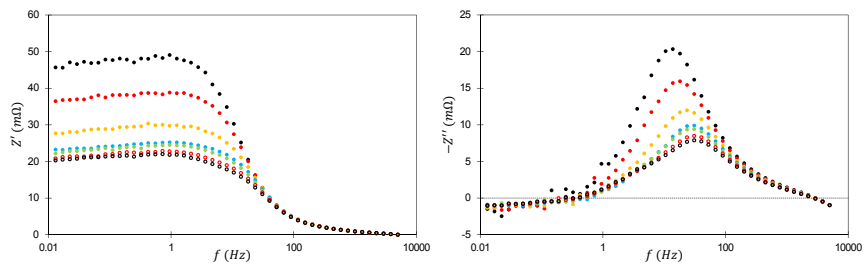
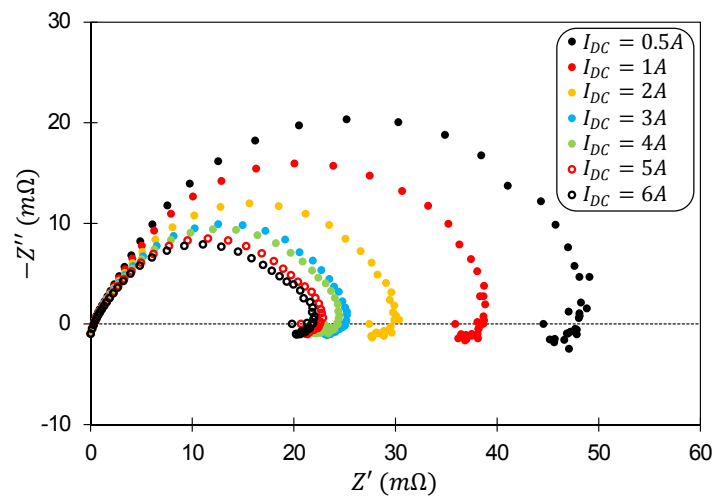


Figura 13.4: Efecto de I_{DC} sobre el corte del espectro con el eje real, a altas frecuencias



(a) Diagrama de la componente real

(b) Diagrama de la componente imaginaria



(c) Diagrama de Nyquist

Figura 13.5: Espectros EIS normalizados para I_{DC} en el rango 0.5 A-6 A

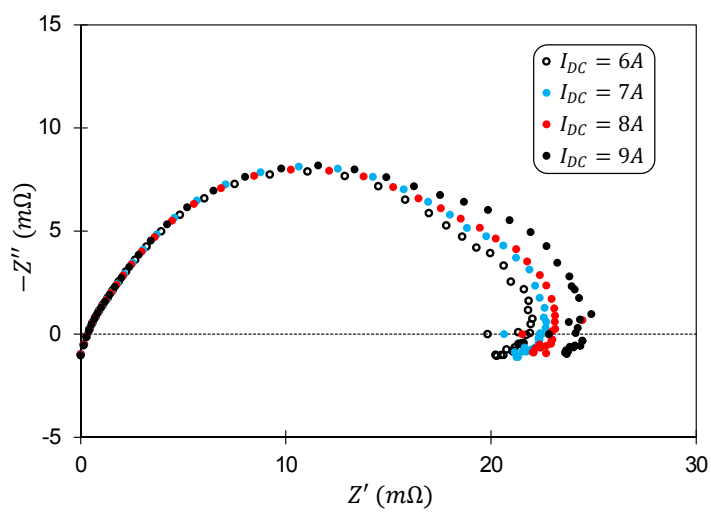
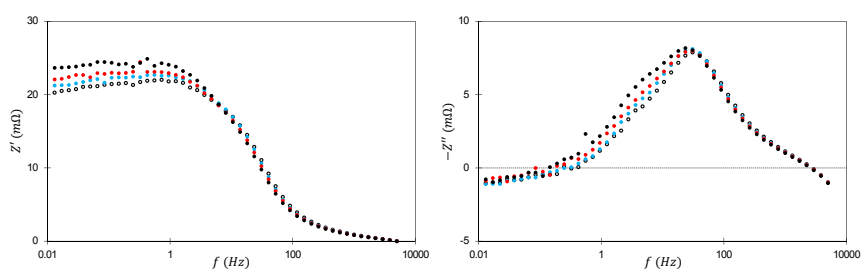


Figura 13.6: Espectros EIS normalizados para I_{DC} en el rango 6 A-9 A

En segundo lugar, en la figura 13.5 se puede observar como para I_{DC} entre 0.5 A y 6 A, un aumento de la corriente de operación se traduce en una contracción del semicírculo capacitivo de frecuencias medias-altas. En dicho rango de I_{DC} , un aumento de I_{DC} provoca una disminución tanto de la anchura (i.e. parte real máxima), como de la altura (i.e. parte imaginaria máxima), del semicírculo capacitivo de frecuencias medias-altas. Además, un aumento de I_{DC} , para I_{DC} entre 0.5 A y 6 A, causa un desplazamiento del pico asociado al semicírculo capacitivo de frecuencias medias-altas hacia frecuencias mayores. En la figura 13.6 se puede observar como para I_{DC} entre 6 A y 9 A, el semicírculo capacitivo de frecuencias medias-altas no se ve afectado significativamente por I_{DC} .

En tercer lugar, en la figura 13.5 se puede observar como inicialmente el semicírculo capacitivo de frecuencias medias-bajas está enmascarado por el semicírculo capacitivo de frecuencias medias-altas. Al ir contrayéndose el semicírculo capacitivo de frecuencias medias-altas con los aumentos de la corriente de operación, el semicírculo capacitivo de frecuencias medias-bajas va apareciendo progresivamente. Dicho semicírculo se expande con la corriente de operación tanto para corrientes de polarización bajas (figura 13.5) como altas (figura 13.6). La anchura y la altura del semicírculo capacitivo de frecuencias medias-bajas aumentan con I_{DC} .

En cuarto lugar, en la figura 13.5 se puede observar como para I_{DC} entre 0.5 A y 6 A, un aumento de la corriente de operación se traduce en una contracción del semicírculo inductivo de bajas frecuencias. En este rango de corrientes de polarización, un aumento de I_{DC} se traduce en una disminución tanto de la anchura, como de la altura, del semicírculo inductivo de bajas frecuencias. Al contrario, en la figura 13.6 se puede observar como para I_{DC} entre 6 A y 9 A, la corriente de polarización no tiene un efecto significativo sobre el semicírculo inductivo de bajas frecuencias.

En quinto lugar, la figura 13.7 muestra el detalle de la recta de altas frecuencias, en el diagrama de Nyquist normalizado. Se puede observar como para corrientes de operación entre 0.5 A y 6 A, el ángulo formado por la recta de altas frecuencias con el eje real disminuye con I_{DC} : la recta de altas frecuencias se acerca a la bisectriz del primer cuadrante. Por el contrario, la corriente de operación no tiene un efecto significativo sobre la recta de altas frecuencias, para corrientes de operación entre 6 A y 9 A.

Finalmente, la figura 13.8 muestra la evolución de la resistencia de polarización con la corriente de operación. Se puede observar como la resistencia de polarización disminuye con I_{DC} , para corrientes de operación bajas; y aumenta con I_{DC} , para corrientes de operación altas. Esto se debe a que para corrientes de operación bajas, la contracción del semicírculo capacitivo de frecuencias medias-altas domina sobre la expansión del semicírculo capacitivo de frecuencias medias-bajas. Por el contrario, para corrientes de operación altas, el semicírculo capacitivo de frecuencias medias-altas no se ve afectado por I_{DC} . Consecuentemente, la expansión del semicírculo capacitivo de frecuencias medias-bajas domina para corrientes de operación altas.

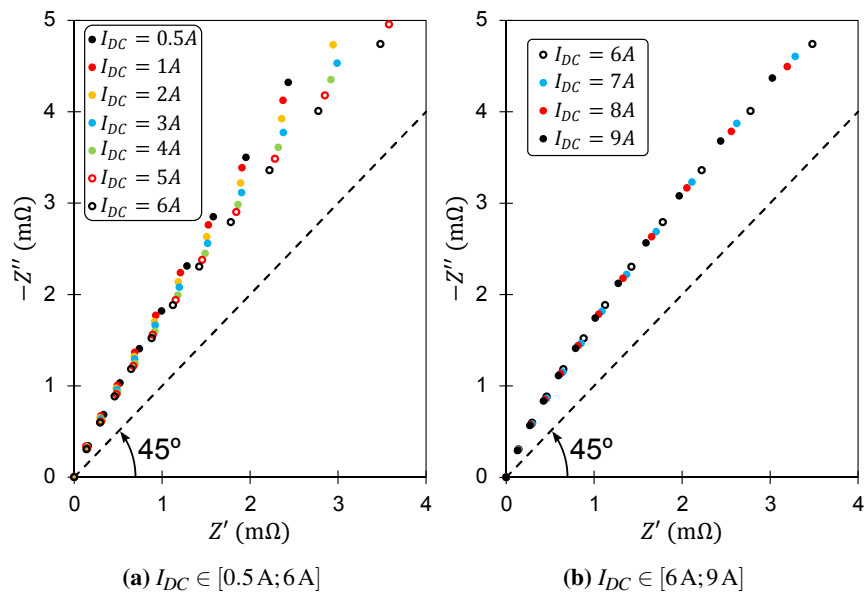
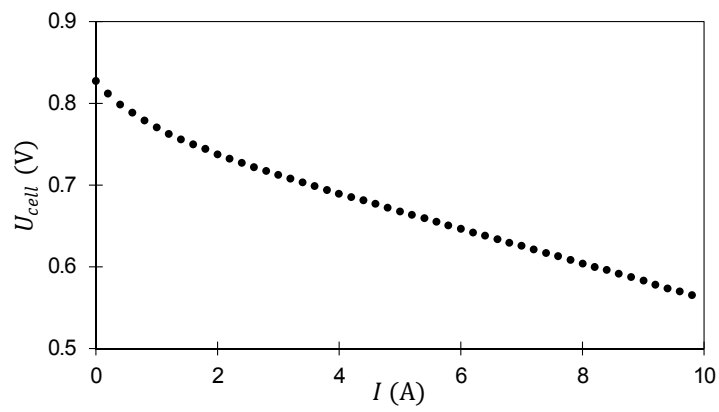
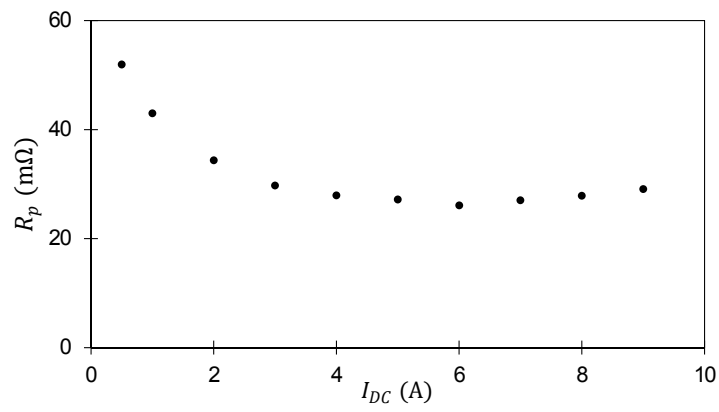


Figura 13.7: Efecto de I_{DC} sobre la recta de altas frecuencias



(a) Curva de polarización



(b) Resistencia de polarización

Figura 13.8: Efecto de I_{DC} sobre la resistencia de polarización

13.4 Modelos auxiliares

Como se recoge en el apartado 12.8, se requieren 2 constantes para poder calcular el conjunto refinado de parámetros del circuito a partir del conjunto de parámetros brutos del circuito: la constante dieléctrica del Nafion[®] (ϵ_{Naf}) y el coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida ($D_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O(l)}}$). Por este motivo, antes de poder calcular los coeficientes refinados, se debe construir un modelo para estas 2 constantes.

13.4.1 Constante dieléctrica del Nafion[®]

La constante dieléctrica de un material, también denominada permitividad relativa del material, se define como la relación entre la permitividad eléctrica absoluta de dicho material y la permitividad eléctrica del vacío. Esta propiedad del material corresponde con el factor por el que disminuye el campo eléctrico entre dos cargas puntuales en dicho material, en comparación con el vacío. Asimismo, la constante dieléctrica corresponde con la relación entre la capacitancia de un condensador que emplea el material en cuestión como dieléctrico, y la capacitancia de un condensador de las mismas dimensiones que emplea vacío como dieléctrico. La constante dieléctrica corresponde con un número adimensional. Se distingue la constante dieléctrica estática de la constante dieléctrica dinámica: la primera se refiere a campos eléctricos constantes, mientras que la segunda se refiere a campos eléctricos tiempo-variantes. En la expresión empleada en este trabajo para determinar el espesor de la doble capa a partir de la capacitancia de la doble capa, recogida en el apartado 12.8, la constante dieléctrica que aparece corresponde con la constante dieléctrica estática: a pesar de que la señal empleada para medir el espectro EIS, y por lo tanto la capacitancia de doble capa, sea una señal variable en el tiempo; la analogía según la que la doble capa se comporta como un condensador supone un campo eléctrico constante [3]. Se deduce que la constante de interés en este trabajo es la constante dieléctrica estática del Nafion[®].

La permitividad eléctrica relativa del Nafion[®] depende fuertemente de la temperatura y del contenido en humedad del polímero, y en menor medida de la presión [4]. En el rango de presiones considerado en el presente trabajo, la variación de ϵ_{Naf} con la presión es inferior al 3 % [5]. Por este motivo, se decidió considerar que ϵ_{Naf} no es función de la presión, en el contexto de la presente Tesis. En consecuencia, el modelo auxiliar de ϵ_{Naf} elaborado en el presente apartado, considera dos inputs: la temperatura (T) y el contenido en humedad (λ). Como se introdujo en el apartado 1.7.2.2, la doble capa catódica se forma en la capa activa correspondiente. Se deduce que la variable de interés es el contenido en humedad del Nafion[®] de la capa activa catódica. En este trabajo, se consideró que el contenido en humedad de la capa activa catódica es igual al contenido en humedad de la membrana PEM que, como se explicó en el apartado 12.7, viene dado por el parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$. Por lo tanto, las dos variables de entrada del modelo auxiliar de ϵ_{Naf} son T y $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$.

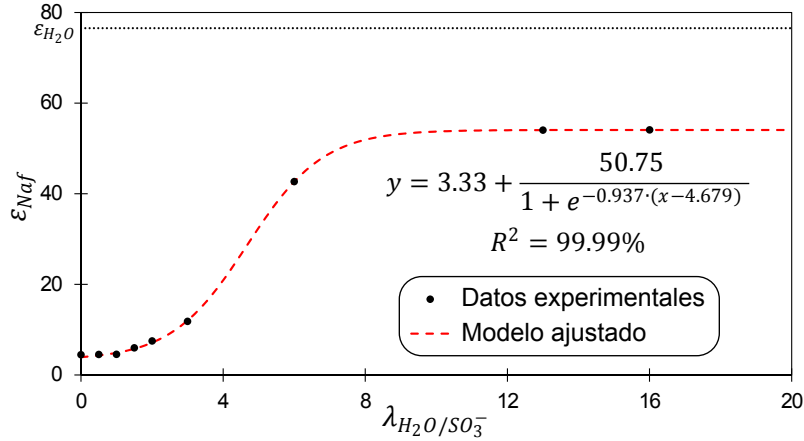


Figura 13.9: Constante dieléctrica del Nafion® a 30 °C, en función de su contenido en humedad

La figura 13.9 muestra la evolución de la constante dieléctrica del Nafion® a 30 °C con el contenido en humedad. Los datos provienen del estudio de Paddison y sus colaboradores [5]. Sobre la misma figura, se ha marcado la constante dieléctrica del agua líquida, ϵ_{H_2O} , a la misma temperatura (i.e. 30 °C), extraída del trabajo de Malmberg y Maryott [6]. Se observa como la evolución de $\epsilon_{Naf}(30\text{ °C})$ corresponde con una sigmoide. Para contenidos en humedad bajos, $\epsilon_{Naf}(30\text{ °C})$ es aproximadamente constante con λ , e igual a la constante dieléctrica del Nafion® seco a 30 °C. Para contenidos en humedad intermedios, $\epsilon_{Naf}(30\text{ °C})$ aumenta con el contenido en humedad, observándose un punto de inflexión en la curva para $\lambda \approx 5$. Finalmente, para contenidos en humedad altos, $\epsilon_{Naf}(30\text{ °C})$ presenta un comportamiento asintótico. Esta evolución con el contenido en humedad da lugar a la forma en S, tan característica de las sigmoides. Además, se observa que incluso para contenidos en humedad altos, $\epsilon_{Naf}(30\text{ °C})$ se encuentra significativamente por debajo de $\epsilon_{H_2O}(30\text{ °C})$. Esto se debe a que, como se expuso en el apartado 1.7.2.3, el agua forma microcanales y clusters en el Nafion®: los grupos SO_3^- del polímero causan un apantallamiento dieléctrico, lo que se traduce en una constante dieléctrica menor a la del agua líquida [7].

El modelo logístico es capaz de modelar correctamente funciones sigmoides [8]. Por este motivo, en este trabajo, se propuso el siguiente modelo logístico modificado para modelar el efecto de λ_{H_2O/SO_3^-} sobre la constante $\epsilon_{Naf}(30\text{ °C})$:

$$\epsilon_{Naf}(\lambda_{H_2O/SO_3^-}) = \mathcal{A}_\epsilon + \frac{\mathcal{B}_\epsilon}{1 + e^{-\kappa_\epsilon \cdot (\lambda_{H_2O/SO_3^-} - \lambda_0)}} \quad (13.1)$$

Donde:

Tabla 13.2: Parámetros ajustados del modelo del efecto de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ sobre la constante dieléctrica del Nafion[®] a 30 °C

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
ϵ_{Naf}^0		3.96	± 0.20
$\epsilon_{\text{Naf}}^\infty$		54.08	± 0.33
κ_ϵ		0.937	± 0.016
λ_0		4.679	± 0.027

$$\mathcal{A}_\epsilon = \left(1 + e^{-\kappa_\epsilon \cdot \lambda_0}\right) \cdot \epsilon_{\text{Naf}}^0 - e^{-\kappa_\epsilon \cdot \lambda_0} \cdot \epsilon_{\text{Naf}}^\infty \quad (13.2)$$

$$\mathcal{B}_\epsilon = \left(1 + e^{-\kappa_\epsilon \cdot \lambda_0}\right) \cdot \left(\epsilon_{\text{Naf}}^\infty - \epsilon_{\text{Naf}}^0\right) \quad (13.3)$$

El modelo propuesto tiene 4 parámetros de ajuste: ϵ_{Naf}^0 , $\epsilon_{\text{Naf}}^\infty$, κ_ϵ y λ_0 . Por un lado, se puede comprobar que el modelo anterior cumple que:

$$\epsilon_{\text{Naf}}(\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-} = 0) = \epsilon_{\text{Naf}}^0 \quad (13.4)$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \epsilon_{\text{Naf}}(\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}) = \epsilon_{\text{Naf}}^\infty \quad (13.5)$$

Se deduce que ϵ_{Naf}^0 corresponde con la constante dieléctrica del Nafion[®] seco ($\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-} = 0$) a 30 °C; mientras que $\epsilon_{\text{Naf}}^\infty$ corresponde con el valor asintótico (para altos contenidos de humedad) de la constante dieléctrica del Nafion[®] a 30 °C. Por otra parte, κ_ϵ cuantifica la magnitud del efecto de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ sobre $\epsilon_{\text{Naf}}(30^\circ\text{C})$: cuanto mayor es κ_ϵ más “vertical” es el tramo creciente de la curva sigmoide. Finalmente, el parámetro λ_0 es un parámetro de posición horizontal: corresponde con el valor de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ en el que se produce el punto de inflexión de la curva sigmoide.

La figura 13.9 muestra el ajuste obtenido al ajustar los datos experimentales mediante el modelo logístico propuesto (ecuación 13.1), y la tabla 13.2 recoge los valores de los parámetros del modelo ajustado. Como se puede apreciar en la figura 13.9, el modelo empírico propuesto es capaz de reproducir perfectamente la evolución experimental de la constante dieléctrica del Nafion[®] a 30 °C, con el contenido en humedad. Esta observación es corroborada por el valor del coeficiente de determinación del modelo ajustado: 99.99 %.

El modelo empírico propuesto anteriormente es capaz de modelar el efecto del contenido en humedad sobre la constante dieléctrica del Nafion[®], pero no da información alguna sobre el efecto de la temperatura. No se dispone de datos experimentales sobre el efecto de la temperatura sobre ϵ_{Naf} . Sin embargo, sí que se sabe que el efecto de la temperatura

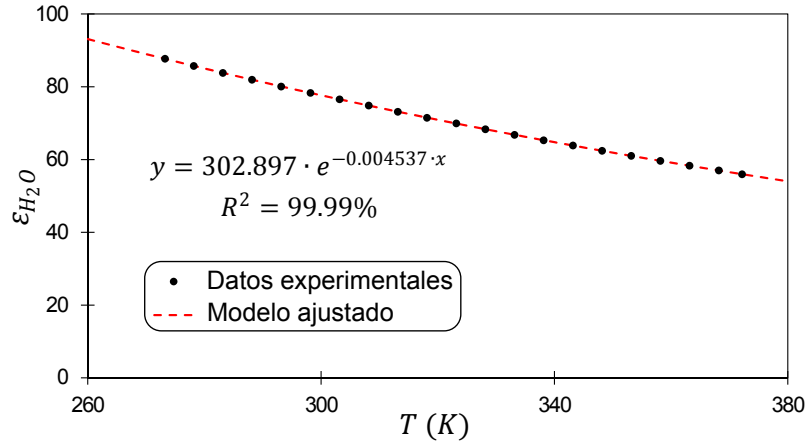


Figura 13.10: Constante dieléctrica del agua líquida, en función de la temperatura

sobre la constante dieléctrica del Nafion[®] es el mismo que el efecto de la temperatura sobre la constante dieléctrica del agua líquida [9]. La figura 13.10, elaborada con los datos del trabajo de Malmberg y Maryott [6], muestra la evolución de la constante dieléctrica del agua líquida con la temperatura desde 0 °C hasta 100 °C. Se observa como la constante dieléctrica del agua líquida disminuye al aumentar la temperatura.

La constante dieléctrica del agua líquida sigue una ley exponencial con la temperatura [10]:

$$\epsilon_{H_2O}(T) = \epsilon_{H_2O}^0 \cdot e^{-\kappa_{\epsilon_{H_2O}} \cdot T} \quad (13.6)$$

Donde $\epsilon_{H_2O}^0$ corresponde con la constante dieléctrica del agua líquida a 0 K; y $\kappa_{\epsilon_{H_2O}}$ denota el parámetro que cuantifica el efecto de la temperatura sobre la constante dieléctrica del agua líquida. La figura 13.10 muestra el ajuste obtenido al ajustar la ecuación 13.6 a los datos experimentales; y la tabla 13.3 da los valores ajustados de los 2 parámetros del modelo exponencial. Se puede observar como el modelo empírico propuesto es capaz de reproducir perfectamente ($R^2 = 99.99\%$) la evolución experimental de la constante dieléctrica del agua líquida con la temperatura.

Tabla 13.3: Parámetros ajustados del modelo del efecto de T sobre la constante dieléctrica del agua líquida

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\epsilon_{H_2O}^0$		302.897	± 0.085
$\kappa_{\epsilon_{H_2O}}$	K^{-1}	0.004 537	± 0.000089

Al adaptar la expresión 13.6 a la constante dieléctrica del Nafion[®], y referirla a la constante a 30 °C (303.15 K), se obtiene la expresión siguiente:

$$\epsilon_{\text{Naf}}(T) = \epsilon_{\text{Naf}}(30^\circ\text{C}) \cdot e^{-\kappa_{\epsilon_{\text{Naf}}}(T-303.15)} \quad (13.7)$$

Puesto que el efecto de la temperatura sobre la constante dieléctrica del Nafion[®] es el mismo que el efecto de la temperatura sobre la constante dieléctrica del agua líquida, se puede considerar que:

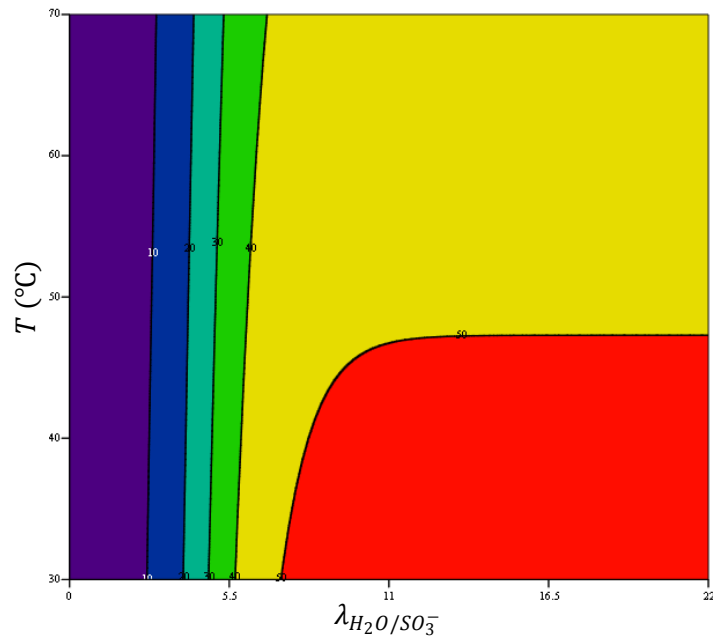
$$\kappa_{\epsilon_{\text{Naf}}} \approx \kappa_{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.004537 \text{ K}^{-1} \quad (13.8)$$

Al introducir la expresión 13.1 en la ecuación 13.7, y sustituir los parámetros por sus valores ajustados, recogidos en la tabla 13.2, se obtiene el siguiente modelo para ϵ_{Naf} :

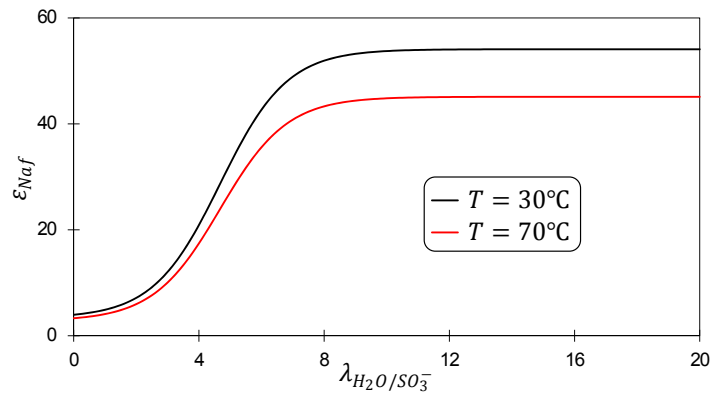
$$\epsilon_{\text{Naf}}(\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}, T) = \left[3.33 + \frac{50.75}{1 + e^{-0.937 \cdot (\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^- - 4.679)}} \right] \cdot e^{-0.004537 \cdot (T-303.15)} \quad (13.9)$$

La figura 13.11 muestra los resultados simulados con el modelo anterior. Por una parte, se puede observar que para una temperatura dada, la evolución de ϵ_{Naf} con $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ es sigmoide. Por otra parte, se observa que para un contenido en humedad dado, ϵ_{Naf} disminuye con la temperatura. Además, el efecto de la temperatura es de mayor magnitud cuanto mayor es el contenido en humedad (i.e. efecto multiplicativo). Estas tendencias son consistentes con los datos experimentales. Se deduce que el modelo empírico propuesto es capaz de simular correctamente el efecto del contenido de humedad y la temperatura sobre la constante dieléctrica del Nafion[®].

Por tratarse de un modelo de regresión, el modelo empírico propuesto sólo es válido en el rango de cada una de las variables independientes en el que se dispone de datos experimentales. Por lo tanto, el modelo 13.9 sólo es válido para $\lambda \in [0; 16]$ y $T \in [0^\circ\text{C}; 100^\circ\text{C}]$. Por un lado, la temperatura de operación de la monocelda se encuentra en el rango mencionado con certeza, puesto que el intervalo de validez contiene al rango de posibles temperaturas de operación de la pila de combustible comercial estudiada en la presente Tesis. Por otro lado, se comprobó que $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ pertenecía al intervalo mencionado anteriormente, en todos los ensayos realizados en este trabajo. Por este motivo se deduce que en esta Tesis se ha trabajado en todo momento en el interior de la zona de validez del modelo 13.9.



(a) Gráfico de contornos



(b) Gráfico ϵ_{Naf} frente a λ_{H_2O/SO_3^-}

Figura 13.11: Modelo de la constante dieléctrica del Nafion®

13.4.2 Coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida

La segunda constante de interés corresponde con el coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida. Dicho coeficiente depende significativamente de la temperatura; pero no de la presión, en el rango de presiones en el que se trabaja en el presente estudio [11]. Por este motivo, en el contexto del presente estudio se decidió considerar que $D_{O_2/H_2O(l)}$ no es función de la presión. Por lo tanto, el modelo auxiliar de $D_{O_2/H_2O(l)}$ elaborado en el presente apartado considera una única variable independiente: la temperatura, T .

La figura 13.12 muestra la evolución con la temperatura del coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida. Los datos se han extraído del artículo de Han y de Bartels [12]. Se observa como el coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida aumenta exponencialmente al aumentar la temperatura. Este tipo de evolución con la temperatura es típica de los coeficientes de difusión de gases en agua líquida [13]. En general, se suele suponer un comportamiento de Arrhenius para modelar el efecto de la temperatura sobre los coeficientes de difusión de gases en agua líquida [14]. Sin embargo, Han y Bartels propusieron un modelo de Arrhenius modificado para modelar el efecto de la temperatura sobre el coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida [12]. Dicho modelo incorpora un tercer término cuadrático a la ecuación de Arrhenius. Han y Bartels comprobaron que el modelo de Arrhenius modificado era capaz de modelar mejor el efecto de la temperatura sobre el coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida, que el modelo de Arrhenius tradicional.

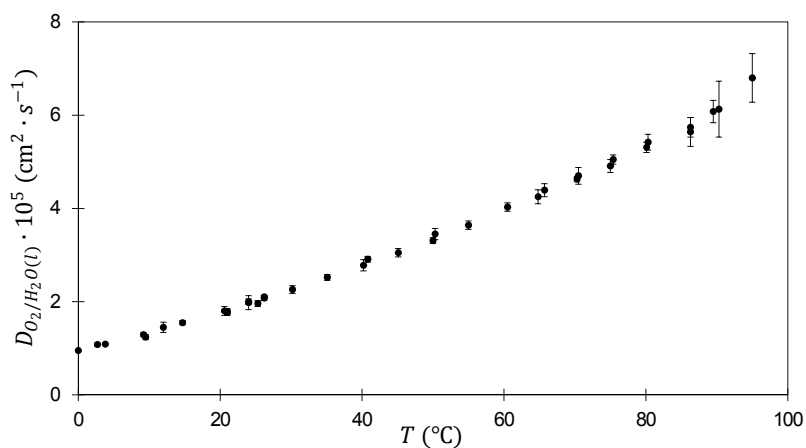


Figura 13.12: Coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida, en función de la temperatura

Tabla 13.4: Parámetros ajustados del modelo del efecto de T sobre el coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
α_D	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	8.322×10^{-5}	$\pm 0.011 \times 10^{-5}$
β_D	K	1316	± 31
γ_D	K^2	-5.20×10^5	$\pm 0.44 \times 10^5$

Por el motivo enunciado anteriormente, en este trabajo se decidió emplear el modelo de Arrhenius modificado para modelar el efecto de T sobre $D_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O(l)}}$:

$$D_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O(l)}} = \alpha_D \cdot e^{\beta_D/T} \cdot e^{\gamma_D/T^2} \quad (13.10)$$

Dicho modelo tiene 3 parámetros de ajuste: α_D , β_D y γ_D . Al tomar logaritmos neperianos de ambos miembros de la ecuación 13.10, y aplicar las propiedades del logaritmo, se obtiene la expresión siguiente:

$$\ln(D_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O(l)}}) = \ln(\alpha_D) + \frac{\beta_D}{T} + \frac{\gamma_D}{T^2} \quad (13.11)$$

De la expresión anterior se deduce que el modelo de Arrhenius modificado corresponde con un modelo cuadrático en el diagrama de Arrhenius. La figura 13.13 muestra los datos experimentales de la figura 13.12, en el diagrama de Arrhenius. Dichos puntos experimentales en el diagrama de Arrhenius se ajustaron a un modelo cuadrático. La tabla 13.4 recoge los parámetros obtenidos del ajuste. En la figura 13.13 se muestra el modelo ajustado en el diagrama de Arrhenius, mientras que en la figura 13.14 se muestra el modelo ajustado en el plano T - D . En ambas figuras se puede observar como el modelo ajustado es capaz de reproducir satisfactoriamente ($R^2 = 99.99\%$) el comportamiento experimental de $D_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O(l)}}$ con T . Por este motivo, en este trabajo se empleó el siguiente modelo empírico para modelar el efecto de T sobre $D_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O(l)}}$:

$$D_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O(l)}}(T) = 8.322 \times 10^{-5} \cdot e^{1316/T} \cdot e^{-5.20 \times 10^5/T^2} \quad (13.12)$$

Al igual que se comentó en el apartado 13.4.1 para el modelo auxiliar de ε_{Naf} , por tratarse de un modelo de regresión, el modelo 13.12 sólo es válido en el rango de temperaturas en el que se dispone de datos experimentales. Se deduce que la ecuación 13.12 sólo es válida para $T \in [0^\circ\text{C}; 95^\circ\text{C}]$. Dicho intervalo de validez contiene al intervalo de posibles temperaturas de operación de la pila de combustible comercial estudiada en este trabajo. Se deduce que en el marco de la presente Tesis, se ha trabajado en todo momento en el interior de la zona de validez del modelo 13.12.

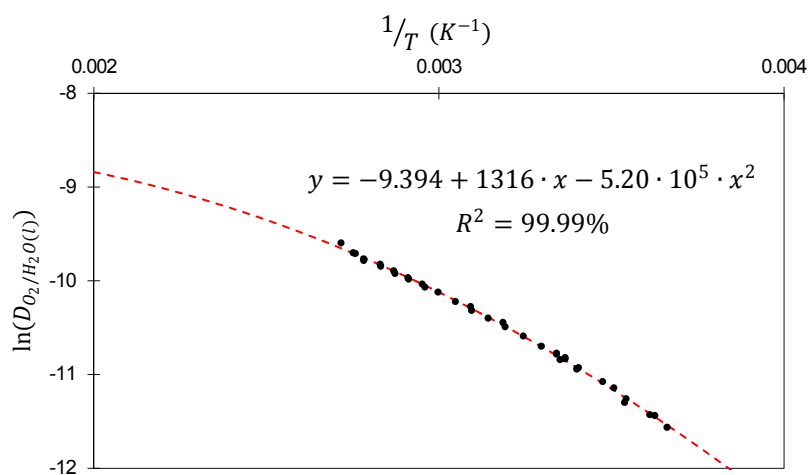


Figura 13.13: Diagrama de Arrhenius del coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida

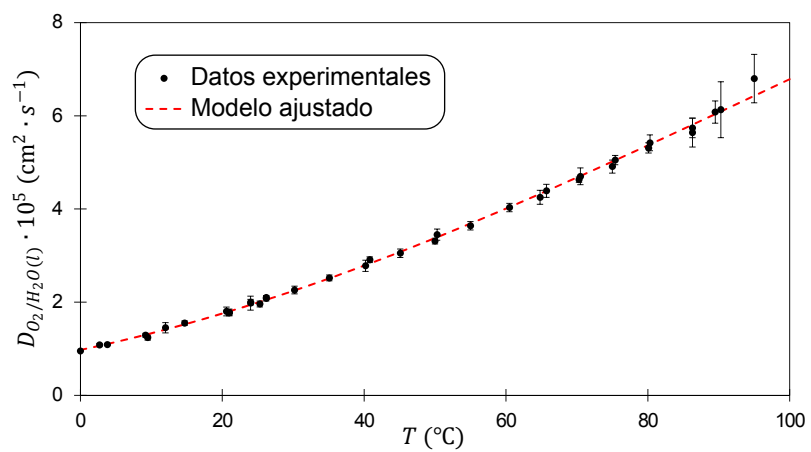


Figura 13.14: Modelo del coeficiente de difusión del oxígeno en el agua líquida

13.5 Análisis de los resultados experimentales

13.5.1 Parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$

La figura 13.15 muestra la evolución del parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ con la corriente de operación. Se puede observar como inicialmente el parámetro efectivo de contenido en agua de la membrana PEM aumenta con I_{DC} , para después tender asintóticamente a un valor de saturación. El aumento de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ con la corriente de operación se debe a la producción de agua en el compartimento catódico como resultado de la semireacción de reducción del oxígeno: una mayor corriente de operación, se traduce en una mayor producción de agua en el compartimento catódico. Y una mayor producción de agua provoca que el contenido en agua de la membrana PEM aumente. Sin embargo, este efecto no puede darse indefinidamente, puesto que a partir de un determinado contenido en agua la membrana se satura y no acepta más agua. Esto explica porque $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ aumenta inicialmente con I_{DC} , para posteriormente estabilizarse en un valor de saturación.

Como se vio en el apartado 12.7, un aumento del contenido en agua de la membrana PEM se traduce en una disminución de su resistividad, y por lo tanto, de su resistencia. En consecuencia, la evolución observada de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ con I_{DC} es consistente con la evolución del parámetro R_{int} con I_{DC} , analizada en el apartado 13.3: inicialmente, R_{int} disminuye al aumentar la corriente de operación (i.e. desplazamiento del espectro EIS hacia la izquierda); hasta alcanzar un valor de I_{DC} a partir del cual I_{DC} no afecta significativamente a R_{int} , puesto que se ha alcanzado la saturación de la membrana.

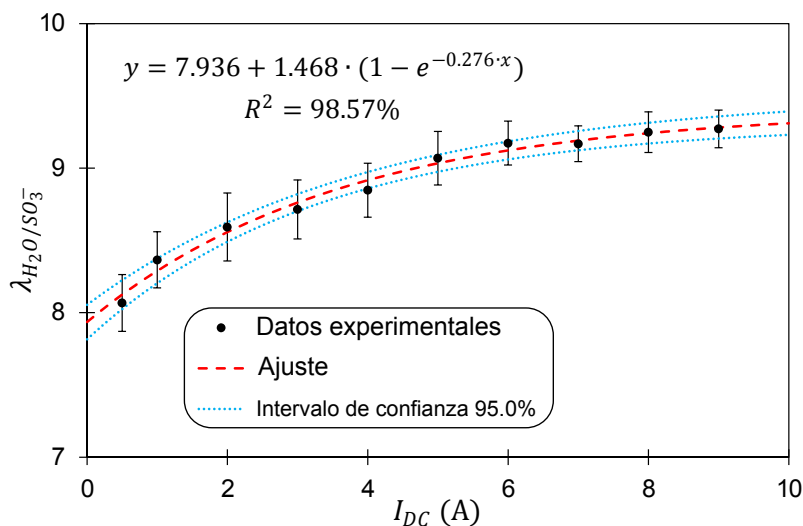


Figura 13.15: Efecto de la corriente de operación sobre el parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$

Tabla 13.5: Parámetros ajustados del modelo del efecto de I_{DC} sobre el parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$		7.936	± 0.057
$\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$		9.404	± 0.084
κ_λ	A^{-1}	0.276	± 0.040

El tipo de evolución identificada en la figura 13.15 se puede modelar mediante un modelo exponencial. Por este motivo, en este trabajo se propuso el siguiente modelo empírico para modelar el efecto de I_{DC} sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$:

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}(I_{DC}) = \lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0 + \left[\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty - \lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0 \right] \cdot (1 - e^{-\kappa_\lambda \cdot I_{DC}}) \quad (13.13)$$

El modelo propuesto tiene 3 parámetros de ajuste: $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$, $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$ y κ_λ . Por una parte, $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ corresponde con el parámetro efectivo de contenido en agua de la membrana a corriente de operación nula (i.e. $I_{DC} = 0 \text{ A}$). Por otra parte, $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$ corresponde con el parámetro efectivo de saturación de la membrana (i.e. valor hacia el que tiende asintóticamente $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$). Y finalmente, κ_λ es el parámetro que cuantifica la magnitud del efecto de I_{DC} sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$: cuanto mayor es κ_λ , más “vertical” es la subida de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ con I_{DC} (i.e. efecto de mayor magnitud).

Se ajustaron los datos experimentales al modelo empírico 13.13. El modelo ajustado se muestra en la figura 13.15, y los parámetros del modelo ajustado se recogen en la tabla 13.5. Se observa como el modelo propuesto es capaz de reproducir el comportamiento experimental de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ con I_{DC} , el coeficiente de determinación siendo del 98.57 %. Se deduce que el modelo propuesto es válido para modelar el efecto de I_{DC} sobre el parámetro efectivo de contenido en agua de la membrana.

13.5.2 Parámetro L_{cables}

La figura 13.16 muestra la evolución del parámetro L_{cables} con la corriente de operación. Se puede observar como I_{DC} no tiene un efecto significativo sobre el parámetro L_{cables} . Como se explicó en el apartado 12.4.1, el parámetro L_{cables} está asociado con los cables de medida, y no con la pila de combustible en sí misma. Por lo tanto, es lógico que la corriente de operación no afecte significativamente a L_{cables} .

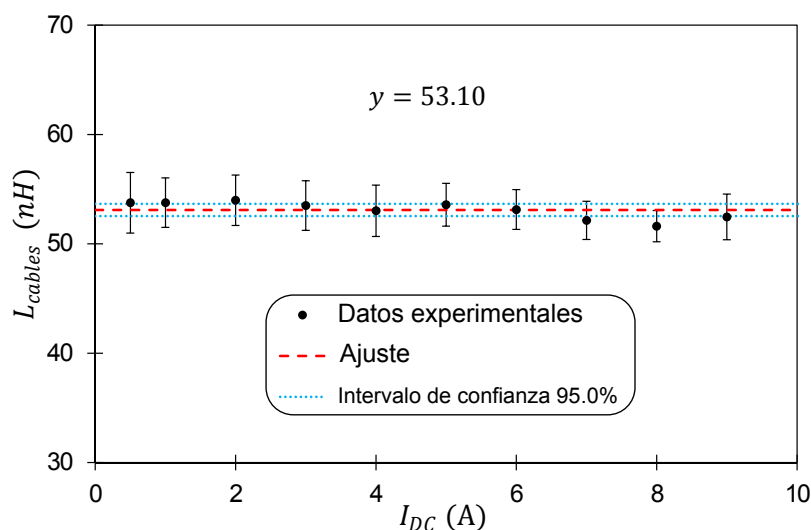


Figura 13.16: Efecto de la corriente de operación sobre el parámetro L_{cables}

Puesto que I_{DC} no tiene un efecto significativo sobre L_{cables} , en este trabajo se consideró un modelo constante para reproducir el efecto de I_{DC} sobre L_{cables} . Dicho modelo se puede ver en la figura 13.16. En este caso:

$$L_{cables} = (53.10 \pm 0.56) \text{ nH} (95.0 \%)$$

13.5.3 Parámetro R_{dr}

La figura 13.17 muestra la evolución del parámetro R_{dr} con la corriente de operación. En dicha figura se observa que inicialmente, R_{dr} disminuye al aumentar I_{DC} , para tender posteriormente de forma asintótica a un valor de saturación. Esta evolución es similar a la evolución de la resistencia de la membrana PEM con I_{DC} , descrita en el apartado 13.5.1. La evolución observada en el parámetro R_{dr} tiene una explicación similar a la de la evolución de R_{int} : al aumentar la corriente de operación, aumenta la producción de agua en el cátodo. Esto se traduce en un aumento del contenido en humedad del Nafion[®] de la capa activa catódica, lo que lleva a una disminución de la resistencia distribuida, R_{dr} . Al igual que ocurre con la membrana PEM, a partir de una determinada I_{DC} , el Nafion[®] de la capa activa catódica se satura y no absorbe más agua. Este fenómeno de saturación es el responsable de que R_{dr} tenga un comportamiento asintótico para corrientes de operación elevadas.

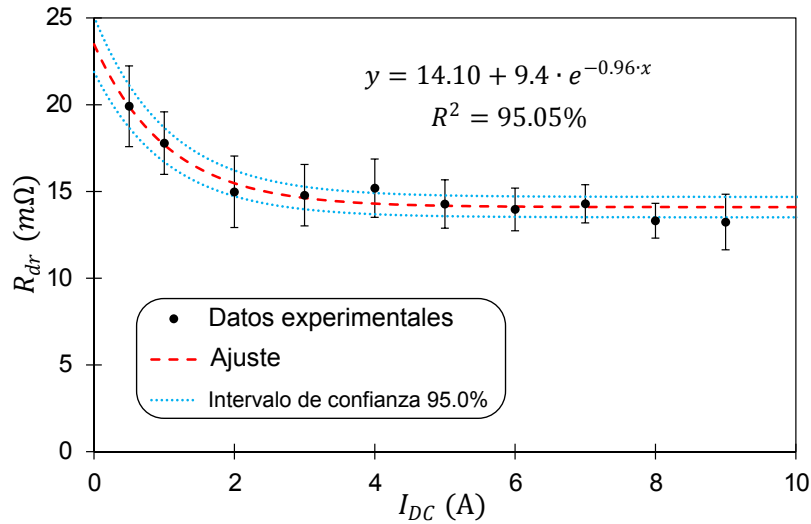


Figura 13.17: Efecto de la corriente de operación sobre el parámetro R_{dr}

El tipo de evolución identificada en la figura 13.17 se puede modelar mediante un modelo exponencial. Por este motivo, en este trabajo se propuso el siguiente modelo empírico para modelar el efecto de I_{DC} sobre R_{dr} :

$$R_{dr}(I_{DC}) = R_{dr}^{\infty} + [R_{dr}^0 - R_{dr}^{\infty}] \cdot e^{-\kappa_{R_{dr}} \cdot I_{DC}} \quad (13.14)$$

El modelo propuesto tiene 3 parámetros de ajuste: R_{dr}^0 , R_{dr}^{∞} y $\kappa_{R_{dr}}$. Por una parte, R_{dr}^0 corresponde con el valor del parámetro R_{dr} a corriente de operación nula (i.e. $I_{DC} = 0$ A). Por otra parte, R_{dr}^{∞} corresponde con el valor hacia el que tiende asintóticamente R_{dr} . Y finalmente, $\kappa_{R_{dr}}$ es el parámetro que cuantifica la magnitud del efecto de I_{DC} sobre R_{dr} : cuanto mayor es $\kappa_{R_{dr}}$, más “vertical” es la bajada de R_{dr} con I_{DC} (i.e. efecto de mayor magnitud).

Se ajustaron los datos experimentales al modelo empírico 13.14. El modelo ajustado se muestra en la figura 13.17, y los parámetros del modelo ajustado se recogen en la tabla 13.6. Se observa como el modelo propuesto es capaz de reproducir el comportamiento experimental de R_{dr} con I_{DC} , el coeficiente de determinación siendo del 95.05 %. Se deduce que el modelo propuesto es válido para modelar el efecto de I_{DC} sobre el parámetro R_{dr} .

Tabla 13.6: Parámetros ajustados del modelo del efecto de I_{DC} sobre el parámetro R_{dr}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
R_{dr}^0	m Ω	23.5	± 1.3
R_{dr}^∞	m Ω	14.10	± 0.22
$\kappa_{R_{dr}}$	A $^{-1}$	0.96	± 0.20

13.5.4 Parámetro τ_{dr}

La figura 13.18 muestra la evolución del parámetro τ_{dr} con la corriente de operación. Se observa que la evolución de τ_{dr} con la corriente de operación es idéntica a la evolución de R_{dr} con I_{DC} : τ_{dr} disminuye con I_{DC} con carácter asintótico para altas corrientes de operación.

Puesto que la evolución de τ_{dr} con I_{DC} es similar a la evolución de R_{dr} con I_{DC} , para τ_{dr} se propuso un modelo análogo al modelo propuesto para R_{dr} . Por lo tanto, el modelo empírico propuesto en este trabajo para modelar el efecto de I_{DC} sobre τ_{dr} es el siguiente:

$$\tau_{dr}(I_{DC}) = \tau_{dr}^\infty + [\tau_{dr}^0 - \tau_{dr}^\infty] \cdot e^{-\kappa_{\tau_{dr}} \cdot I_{DC}} \quad (13.15)$$

El modelo propuesto tiene 3 parámetros de ajuste: τ_{dr}^0 , τ_{dr}^∞ y $\kappa_{\tau_{dr}}$. Por una parte, τ_{dr}^0 corresponde con el valor del parámetro τ_{dr} a corriente de operación nula (i.e. $I_{DC} = 0$ A). Por otra parte, τ_{dr}^∞ corresponde con el valor hacia el que tiende asintóticamente τ_{dr} . Y finalmente, $\kappa_{\tau_{dr}}$ es el parámetro que cuantifica la magnitud del efecto de I_{DC} sobre τ_{dr} : cuanto mayor es $\kappa_{\tau_{dr}}$, más “vertical” es la bajada de τ_{dr} con I_{DC} (i.e. efecto de mayor magnitud).

Se ajustaron los datos experimentales al modelo empírico 13.15. El modelo ajustado se muestra en la figura 13.18, y los parámetros del modelo ajustado se recogen en la tabla 13.7. Se observa como el modelo propuesto es capaz de reproducir el comportamiento experimental de τ_{dr} con I_{DC} ($R^2 = 96.68$ %). Se deduce que el modelo propuesto es válido para modelar el efecto de I_{DC} sobre el parámetro τ_{dr} .

Tabla 13.7: Parámetros ajustados del modelo del efecto de I_{DC} sobre el parámetro τ_{dr}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
τ_{dr}^0	ms	21.6	± 1.4
τ_{dr}^∞	ms	10.62	± 0.17
$\kappa_{\tau_{dr}}$	A $^{-1}$	1.20	± 0.20

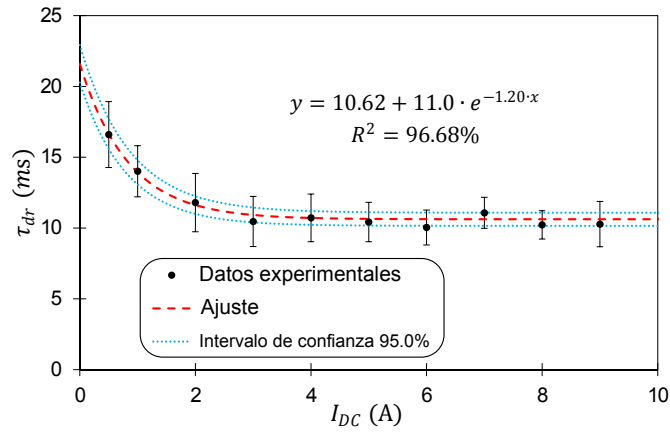


Figura 13.18: Efecto de la corriente de operación sobre el parámetro τ_{dr}

13.5.5 Parámetro α_{dr}

La figura 13.19 muestra la evolución del parámetro α_{dr} con la corriente de operación. Se puede observar que α_{dr} no varía significativamente con I_{DC} . Por este motivo, se decidió considerar en este trabajo, un modelo constante para modelar el efecto de I_{DC} sobre α_{dr} . Dicho modelo se muestra en la figura 13.19. Por lo tanto, en estas condiciones de operación, se tiene:

$$\alpha_{dr} = 0.4579 \pm 0.0077 (95.0 \%)$$

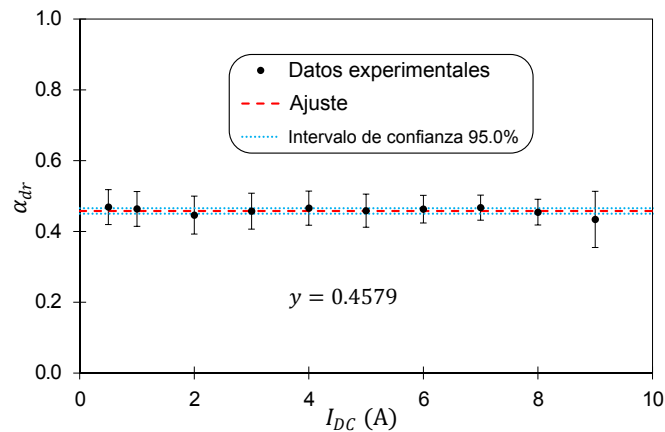


Figura 13.19: Efecto de la corriente de operación sobre el parámetro α_{dr}

13.5.6 Parámetro δ_{dl}

La figura 13.20 muestra la evolución del espesor de la doble capa con la corriente de operación. En dicha figura se observa que δ_{dl} presenta un comportamiento exponencial decreciente, con carácter asintótico para corrientes elevadas. La disminución de δ_{dl} con I_{DC} se debe al aumento con la corriente de operación, de la intensidad del campo eléctrico presente en la interface electrodo-electrolito [15]. El aumento de la intensidad del campo eléctrico provoca una contracción de la doble capa (i.e. menor espesor). Dicho efecto no se produce de forma indefinida, sino que a partir de una determinada I_{DC} , la doble capa alcanza su espesor mínimo, y no mengua más. Esto se refleja en el carácter asintótico observado en la figura 13.20.

Llegados a este punto, la pregunta que surge es si en ausencia de corriente ($I_{DC} = 0$ A), la doble capa es de espesor finito o infinito (i.e. no existe doble capa como tal). Para dilucidar esta cuestión, se ajustaron los datos de la figura 13.20 a un modelo exponencial (i.e. doble capa finita a $I_{DC} = 0$ A) y a un modelo potencial (i.e. doble capa infinita a $I_{DC} = 0$ A). El modelo potencial es incapaz de ajustar correctamente los datos experimentales de δ_{dl} , con un coeficiente de determinación inferior al 60.00 %. Por el contrario, el modelo exponencial sí que es capaz de reproducir la evolución de los datos experimentales, con un coeficiente de determinación superior al 98.00 %. De estos resultados se infiere que lo más probable es que la doble capa tenga un espesor finito en ausencia de corriente.

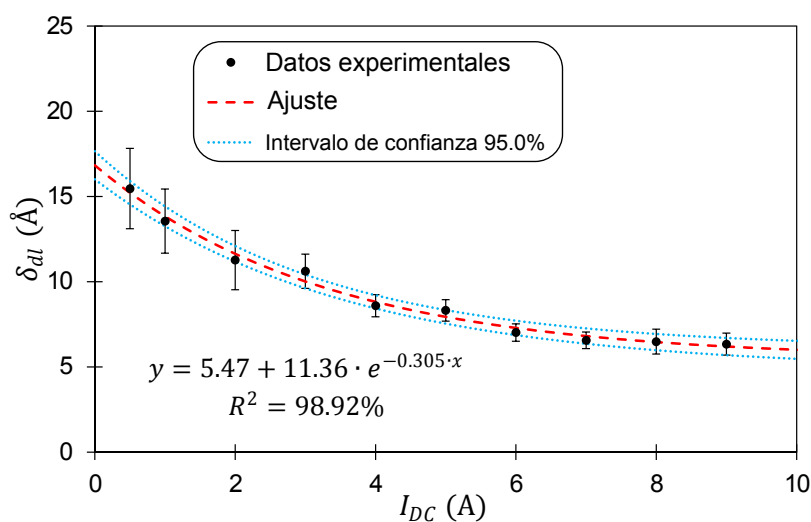


Figura 13.20: Efecto de la corriente de operación sobre el parámetro δ_{dl}

Tabla 13.8: Parámetros ajustados del modelo del efecto de I_{DC} sobre el parámetro δ_{dl}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
δ_{dl}^0	Å	16.83	± 0.57
δ_{dl}^∞	Å	5.47	± 0.42
$\kappa_{\delta_{dl}}$	A ⁻¹	0.305	± 0.036

Por el motivo presentado anteriormente, en este trabajo se propuso el siguiente modelo empírico para modelar el efecto de I_{DC} sobre δ_{dl} :

$$\delta_{dl}(I_{DC}) = \delta_{dl}^\infty + [\delta_{dl}^0 - \delta_{dl}^\infty] \cdot e^{-\kappa_{\delta_{dl}} \cdot I_{DC}} \quad (13.16)$$

El modelo propuesto tiene 3 parámetros de ajuste: δ_{dl}^0 , δ_{dl}^∞ y $\kappa_{\delta_{dl}}$. Por una parte, δ_{dl}^0 corresponde con el espesor de la doble capa en ausencia de corriente (i.e. $I_{DC} = 0$ A). Puesto que se ha determinado que la doble capa tiene un espesor finito en ausencia de corriente, se tiene que $\delta_{dl}^0 \in \mathbb{R}^+ \setminus \{+\infty\}$. Por otra parte, δ_{dl}^∞ corresponde con el espesor mínimo de la doble capa. Y finalmente, $\kappa_{\delta_{dl}}$ es el parámetro que cuantifica la magnitud del efecto de I_{DC} sobre δ_{dl} : cuanto mayor es $\kappa_{\delta_{dl}}$, más “vertical” es la bajada de δ_{dl} con I_{DC} (i.e. efecto de mayor magnitud).

La figura 13.20 muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo empírico 13.16. La tabla 13.8 recoge los parámetros del modelo ajustado. Como se explicó anteriormente, se observa como el modelo propuesto es capaz de reproducir el comportamiento experimental de δ_{dl} con I_{DC} ($R^2 = 98.92$ %). Se deduce que el modelo propuesto es válido para modelar el efecto de I_{DC} sobre el parámetro δ_{dl} .

13.5.7 Parámetro δ_w

La figura 13.21 muestra la evolución con la corriente de operación, del espesor de la capa de agua sobre los sitios activos de la capa activa catódica. Como se puede observar en dicha figura, δ_w aumenta linealmente con I_{DC} . Al aumentar la corriente de operación, aumenta la cantidad de agua producida en el compartimento catódico. Este aumento de la cantidad de agua producida, provoca un aumento del espesor de la capa de agua que recubre los sitios activos de la capa activa catódica. Esto explica el aumento de δ_w con I_{DC} . A $I_{DC} = 0$ A, δ_w no es nula a pesar de que no hay generación de agua en el compartimento catódico. A $I_{DC} = 0$ A, δ_w incluye el equivalente en agua del Nafion[®] que recubre los sitios activos (ver apartado 12.7), y la capa de agua creada por el agua aportada por las corrientes de gases de entrada.

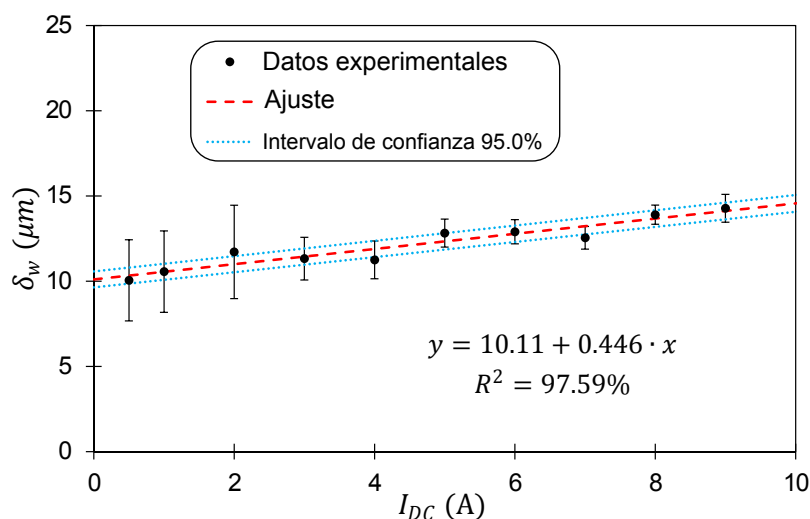


Figura 13.21: Efecto de la corriente de operación sobre el parámetro δ_w

Se observa que la incertidumbre en el parámetro δ_w es significativamente mayor a bajas intensidades que a altas intensidades. Esto se debe, a que como se explicó en el apartado 12.7, el parámetro δ_w se calcula a partir de los parámetros asociados con el semicírculo de frecuencias medias-bajas. Como se observó en el apartado 13.3, dicho semicírculo está fuertemente solapado con el semicírculo de frecuencias medias-altas para I_{DC} bajas. Esto explica que la incertidumbre en el parámetro δ_w sea mayor para I_{DC} bajas. Por este motivo, se decidió dar un peso menor en el análisis de los datos de δ_w a los puntos con una incertidumbre significativamente mayor (i.e. asociados a corrientes en los que los dos semicírculos capacitivos se encuentran solapados).

Puesto que la relación de δ_w con I_{DC} es lineal, se propuso un modelo lineal para modelar el efecto de I_{DC} sobre δ_w :

$$\delta_w(I_{DC}) = \delta_w^0 + \kappa_{\delta_w} \cdot I_{DC} \quad (13.17)$$

El modelo propuesto tiene 2 parámetros de ajuste: δ_w^0 y κ_{δ_w} . Por una parte, δ_w^0 corresponde con el espesor de la película de agua efectiva que recubre los sitios activos de la capa activa cátodica, a corriente de operación nula (i.e. $I_{DC} = 0$ A). Como se ha explicado anteriormente, dicho parámetro incluye el equivalente en agua del Nafion[®] que recubre los sitios activos, y la capa de agua creada por el agua aportada por las corrientes de gases de entrada. Por otra parte, κ_{δ_w} es el parámetro que cuantifica la magnitud del efecto de I_{DC} sobre δ_w . Dicho parámetro corresponde con el incremento del espesor de la capa de agua que recubre los sitios activos cátodicos, al aumentar la corriente de operación en 1 A.

Tabla 13.9: Parámetros ajustados del modelo del efecto de I_{DC} sobre el parámetro δ_w

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
δ_w^0	μm	10.11	± 0.26
κ_{δ_w}	$\mu\text{m} \cdot \text{A}^{-1}$	0.446	± 0.048

Se ajustaron los datos experimentales al modelo empírico 13.17. El modelo ajustado se muestra en la figura 13.21, y los parámetros del modelo ajustado se recogen en la tabla 13.9. Se observa como el modelo propuesto es capaz de reproducir el comportamiento experimental de δ_w con I_{DC} , con un coeficiente de determinación del 97.59 %. Se deduce que el modelo propuesto es válido para modelar el efecto de I_{DC} sobre el parámetro δ_w .

13.5.8 Parámetro $C_{O_2}^*$

La figura 13.22 muestra la evolución con la corriente de operación, de la concentración efectiva de oxígeno sobre las partículas de catalizador de la capa activa catódica. Sobre la misma figura se ha marcado también la concentración $C_{O_2}^*$, calculada con el modelo de transporte elaborado en el apartado 6.8.1, para las condiciones de operación recogidas en la tabla 13.1. Como se puede ver en la figura 13.22, $C_{O_2}^*$ disminuye linealmente con I_{DC} . Esto se debe a que al aumentar la corriente de operación, aumenta el flux de oxígeno hacia las partículas de catalizador. Dicho aumento del flux difusivo de oxígeno causa un descenso de la concentración efectiva de oxígeno sobre la partícula de catalizador.

Al igual que se observó en el caso del parámetro δ_w en el apartado 13.5.7, la incertidumbre en el parámetro $C_{O_2}^*$ es significativamente mayor a bajas intensidades que a altas intensidades. Esto se debe a que el parámetro $C_{O_2}^*$, como el parámetro δ_w , se calcula a partir de los parámetros asociados con el semicírculo de frecuencias medias-bajas. Y como ya se ha explicado en el apartado 13.5.7, dicho semicírculo de frecuencias medias-bajas se encuentra solapado con el semicírculo de frecuencias medias-altas para bajas corrientes de operación. Esta es la causa de que la incertidumbre en el parámetro $C_{O_2}^*$ sea mayor para I_{DC} bajas. Al igual que se hizo en el caso del parámetro δ_w , se decidió dar un peso menor en el análisis de los datos de $C_{O_2}^*$ a los puntos con una incertidumbre significativamente mayor (i.e. asociados a corrientes en los que los dos semicírculos capacitivos se encuentran solapados).

En el apartado 12.7 se discutió que la diferencia entre $C_{O_2}^*$ y C_{O_2} se debe a la resistencia a la transferencia de materia en la capa activa: $C_{O_2}^*$ corresponde con la concentración de oxígeno en la superficie de la capa activa, mientras que C_{O_2} corresponde con la concentración de oxígeno en la superficie de la partícula de catalizador. A corriente nula (i.e. $I_{DC} = 0\text{A}$), el flux difusivo de oxígeno es nulo también, puesto que no se consume oxígeno al no haber reacción electroquímica. Al no haber flux difusivo, no hay gradiente

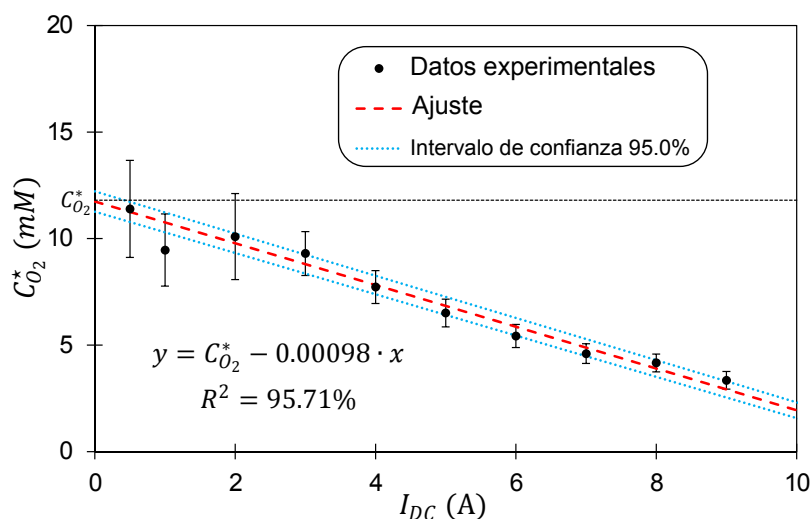


Figura 13.22: Efecto de la corriente de operación sobre el parámetro $C_{O_2}^*$

de concentración de oxígeno en el seno de la capa activa cátodica. Se deduce que para $I_{DC} = 0$ A, los parámetros $C_{O_2}^*$ y $C_{O_2}^*$ son iguales. Por el mismo motivo, cuanto mayor es la corriente de operación, mayor es la diferencia entre $C_{O_2}^*$ y $C_{O_2}^*$. Matemáticamente se tiene que $C_{O_2}^* \leq C_{O_2}^* \forall I_{DC} \in \mathbb{R}^+$. La igualdad dándose únicamente para $I_{DC} = 0$ A. Los datos experimentales mostrados en la figura 13.22 son consistentes con los resultados anteriores.

Puesto que $C_{O_2}^*$ decrece linealmente con I_{DC} , y que $C_{O_2}^* = C_{O_2}^*$ para $I_{DC} = 0$ A, se propuso el siguiente modelo lineal para modelar el efecto de I_{DC} sobre $C_{O_2}^*$:

$$C_{O_2}^*(I_{DC}) = C_{O_2}^* - \kappa_{C_{O_2}^*} \cdot I_{DC} \quad (13.18)$$

El modelo propuesto tiene un único parámetro de ajuste, $\kappa_{C_{O_2}^*}$, puesto que el parámetro $C_{O_2}^*$ viene dado por el modelo de transporte elaborado en el apartado 6.8.1. El parámetro $\kappa_{C_{O_2}^*}$ corresponde con el parámetro que cuantifica la magnitud del efecto de I_{DC} sobre $C_{O_2}^*$. Dicho parámetro corresponde con el descenso de la concentración efectiva de oxígeno sobre las partículas de catalizador, al aumentar la corriente de operación en 1 A.

Se ajustaron los datos experimentales al modelo empírico 13.18. El modelo ajustado se muestra en la figura 13.22. Se observa como el modelo propuesto es capaz de reproducir el comportamiento experimental de $C_{O_2}^*$ con I_{DC} , con un coeficiente de determinación del 95.71 %. Se deduce que el modelo propuesto es válido para modelar el efecto de I_{DC} sobre el parámetro $C_{O_2}^*$.

Por tratarse de una concentración, $C_{O_2}^*$ debe ser positivo o nulo. Sin embargo, por tratarse de un modelo lineal de pendiente negativa, el modelo 13.18 predice valores negativos a partir de una determinada I_{DC} . Evidentemente, el modelo sólo tiene sentido físico para las intensidades para las que $C_{O_2}^* \geq 0$. Por definición, la intensidad a la que la concentración efectiva se anula se denomina intensidad límite. Dicha intensidad que ya fue introducida en el apartado 6.6.3, corresponde con la máxima intensidad que puede suministrar la monocelda de combustible. Al igualar $C_{O_2}^*$ a 0 en la ecuación 13.18, y despejar la intensidad de corriente, se obtiene la expresión siguiente para la intensidad límite:

$$I_{lim} = \frac{C_{O_2}^*}{\kappa_{C_{O_2}^*}} \quad (13.19)$$

Al emplear la ecuación anterior con los parámetros del modelo ajustado (figura 13.22), se obtiene que la intensidad límite en las condiciones de operación consideradas en este capítulo es:

$$I_{lim} = (11.98 \pm 0.54) \text{ A (95.0 \%)}$$

Es importante notar que la intensidad límite así calculada sólo tiene en cuenta los problemas de transferencia de materia del oxígeno. La intensidad límite real podría ser menor (aunque no superior) a la intensidad límite así calculada, a causa de otros factores como por ejemplo la inundación de la capa de difusión cátodica (i.e. aumento de la resistencia a la transferencia de materia del oxígeno).

13.5.9 Parámetro R_∞

La figura 13.23 muestra la evolución del parámetro R_∞ con la corriente de operación. Se puede observar como R_∞ decrece con I_{DC} . Como se explicó en el apartado 12.7, el parámetro R_∞ está asociado con la cinética de la semireacción de reducción del oxígeno. Se sabe que en fuentes electroquímicas (v.g. pilas de combustible), un aumento de la corriente de operación causa una contracción de los semicírculos asociados con la cinética electroquímica [1]. Se deduce que es lógico que el parámetro R_∞ decrezca con la corriente de operación.

A corriente de operación nula (i.e. $I_{DC} = 0 \text{ A}$), las resistencias asociadas con la cinética electroquímica se comportan como circuitos abiertos [1]. Se deduce que R_∞ se comporta como un circuito abierto para $I_{DC} = 0 \text{ A}$. Matemáticamente esto equivale a:

$$\lim_{I_{DC} \rightarrow 0^+} R_\infty(I_{DC}) = +\infty \quad (13.20)$$

Tabla 13.10: Parámetros ajustados del modelo del efecto de I_{DC} sobre el parámetro R_{∞}

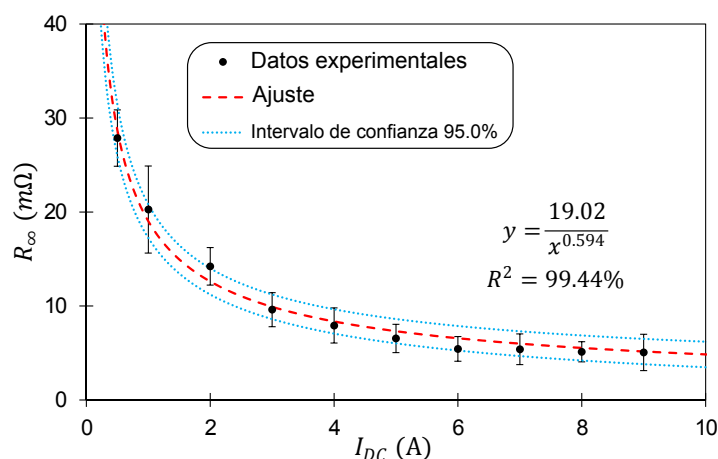
Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
R_{∞}^{\ddagger}	$\text{m}\Omega \cdot \text{A}^{0.594}$	19.02	± 0.43
$\kappa_{R_{\infty}}$		0.594	± 0.026

Por la propiedad anterior, en este trabajo se decidió proponer un modelo potencial para modelar el efecto de I_{DC} sobre R_{∞} :

$$R_{\infty}(I_{DC}) = \frac{R_{\infty}^{\ddagger}}{I_{DC}^{\kappa_{R_{\infty}}}} \quad (13.21)$$

El modelo propuesto tiene 2 parámetros de ajuste: R_{∞}^{\ddagger} y $\kappa_{R_{\infty}}$. Por una parte, R_{∞}^{\ddagger} corresponde con el valor del parámetro R_{∞} a $I_{DC} = 1 \text{ A}$. Y por otra parte, $\kappa_{R_{\infty}}$ corresponde con el exponente del modelo potencial. Dicho exponente cuantifica la magnitud del efecto de I_{DC} sobre R_{∞} : cuanto mayor es $\kappa_{R_{\infty}}$, más “vertical” es la bajada de R_{∞} con I_{DC} (i.e. efecto de mayor magnitud).

Se ajustaron los datos experimentales al modelo empírico 13.21. El modelo ajustado se muestra en la figura 13.23, y los parámetros del modelo ajustado se recogen en la tabla 13.10. Se observa como el modelo propuesto es capaz de reproducir perfectamente el comportamiento experimental de R_{∞} con I_{DC} , como lo demuestra el coeficiente de determinación del 99.44 %. Se deduce que el modelo propuesto es válido para modelar el efecto de I_{DC} sobre el parámetro R_{∞} .

**Figura 13.23:** Efecto de la corriente de operación sobre el parámetro R_{∞}

13.5.10 Parámetro L

La figura 13.24 muestra la evolución del parámetro L con la corriente de operación. Se observa que la evolución de L con I_{DC} es muy similar a la evolución de R_{∞} con I_{DC} , analizada en el apartado 13.5.9. Por este motivo, y puesto que como se explicó en el apartado 12.7, L también está asociado con la cinética de la ORR, se propuso un modelo análogo al modelo 13.21 para modelar el efecto de I_{DC} sobre el parámetro L :

$$L(I_{DC}) = \frac{L^{\ddagger}}{I_{DC}^{\kappa_L}} \quad (13.22)$$

El modelo propuesto tiene 2 parámetros de ajuste: L^{\ddagger} y κ_L . Por una parte, L^{\ddagger} corresponde con el valor del parámetro L a $I_{DC} = 1$ A. Y por otra parte, κ_L corresponde con el exponente del modelo potencial. Dicho exponente cuantifica la magnitud del efecto de I_{DC} sobre L . Su interpretación física es análoga a la del parámetro $\kappa_{R_{\infty}}$, descrita en el apartado 13.5.9.

Se ajustaron los datos experimentales al modelo empírico 13.22. El modelo ajustado se muestra en la figura 13.24, y los parámetros del modelo ajustado se recogen en la tabla 13.11. El modelo ajustado tiene un coeficiente de determinación del 99.83 %. Además, en la figura 13.24 se observa como el modelo propuesto es capaz de reproducir perfectamente el comportamiento experimental de L con I_{DC} . Por estos motivos, se deduce que el modelo propuesto es válido para modelar el efecto de I_{DC} sobre el parámetro L .

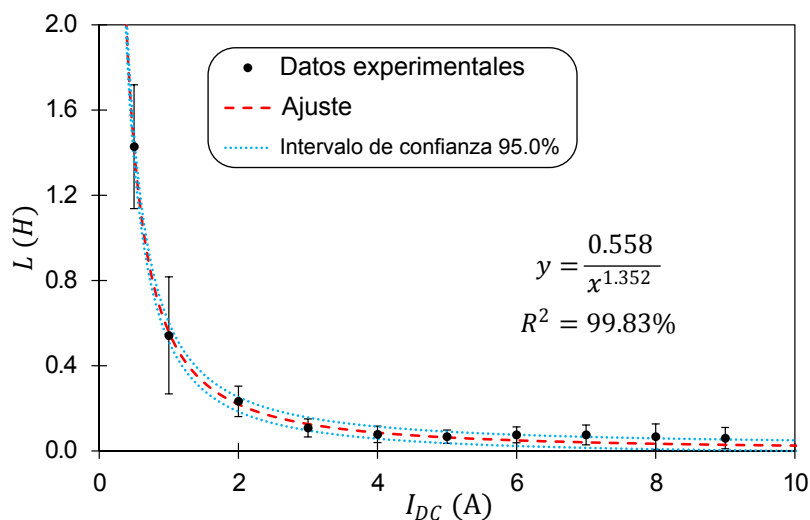


Figura 13.24: Efecto de la corriente de operación sobre el parámetro L

Tabla 13.11: Parámetros ajustados del modelo del efecto de I_{DC} sobre el parámetro L

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
L^{\ddagger}	$\text{H} \cdot \text{A}^{1.352}$	0.558	± 0.012
κ_L		1.352	± 0.033

13.5.11 Parámetro R_0

La figura 13.25 muestra la evolución del parámetro R_0 con la corriente de operación. Se identifica el mismo tipo de evolución con I_{DC} que la obtenida para los parámetros R_∞ (apartado 13.5.9) y L (apartado 13.5.10). Como se explicó en el apartado 12.7, el parámetro R_0 , al igual que R_∞ y L , está asociado con la cinética de la ORR. Por estas razones, se propuso un modelo análogo a los modelos 13.21 y 13.22 para modelar el efecto de I_{DC} sobre el parámetro R_0 :

$$R_0(I_{DC}) = \frac{R_0^{\ddagger}}{I_{DC}^{\kappa_{R_0}}} \quad (13.23)$$

El modelo propuesto tiene 2 parámetros de ajuste: R_0^{\ddagger} y κ_{R_0} . Por una parte, R_0^{\ddagger} , al igual que R_∞^{\ddagger} y L^{\ddagger} , corresponde con el valor del parámetro R_0 a $I_{DC} = 1 \text{ A}$. Y por otra parte, κ_{R_0} corresponde con el exponente del modelo potencial. Dicho exponente cuantifica la magnitud del efecto de I_{DC} sobre R_0 . Su interpretación física es análoga a la de los parámetros κ_{R_∞} (apartado 13.5.9) y κ_L (apartado 13.5.10).

Se ajustaron los datos experimentales al modelo empírico 13.23. El modelo ajustado se muestra en la figura 13.25, y los parámetros del modelo ajustado se recogen en la tabla 13.12. Se observa como el modelo propuesto es capaz de reproducir el comportamiento experimental de R_0 con I_{DC} . El coeficiente de determinación del modelo ajustado siendo del 96.67 %. Se deduce que el modelo propuesto es válido para modelar el efecto de I_{DC} sobre el parámetro R_0 .

Tabla 13.12: Parámetros ajustados del modelo del efecto de I_{DC} sobre el parámetro R_0

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
R_0^{\ddagger}	$\text{m}\Omega \cdot \text{A}^{0.896}$	102.1	± 5.4
κ_{R_0}		0.896	± 0.076

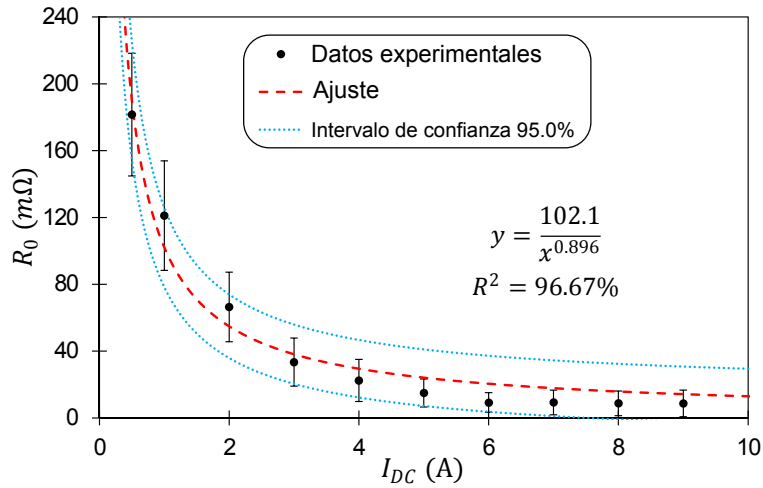


Figura 13.25: Efecto de la corriente de operación sobre el parámetro R_0

13.6 Conclusiones

En conclusión, en este capítulo se ha estudiado el efecto de la corriente de operación sobre los 11 parámetros del conjunto refinado de parámetros del circuito equivalente seleccionado en el capítulo 12. Para ello, primero, se ha tenido que elaborar un modelo empírico auxiliar para dos constantes: ϵ_{Naf} y $D_{O_2/H_2O(l)}$. Dichas constantes son necesarias para calcular el conjunto refinado de parámetros del circuito a partir del conjunto de parámetros brutos del circuito. Los modelos auxiliares construidos en este capítulo son:

$$\epsilon_{Naf}(\lambda_{H_2O/SO_3^-}, T) = \left[3.33 + \frac{50.75}{1 + e^{-0.937 \cdot (\lambda_{H_2O/SO_3^-} - 4.679)}} \right] \cdot e^{-0.004537 \cdot (T - 303.15)} \quad (13.24)$$

$$D_{O_2/H_2O(l)}(T) = 8.322 \times 10^{-5} \cdot e^{1316/T} \cdot e^{-5.20 \times 10^5/T^2} \quad (13.25)$$

En ambas expresiones, la temperatura viene expresada en K. Estos dos modelos auxiliares se han empleado en el presente capítulo para determinar los parámetros refinados del circuito a partir de los parámetros brutos. Además, estos dos modelos auxiliares se van a emplear en el capítulo 14 para determinar los parámetros refinados del circuito a partir de los parámetros brutos, en diferentes condiciones de operación.

Por otra parte, a partir del análisis de la evolución de cada uno de los 11 parámetros con I_{DC} , se ha propuesto un modelo empírico para modelar el efecto de I_{DC} sobre cada uno de los parámetros refinados. Los 11 modelos empíricos propuestos en este trabajo son:

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}(I_{DC}) = \lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0 + \left[\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty - \lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0 \right] \cdot (1 - e^{-\kappa_\lambda \cdot I_{DC}}) \quad (13.26)$$

$$L_{\text{cables}} = \text{Cte} \quad (13.27)$$

$$R_{dr}(I_{DC}) = R_{dr}^\infty + [R_{dr}^0 - R_{dr}^\infty] \cdot e^{-\kappa_{R_{dr}} \cdot I_{DC}} \quad (13.28)$$

$$\tau_{dr}(I_{DC}) = \tau_{dr}^\infty + [\tau_{dr}^0 - \tau_{dr}^\infty] \cdot e^{-\kappa_{\tau_{dr}} \cdot I_{DC}} \quad (13.29)$$

$$\alpha_{dr} = \text{Cte} \quad (13.30)$$

$$\delta_{dl}(I_{DC}) = \delta_{dl}^\infty + [\delta_{dl}^0 - \delta_{dl}^\infty] \cdot e^{-\kappa_{\delta_{dl}} \cdot I_{DC}} \quad (13.31)$$

$$\delta_w(I_{DC}) = \delta_w^0 + \kappa_{\delta_w} \cdot I_{DC} \quad (13.32)$$

$$C_{\text{O}_2}^*(I_{DC}) = C_{\text{O}_2}^* \cdot \frac{I_{\text{lim}} - I_{DC}}{I_{\text{lim}}} \quad (13.33)$$

$$R_\infty(I_{DC}) = \frac{R_\infty^\ddagger}{I_{DC}^{\kappa_{R_\infty}}} \quad (13.34)$$

$$L(I_{DC}) = \frac{L^\ddagger}{I_{DC}^{\kappa_L}} \quad (13.35)$$

$$R_0(I_{DC}) = \frac{R_0^\ddagger}{I_{DC}^{\kappa_{R_0}}} \quad (13.36)$$

A pesar de ser modelos empíricos, cada uno de los parámetros de los modelos anteriores tiene un sentido físico. El modelo dinámico propuesto en esta Tesis para la monocelda de combustible está compuesto por un circuito eléctrico equivalente acoplado con 11 modelos empíricos que modelan el efecto de la corriente de operación sobre cada uno de los 11 parámetros refinados del circuito equivalente. Se deduce que el modelo dinámico propuesto considera 23 parámetros: 3 asociados al parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ ($\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$, $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$, κ_λ), 1 asociado al parámetro L_{cables} (L_{cables}), 3 asociados al parámetro R_{dr} (R_{dr}^0 , R_{dr}^∞ , $\kappa_{R_{dr}}$), 3 asociados al parámetro τ_{dr} (τ_{dr}^0 , τ_{dr}^∞ , $\kappa_{\tau_{dr}}$), 1 asociado al parámetro α_{dr} (α_{dr}), 3 asociados al parámetro δ_{dl} (δ_{dl}^0 , δ_{dl}^∞ , $\kappa_{\delta_{dl}}$), 2 asociados al parámetro δ_w (δ_w^0 , κ_{δ_w}), 1 asociado al parámetro $C_{\text{O}_2}^*$ (I_{lim}), 2 asociados al parámetro R_∞ (R_∞^\ddagger , κ_{R_∞}), 2 asociados al parámetro L (L^\ddagger , κ_L), y 2 asociados al parámetro R_0 (R_0^\ddagger , κ_{R_0}). En el capítulo 14 se realizará un estudio estadístico para estudiar el efecto de las condiciones de operación (temperatura de operación y humedades de los gases de entrada) sobre cada uno de los 23 parámetros del modelo dinámico.

Referencias

- [1] X. Z. R. Yuan y col. *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*. London: Springer Science & Business Media, 2009.
- [2] E. Barsoukov y J. R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy: theory, experiment, and applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
- [3] B. Hirschorn y col. "Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters". *Electrochimica Acta* 55.21 (2010), págs. 6218-6227.
- [4] S. J. Paddison, D. W. Reagor y T. A. Zawodzinski. "High frequency dielectric studies of hydrated Nafion®". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 459.1 (1998), págs. 91-97.
- [5] S. J. Paddison y col. "The microwave region of the dielectric spectrum of hydrated Nafion® and other sulfonated membranes". *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 3 (2000), págs. 293-302.
- [6] C. G. Malmberg y A. A. Maryott. "Dielectric constant of water from 0 °C to 100 °C". *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 56.1 (1956), págs. 1-8.
- [7] K. D. Kreuer. "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells". *Journal of Membrane Science* 185.1 (2001), págs. 29-39.
- [8] P. F. Verhulst. "Recherches mathématiques sur la loi d'accroissement de la population". *Nouveaux Mémoires de l'Académie Royale des Sciences et Belles-Lettres de Bruxelles* 18 (1845), págs. 14-54.
- [9] Z. Lu y col. "Dielectric Properties of Polymer Electrolyte Membranes Measured by Two-Port Transmission Line Technique". *ECS Transactions* 28.29 (2010), págs. 95-105.
- [10] D. P. Fernández y col. "A database for the static dielectric constant of water and steam". *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 24.1 (1995), págs. 33-70.
- [11] R. T. Ferrell y D. M. Himmelblau. "Diffusion coefficients of nitrogen and oxygen in water". *Journal of Chemical and Engineering Data* 12.1 (1967), págs. 111-115.
- [12] P. Han y D. M. Bartels. "Temperature dependence of oxygen diffusion in H₂O and D₂O". *The Journal of Physical Chemistry* 100.13 (1996), págs. 5597-5602.
- [13] S. P. Cadogan, G. C. Maitland y J. P. M. Trusler. "Diffusion Coefficients of CO₂ and N₂ in Water at Temperatures between 298.15 K and 423.15 K at Pressures up to 45 MPa". *Journal of Chemical & Engineering Data* 59.2 (2014), págs. 519-525.
- [14] S. L. Seager, L. R. Geertson y J. C. Giddings. "Temperature Dependence of Gas and Vapor Diffusion Coefficients". *Journal of Chemical and Engineering Data* 8.2 (1963), págs. 168-169.

- [15] P. Sharma y T. S. Bhatti. "A review on electrochemical double-layer capacitors".
Energy Conversion and Management 51.12 (2010), págs. 2901-2912.



Parte V

**Análisis estadístico del efecto de
las condiciones de operación
sobre los parámetros de los
modelos**



“One cannot change only one parameter in a fuel cell. Change of one parameter causes a change in at least two other parameters, and at least one of them has an opposite effect of the one expected to be seen.”

First law of Fuel Cells. Frano Barbir

“To call in the statistician after the experiment is done may be no more than asking him to perform a post-mortem examination: he may be able to say what the experiment died of.”

Ronald Fisher

Capítulo 14

Análisis estadístico del efecto de las condiciones de operación

14.1 Introducción

En la parte II se elaboró un modelo estacionario de la monocelda de combustible sobre la que se centra la presente Tesis Doctoral. Y en la parte IV se elaboró un modelo dinámico de dicha monocelda. El objetivo de este capítulo es estudiar el efecto de las condiciones de operación sobre los parámetros del modelo estacionario y los del modelo dinámico. Para conseguir el objetivo anterior, se obtuvieron experimentalmente las curvas de polarización y los espectros EIS de la monocelda estudiada, en diferentes condiciones de operación. Se ajustaron los resultados experimentales obtenidos al modelo estacionario y al modelo dinámico, obteniendo así el valor de los parámetros ajustados de los modelos estacionario y dinámico para cada una de las condiciones de operación consideradas. Una vez se obtuvieron los valores ajustados de los parámetros de los modelos para diferentes condiciones de operación, se realizó un estudio estadístico para determinar qué condiciones de operación tienen un efecto significativo sobre cada uno de los parámetros de los modelos. Finalmente, una vez determinada la dependencia con las condiciones de opera-

ción de los diferentes parámetros, se empleó una metodología de superficies de respuesta para obtener un modelo de regresión del efecto de las condiciones de operación sobre cada uno de los parámetros de los modelos, estacionario y dinámico.

14.2 Diseño experimental

14.2.1 Selección del tipo de diseño experimental

El primer paso del diseño experimental consiste en la selección del tipo de diseño experimental. Existen dos estrategias experimentales alternativas que se pueden emplear para el presente estudio. Por un lado, se puede optar por una estrategia “uno tras otro”, en la que se varía uno de los factores mientras se mantienen constantes todos los demás. En este tipo de diseño experimental, los factores se ensayan en sucesión lineal. Como se explicó en el apartado 10.3.1, la estrategia “uno tras otro” tiene una serie de inconvenientes graves. Entre dichos inconvenientes destacan que no permite estudiar interacciones entre factores, que el análisis de los resultados es muy complejo y que se pueden obtener conclusiones erróneas debido a la no independencia de las observaciones causada por la sucesión lineal de los ensayos [1]. Por otro lado, se puede optar por un diseño factorial. Dicho tipo de diseño experimental es habitual en situaciones en las que se quiere estudiar el efecto de un gran número de factores, y en las que se quiere estudiar la interacción entre factores. Dichos diseños experimentales requieren un número sustancialmente menor al de su homólogo “uno tras otro” para el mismo número de factores [2]. Siguiendo un razonamiento análogo al presentado en el apartado 10.3.1, se optó por emplear un diseño experimental factorial 2^k en el presente estudio.

14.2.2 Factores y niveles

Como se presentó en el apartado 2.1, de todas las condiciones de operación del sistema descritas en el apartado 3.7, la presente Tesis Doctoral se centra únicamente en 3 de ellas: la temperatura de operación y la humedad de cada uno de los dos gases de entrada. Por esta razón, los factores considerados para el diseño factorial del presente estudio, fueron los 3 parámetros de operación citados anteriormente:

- Factor 1: Temperatura de operación (T_{cell}).
- Factor 2: Razón de humedad de la corriente de entrada de hidrógeno (H_{H_2}).
- Factor 3: Razón de humedad de la corriente de entrada de aire (H_{aire}).

Tabla 14.1: Valores cuantitativos de los niveles codificados de los diferentes factores

Factor	Unidades	Nivel -1	Nivel 0	Nivel +1
T_{cell}	°C	30	50	70
H_{H_2}	$g_{H_2O} \cdot g_{H_2\ seco}^{-1}$	0.281	1.264	2.247
H_{aire}	$mg_{H_2O} \cdot g_{aire\ seco}^{-1}$	3.49	9.81	16.00

En este caso, el vector de factores se define como:

$$\vec{x}_f = \begin{pmatrix} T_{cell} \\ H_{H_2} \\ H_{aire} \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^3 \quad (14.1)$$

En el vector anterior, T_{cell} está expresado en °C, mientras que H_{H_2} y H_{aire} lo están en $g_{H_2O} \cdot g_{gas\ seco}^{-1}$. Los tres factores corresponden con variables cuantitativas continuas, que pueden tomar cualquier valor en su intervalo de definición.

Como se introdujo en el apartado anterior, se seleccionó un diseño 2^k para el presente trabajo. Al considerarse 3 factores, se empleó un diseño 2^3 : se consideraron dos niveles para cada uno de los 3 factores. Según la nomenclatura empleada en esta Tesis, el nivel bajo se denomina “nivel -1”; y el nivel alto, “nivel +1”. El siguiente paso del diseño experimental consiste en definir los dos niveles que se van a emplear para cada uno de los 3 factores. Por un lado, los niveles del factor T_{cell} se seleccionaron en base al rango posible de temperaturas de operación de la pila de combustible comercial. Por tratarse de una pila de tipo PEM, el rango de temperaturas de trabajo es 30 °C-100 °C. Sin embargo, la experiencia previa con el sistema estudiado demuestra que la operación por encima de 70 °C, se traduce en un funcionamiento muy deficiente de la pila de combustible. Por este motivo, se decidió considerar como niveles del factor T_{cell} , 30 °C (nivel -1) y 70 °C (nivel +1). Por otro lado, como se explicó en el apartado 3.7, las humedades de los gases de entrada no son un factor directamente controlable del sistema experimental; sino que se fijan mediante la temperatura de humidificación de cada uno de los gases. En el caso de las humedades, se decidió considerar el nivel -1 como la humedad del gas asociada a una temperatura de humidificación de 30 °C; y el nivel +1 como la humedad del gas asociada a una temperatura de humidificación de 70 °C. En el capítulo 4 se propuso un modelo empírico que permite determinar la humedad de los gases de entrada a partir de su temperatura de humidificación. Se emplearon las ecuaciones 4.16 y 4.17 para determinar cuales eran las razones de humedad de cada uno de los 2 gases de entrada, para unas temperaturas de humidificación de 30 °C y 70 °C. De esta manera se determinó que los niveles del factor H_{H_2} son 0.281 $g_{H_2O} \cdot g_{H_2\ seco}^{-1}$ (nivel -1) y 2.247 $g_{H_2O} \cdot g_{H_2\ seco}^{-1}$ (nivel +1); mientras que los del factor H_{aire} son 3.49 $mg_{H_2O} \cdot g_{aire\ seco}^{-1}$ (nivel -1) y 16.00 $mg_{H_2O} \cdot g_{aire\ seco}^{-1}$ (nivel +1). Los niveles bajo y alto de cada factor se recogen en la tabla 14.1.

Tabla 14.2: Parámetros de operación

Parámetro de operación	Unidades	Nivel -1	Nivel 0	Nivel +1
Presión manométrica de entrada de H ₂	bar	1	1	1
Presión manométrica de entrada de aire	bar	2	2	2
Caudal de hidrógeno	NL · min ⁻¹	5	5	5
Caudal de aire	NL · min ⁻¹	35	35	35
Temperatura de operación	°C	30	50	70
Temperatura de humidificación del H ₂	°C	30	57	70
Temperatura de humidificación del aire	°C	30	42	70
Grado apertura electroválvulas	%	100	100	100

Como se explicó en el apartado 10.3.2, un diseño 2^3 tradicional sin replicar permite estudiar únicamente efectos principales lineales de los factores considerados y puede presentar problemas para la posterior validación de los resultados. Para poder considerar un número mayor de interacciones y efectos no lineales se requiere un conjunto de datos mayor al proporcionado por un diseño 2^3 tradicional sin replicar [3]. Existen dos estrategias principales para conseguir esto: la replicación del diseño o la incorporación de centerpoints al diseño [4]. En este estudio se emplearon ambas estrategias simultáneamente. Por un lado, se incluyó el centerpoint en el diseño experimental. Dicho centerpoint corresponde con un tratamiento en el que se considera un nivel intermedio (i.e. nivel 0) de todos los factores. Dicho nivel intermedio siendo la media aritmética de los niveles -1 y +1 del factor correspondiente. Los niveles 0 de los factores considerados en este trabajo se recogen en la tabla 14.1. Por otro lado, se consideró un diseño replicado. En este tipo de diseño, cada uno de los tratamientos del diseño se ensaya más de una vez [5]. En este trabajo, se decidió considerar una única réplica; por lo que cada uno de los tratamientos del diseño 2^3 con centerpoint se realizó 2 veces.

Como se puede apreciar en la tabla 14.1, el centerpoint se define en base a las humedades de los gases de entrada. Sin embargo, como se explicó anteriormente, a pesar de que el factor es la humedad de los gases de entrada, la variable controlada es la temperatura de humidificación de dichos gases, por lo que para definir completamente el centerpoint, es necesario determinar la temperatura de humidificación de cada uno de los gases asociada al nivel de humedad que define el centerpoint. Para ello se emplearon los modelos auxiliares elaborados en el capítulo 4. Empleando las ecuaciones 4.16 y 4.17, se concluyó que para conseguir las humedades del centerpoint, recogidas en la tabla 14.1, la temperatura de humidificación del hidrógeno debe ser de 57 °C, y la del aire de 42 °C. Nótese como a pesar de que las humedades en el centerpoint corresponden con la media aritmética de las humedades en los niveles -1 y +1, las temperaturas de humidificación no cumplen dicha relación. Esto se debe a que la relación entre humedad y temperatura de humidificación es marcadamente no lineal (ver apartado 4.4). La tabla 14.2 recoge los 3 niveles de cada

uno de los parámetros de operación del sistema. Obsérvese que salvo para los 3 factores del diseño experimental (T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire}), los demás parámetros de operación son constantes en todos los ensayos (i.e. sus 3 niveles son iguales).

14.2.3 Tratamientos

La nomenclatura empleada en esta Tesis para denotar los tratamientos ya fue introducida en el apartado 10.3.3. En este caso, los tratamientos se denotan por un vector línea de signos 3-dimensional. El orden de los elementos en dicho vector coincide con el orden de los factores en el vector de factores. Los signos empleados ya fueron descritos en el apartado 10.3.3. Así por ejemplo, el vector 3-dimensional de signos $(-; +; +)$ denota al tratamiento en el que los factores 2 y 3 están en su nivel +1; y el factor 1 está en su nivel -1.

En este trabajo se consideró un diseño factorial completo 2^3 . Como se explicó en el apartado 10.3.3, esto implica que se consideraron todos los posibles tratamientos construidos a partir de la combinación de los niveles alto y bajo de cada uno de los 3 factores. Además, se consideró un tratamiento suplementario: el centerpoint. La tabla 14.3 resume todos los tratamientos considerados en este estudio, y la figura 14.1 muestra el prisma de combinaciones del diseño experimental considerado en este estudio.

Una propiedad fundamental que debe cumplir un diseño experimental es la propiedad de ortogonalidad, definida en el apartado 10.3.3. Dicha propiedad es la que permite diferenciar los efectos de cada uno de los factores sobre la variable dependiente [3]. Los diseños completos o equilibrados (como el seleccionado en el presente caso) tienen la propiedad fundamental que todos los efectos (efectos simples, interacciones entre efectos simples, y efectos de orden mayor) son ortogonales entre sí [6]. Por ello, en este caso, la propia selección del tipo de diseño experimental garantiza el cumplimiento de la propiedad de ortogonalidad del diseño. Una manera alternativa de verificar que se cumple la propiedad de ortogonalidad es analizar la matriz de correlaciones del diseño experimental. Para el diseño experimental considerado en este trabajo, dicha matriz corresponde con la matriz identidad. Esto demuestra que el diseño experimental considerado es un diseño completamente ortogonal, que por lo tanto, no presenta ninguna correlación entre los diferentes factores. Esto garantiza que se pueden obtener estimaciones del efecto de cada factor, sin sesgo alguno debido a los efectos del resto de factores.

Tabla 14.3: Tratamientos considerados en el diseño experimental

Tratamiento	Nivel T_{cell}	Nivel H_{H_2}	Nivel H_{aire}
(-;-;-)	-1	-1	-1
(-;-+)	-1	-1	+1
(-;+-)	-1	+1	-1
(-;++)	-1	+1	+1
(+;-;-)	+1	-1	-1
(+;-+)	+1	-1	+1
(++;-)	+1	+1	-1
(++;+)	+1	+1	+1
(0;0;0)	0	0	0

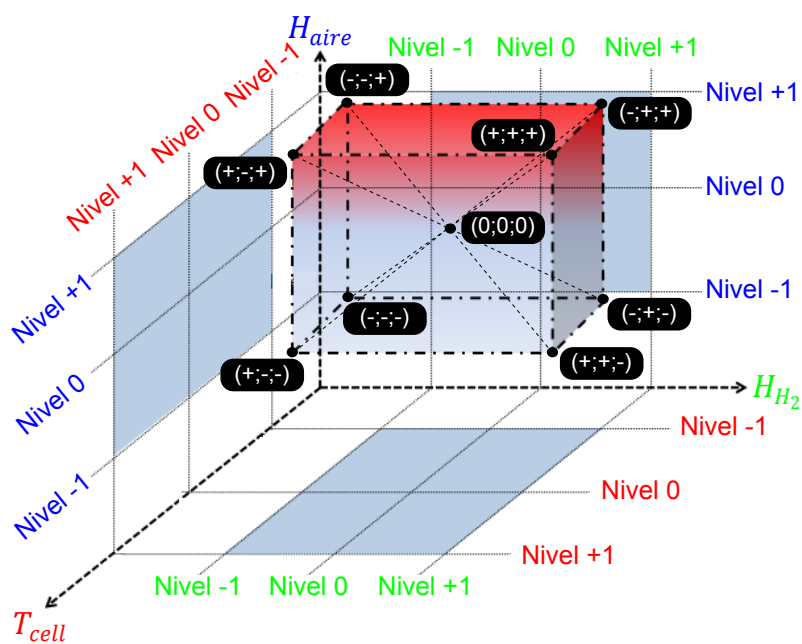


Figura 14.1: Prisma de tratamientos para el diseño factorial 2^3 con centerpoint

14.2.4 Orden de experimentos

Como se vio en el apartado 10.3.4, otro aspecto importante de un diseño experimental es el orden en el que se realizan los diferentes experimentos. Una de las hipótesis principales necesarias para poder realizar el estudio estadístico de los resultados del diseño experimental, es que los experimentos deben ser independientes entre sí desde un punto de vista probabilístico [1]. La mejor manera de asegurar el cumplimiento de esta hipótesis es emplear un diseño completamente aleatorizado [3]. En dicho tipo de diseño experimental el orden de los experimentos es totalmente aleatorio. Al aleatorizar el orden de los experimentos, se aleatorizan todos los factores no controlados por el experimento. De esta manera se transforma la variabilidad sistemática en ruido aleatorio, previniendo así, la introducción de sesgos en el experimento debidos al orden de las experiencias [6].

En este estudio, se optó por emplear un diseño completamente aleatorizado por bloques de réplica: el orden de los experimentos se determina aleatoriamente, pero se realizan todos los experimentos de un bloque de réplicas antes de pasar al siguiente. Por lo tanto, dentro de cada uno de los 2 bloques de réplicas, el orden de los diferentes tratamientos se determinó aleatoriamente. Al igual que en el apartado 10.3.4, el método empleado en este estudio para la aleatorización fue un método probabilístico simple. Dicho método se implementó en Mathcad[®]. El programa implementado en Mathcad[®] generó el orden aleatorio que se siguió para realizar los diferentes experimentos del diseño experimental, en cada uno de los 2 bloques de réplicas. La tabla 14.4 resume el orden de los diferentes experimentos realizados en este estudio.

Tabla 14.4: Orden de los experimentos

(a) Bloque de réplica 1			(b) Bloque de réplica 2		
Orden	Bloque	Tratamiento	Orden	Bloque	Tratamiento
1	1	(+; +; +)	10	2	(-; -; +)
2	1	(-; -; +)	11	2	(-; +; -)
3	1	(0; 0; 0)	12	2	(+; +; -)
4	1	(+; -; -)	13	2	(-; -; -)
5	1	(+; +; -)	14	2	(-; +; +)
6	1	(-; +; -)	15	2	(+; +; +)
7	1	(-; -; -)	16	2	(0; 0; 0)
8	1	(+; -; +)	17	2	(+; -; +)
9	1	(-; +; +)	18	2	(+; -; -)

14.3 Metodología

Para cada uno de los ensayos considerados en el diseño experimental propuesto en el apartado 14.2, se comenzó por realizar la medida de la curva de polarización de la monocelda estudiada en las condiciones de operación asociadas al ensayo en cuestión. Tras dicha medida, se realizó la medida del espectro EIS de la monocelda, a diferentes corrientes de operación. El rango de corrientes de operación considerado para cada experimento considerado en el diseño experimental fue $I_{DC} \in \{0.5 \text{ A}; 1 \text{ A}; 2 \text{ A}; \dots; I_{DC_{max}}\}$, donde $I_{DC_{max}}$ corresponde con la máxima corriente de polarización que garantiza que ninguna de las celdas del stack “caiga” en ningún momento de la medida EIS. Dicha corriente máxima depende de las condiciones de operación, y por lo tanto, varía de un experimento a otro. En cada experimento, $I_{DC_{max}}$ se estimó a partir de la curva de polarización experimental, medida antes de realizar las medidas EIS. En la mayoría de los experimentos considerados en el diseño experimental, $I_{DC_{max}}$ es del orden de 9 A. Tras el conjunto de medidas EIS, se realizó una segunda medida de la curva de polarización de la monocelda estudiada.

Las medidas de la curva de polarización se realizaron siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 12.2; mientras que las medidas EIS se efectuaron empleando el montaje experimental descrito en el apartado 7.5, con los parámetros de medida óptimos (apartado 10.9) y la amplitud de perturbación óptima (apartado 11.7). Las medidas EIS no se realizaron de forma secuencial (v.g. I_{DC} creciente), sino que se realizaron en orden aleatorio. Como se explicó en el apartado 8.5.3, el empleo de esta estrategia permite ortogonalizar los factores I_{DC} y tiempo. De esta manera es posible distinguir los efectos de la corriente de operación de los efectos de posibles derivas temporales del sistema. El orden aleatorio de las medidas EIS se determinó individualmente, para cada uno de los experimentos considerados en el diseño experimental, empleando el programa de Mathcad[®] implementado para determinar ordenes aleatorios.

Se decidió medir dos veces la curva de polarización, antes y después del conjunto de medidas EIS, para comprobar si el punto de operación de la monocelda se había mantenido durante las medidas EIS. En caso de que se produzca un drift significativo del sistema, la curva de polarización medida antes de las medidas EIS es significativamente diferente a la curva de polarización medida después de las medidas EIS. Por este motivo, en este trabajo se decidió considerar el siguiente criterio: en caso de que las dos curvas de polarización presenten diferencias significativas (i.e. superiores al 5 % en al menos el 5 % de los puntos), se considera que ha ocurrido un drift significativo en el sistema desde el inicio del experimento hasta el final de dicho experimento. En ese caso, los datos experimentales obtenidos se consideran inconsistentes, y se desechan (repitiéndose el experimento). Por el contrario, en caso de que las dos curvas de polarización no presenten diferencias significativas, se considera que el punto de operación se ha mantenido durante la totalidad del experimento. En ese caso, se aceptan los resultados experimentales obtenidos, y se realiza la media aritmética punto a punto de las dos curvas de polarización. La curva obtenida es la que se considera como la curva de polarización en las condiciones de operación asociadas al experimento realizado. Para cada una de las corrientes de operación a las que se

medió el espectro EIS, se determinó el corte de bajas frecuencias del espectro con el eje real a partir de la media de las dos curvas de polarización experimentalmente obtenidas, empleando el método descrito en el apartado 7.8.

El precondicionado de una pila de combustible puede influir fuertemente en sus espectros EIS y en su curva de polarización [7]. Para minimizar el efecto memoria entre un experimento y el anterior, se decidió emplear el mismo precondicionado antes de cada uno de los experimentos. Dicho precondicionado consistió en dejar la pila de combustible operando a 1 A durante 20 minutos, en las condiciones de operación asociadas al experimento que se iba a realizar. Además entre cada una de las medidas del experimento (curva de polarización 1, medida EIS 1, medida EIS 2, ..., medida EIS n, y curva de polarización 2) se dejó un periodo de estabilización de 10 minutos, durante el cual se dejó la pila de combustible operando a 1 A, en las condiciones de operación asociadas al experimento en cuestión.

Tras obtener los resultados experimentales de un experimento concreto, se procedió a ajustar los resultados EIS experimentales al modelo dinámico. Para empezar, se ajustó cada uno de los espectros EIS experimentales (i.e. para diferentes I_{DC}) al circuito equivalente seleccionado en este trabajo, presentado en el apartado 12.8 (figura 12.31). En dichos ajustes al circuito equivalente se consideró la restricción de R_0 en función de R_p (obtenida a partir de la curva de polarización experimental mediante el método descrito en el apartado 7.8), presentada en el apartado 12.4.10. De dichos ajustes se obtuvo el conjunto de parámetros brutos del circuito para cada una de las corrientes de operación a las que se realizó la medida EIS. Posteriormente, empleando las expresiones recogidas en el apartado 12.8, se determinó el conjunto refinado de parámetros del circuito para cada I_{DC} . De esta manera, se consiguió obtener el valor ajustado de cada uno de los 11 parámetros refinados del circuito, para cada una de las corrientes de operación a las que se realizó la medida EIS. Al representar el valor de cada uno de los 11 parámetros refinados del circuito en función de I_{DC} , se obtuvieron las curvas de evolución de cada uno de los 11 parámetros en función de la corriente de operación. A continuación, se ajustó cada una de las 11 curvas de evolución con I_{DC} mediante el modelo empírico correspondiente de los propuestos en el apartado 13.6. De esta manera se obtuvieron los 23 parámetros ajustados del modelo dinámico para el experimento en cuestión: $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3}^0$, $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3}^\infty$, κ_λ , L_{cables} , R_{dr}^0 , R_{dr}^∞ , $\kappa_{R_{dr}}$, τ_{dr}^0 , τ_{dr}^∞ , $\kappa_{\tau_{dr}}$, α_{dr} , δ_{dl}^0 , δ_{dl}^∞ , $\kappa_{\delta_{dl}}$, δ_w^0 , κ_{δ_w} , I_{lim} , R_∞^\ddagger , κ_{R_∞} , L^\ddagger , κ_L , R_0^\ddagger , κ_{R_0} .

Tras ajustar los resultados EIS experimentales al modelo dinámico, se procedió a ajustar la curva de polarización experimental al modelo estacionario. Como se explicó en el apartado 6.9, el modelo estacionario desarrollado en este trabajo tiene 6 parámetros: β_1 , β_2 , α_{cat} , R_{int} , i_{lim} y η_{mixed} . Sin embargo, dos de ellos, R_{int} e i_{lim} , se pueden obtener a partir de los parámetros ajustados del modelo dinámico. Para reducir el número de grados de libertad del ajuste del modelo estacionario, se decidió acoplar el modelo estacionario con el modelo dinámico. De esta manera los parámetros R_{int} e i_{lim} se calculan a partir de los parámetros ajustados del modelo dinámico, en lugar de ser parámetros de ajuste del modelo estacionario. Por una parte, la R_{int} para cada intensidad, $R_{\text{int}}(I)$, se determinó a partir

del modelo ajustado de la evolución de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ en función de I_{DC} , mediante el modelo de Springer presentado en el apartado 12.7. Por otra parte, i_{lim} se obtuvo dividiendo el parámetro del modelo dinámico I_{lim} , por el área efectiva de la monocelda. De esta manera, el modelo estacionario acoplado con el modelo dinámico tiene únicamente 4 parámetros de ajuste: β_1 , β_2 , α_{cat} y η_{mixed} .

Como se comentó en el apartado 6.9, el modelo estacionario desarrollado en este trabajo es un modelo implícito, puesto que U_{cell} es tanto la variable output del modelo estacionario como una variable input del modelo de pérdidas de circuito abierto (cuyo output es a su vez un input del modelo estacionario). Por este motivo, se tuvo que recurrir a un método iterativo para poder emplear el modelo estacionario desarrollado. En este trabajo se decidió acoplar el modelo estacionario con el método de Newton-Raphson: dados unos parámetros del modelo, para cada I considerada, el método de Newton-Raphson calcula el potencial de celda U_{cell} correspondiente, resolviendo la ecuación implícita definida por el modelo estacionario. El método de Newton-Raphson sólo es aplicable a ecuaciones de una única variable [8]. Sin embargo, esto no es un problema en el presente caso, puesto que dados los parámetros del modelo y la corriente I , la única incógnita de la ecuación definida por el modelo estacionario es U_{cell} . Además, el método de Newton-Raphson requiere un valor de inicialización, puesto que la única manera de asegurar la convergencia de este método numérico es emplear un valor inicial lo suficientemente cercano a la solución buscada [9]. En este trabajo, se decidió tomar como valor de inicialización el valor de U_{cell} obtenido al suponer que la corriente que atraviesa el cortocircuito interno es nula ($I_{CC} = 0\text{ A}$). Bajo este supuesto, el modelo estacionario se convierte en un modelo explícito, y U_{cell} puede determinarse directamente mediante el modelo estacionario. En otras palabras, dados unos parámetros del modelo y una corriente I , la ecuación implícita se convierte en explícita suponiendo que $I_{CC} = 0\text{ A}$. A partir de la ecuación explícita así obtenida, se obtiene una primera estimación de U_{cell} para la I considerada. Se sabe que el efecto de las corrientes de cortocircuito interno no es excesivamente grande, por lo que se deduce que la U_{cell} estimada a partir de la ecuación explícita es una buena aproximación inicial de la U_{cell} solución de la ecuación implícita. Dicha U_{cell} estimada a partir de la ecuación explícita corresponde con el valor de inicialización que se introduce en el método de Newton-Raphson. El procedimiento anterior es aplicable a una corriente I dada, por lo que, para una curva de polarización completa hay que repetir el procedimiento anterior para cada una de las corrientes consideradas en la curva de polarización. En este trabajo, el algoritmo anterior se implementó en Labview®. La rutina de Labview® implementada se basa en el VI Newton Raphson Zero Finder de la distribución general de Labview®. En esta Tesis, se empleó el algoritmo de Levenberg-Marquardt para ajustar la curva de polarización experimental al modelo estacionario acoplado con el método de Newton-Raphson. De esta manera, al ajustar el modelo estacionario acoplado con el método de Newton-Raphson a la curva de polarización experimental se obtuvieron los valores ajustados de los 4 parámetros del modelo estacionario acoplado con el modelo dinámico: β_1 , β_2 , α_{cat} y η_{mixed} .

Método de Newton-Raphson

El método de Newton-Raphson, también conocido como método de Newton o método de Newton-Fourier, corresponde con un método numérico iterativo para la aproximación de los ceros o raíces de una función real. Una primera versión embrionaria del método fue descrita por Isaac Newton en “De analysi per aequationes numero terminorum infinitas” (Sobre el análisis mediante ecuaciones con un número infinito de términos), en 1669. En 1690, Joseph Raphson publicó una versión simplificada del método en su obra “Analysis aequationum universalis” (Análisis de ecuaciones universales). Finalmente, en 1740, Thomas Simpson propuso el método en su versión moderna: un método iterativo para resolver ecuaciones no lineales basado en el Cálculo.

Para empezar con el método de Newton-Raphson se debe considerar un valor inicial suficientemente cercano a la raíz buscada. La base del método consiste en aproximar la función por su tangente en el punto de abscisa igual al valor inicial. Posteriormente, se calcula el corte con el eje de las abscisas de la tangente anterior. Dicho punto de corte suele ser una aproximación mejor de la raíz de la función que el valor inicial. El valor obtenido se puede considerar como valor inicial, comenzando así una nueva iteración del método. En general, la convergencia del método es cuadrática. Esto implica que, en el entorno de la raíz de la función, el número de dígitos correctos de la aproximación, se duplica al menos en cada iteración.

A pesar de ser un método muy potente, presenta una serie de inconvenientes. El primero de ellos es que requiere calcular la derivada de la función. Sin embargo, en muchos casos, no se puede obtener una expresión analítica de la derivada de la función, o dicha función puede requerir un alto coste computacional para su evaluación. En estos casos, se debe aproximar la derivada mediante la pendiente de una secante definida por dos puntos cercanos de la función. El uso de este método resulta en una convergencia más lenta. El segundo de ellos es la importancia de la selección del valor de inicialización. La selección de un valor inicial demasiado alejado de la raíz puede desembocar en la no convergencia del método. Finalmente, para raíces de multiplicidad mayor a la unidad, la convergencia del método es únicamente lineal: los errores de aproximación se reducen por un factor constante con cada iteración del método.

Sea $f : [a; b] \rightarrow \mathbb{R}$ una función real diferenciable en el intervalo $[a; b]$. Y sea la ecuación $f(x) = 0$. Se quiere obtener una estimación de una solución de dicha ecuación. Se considera un valor de inicialización, $x^{<0>}$. La aproximación por el método de Newton-Raphson de la solución de la ecuación, en la iteración $n + 1$, viene dada por la expresión siguiente:

$$x^{<n+1>} = x^{<n>} - \frac{f(x^{<n>})}{f'(x^{<n>})}$$

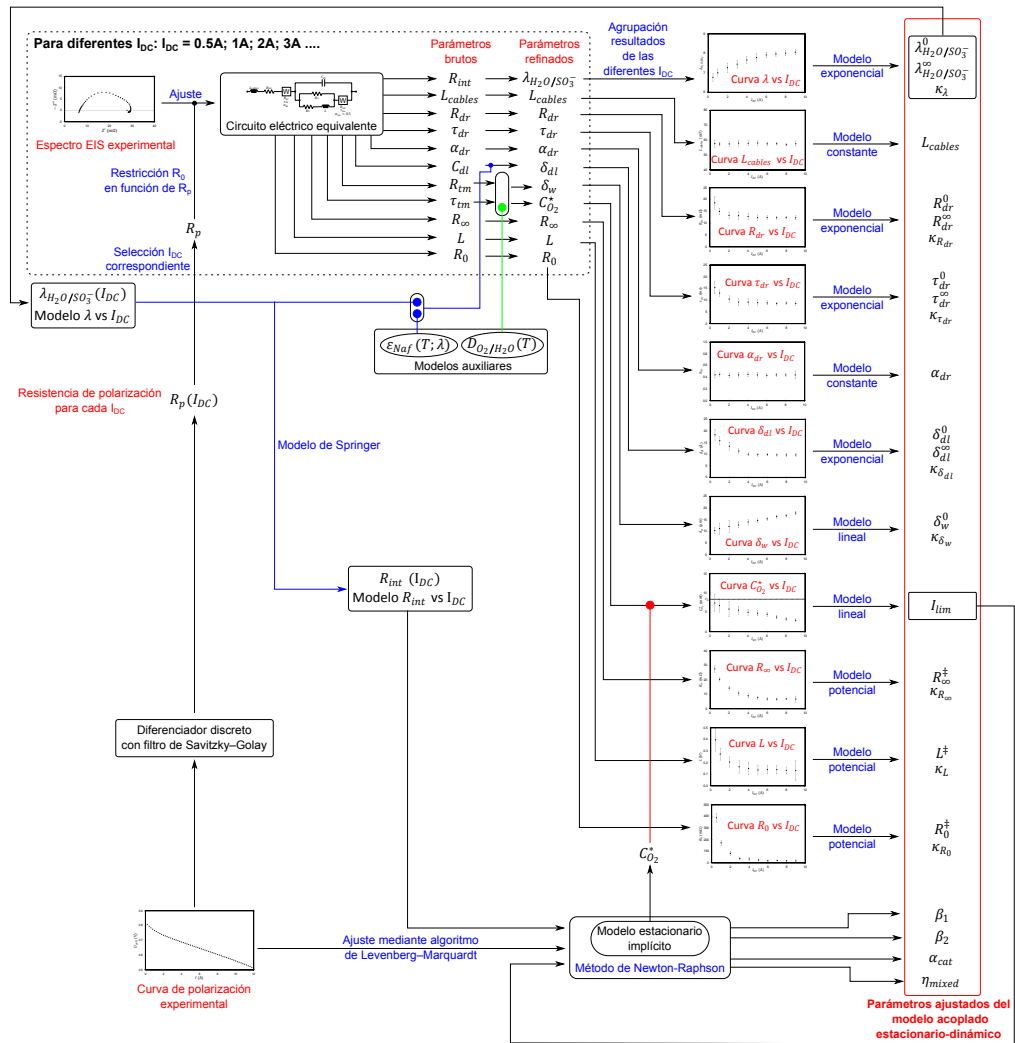


Figura 14.2: Esquema resumen del algoritmo empleado para analizar los resultados experimentales de cada experimento

La figura 14.2 resume el algoritmo empleado para analizar los datos experimentales obtenidos en cada uno de los experimentos considerados en el diseño experimental presentado en el apartado 14.2. En este trabajo, dicho algoritmo se implementó totalmente en Labview®. El programa de Labview® implementado toma como inputs los resultados experimentales (curva de polarización y espectros EIS) y devuelve los 23 parámetros ajustados del modelo dinámico y los 4 parámetros ajustados del modelo estacionario.

Al emplear el algoritmo anteriormente descrito con los resultados experimentales obtenidos en cada uno de los 18 experimentos considerados en el diseño experimental, se obtuvieron los valores ajustados de los 27 parámetros del modelo acoplado estacionario-dinámico en cada una de las condiciones de operación consideradas. Cada uno de los 27 parámetros se consideró como una variable output del diseño experimental. Para estudiar el efecto de las condiciones de operación sobre los parámetros del modelo estacionario-dinámico, se realizó un análisis estadístico de los resultados obtenidos. En primer lugar, se realizó un análisis ANOVA para determinar qué factores tienen un efecto estadísticamente significativo, y el signo de dicho efecto, sobre cada una de las 27 variables dependientes. En segundo lugar, se empleó un método de regresión para obtener un modelo empírico que relaciona cada una de las 27 variables dependientes con los factores que tienen un efecto significativo sobre dicha variable. Dicho estudio estadístico se realizó empleando el paquete estadístico Statgraphics® Centurion XVI.

14.4 Resultados experimentales

La figura 14.3 muestra los espectros EIS experimentales obtenidos en el tercer experimento, que corresponde con la primera réplica del centerpoint ($T_{cell} = 50^{\circ}\text{C}$, $T_{hum_{H_2}} = 57^{\circ}\text{C}$ y $T_{hum_{aire}} = 42^{\circ}\text{C}$). Se puede observar como el circuito eléctrico equivalente seleccionado en este trabajo, es capaz de ajustar perfectamente los 10 espectros experimentales obtenidos en este experimento. El coeficiente de determinación de los ajustes obtenidos siendo superior al 99.98 %, para las 10 corrientes de polarización.

La figura 14.4 muestra las gráficas de evolución de los 11 parámetros refinados del circuito con I_{DC} , obtenidas en la primera réplica del experimento (0;0;0). Se puede observar como los modelos empíricos propuestos son capaces de ajustar perfectamente el comportamiento experimental de cada uno de los 11 parámetros refinados del circuito con I_{DC} . El coeficiente de determinación mínimo siendo superior al 96.00 %.

Finalmente, la figura 14.5 muestra la curva de polarización experimental obtenida en la primera réplica del experimento (0;0;0). Se puede observar como el modelo estacionario ajustado, con un coeficiente de determinación del 99.99 %, es capaz de reproducir perfectamente la curva de polarización experimental. Nótese que no se ha podido obtener experimentalmente la zona de polarización por concentración de la monocelda de combustible. Como se explicó en el apartado 2.1.2, esto se debe a que otras celdas del stack

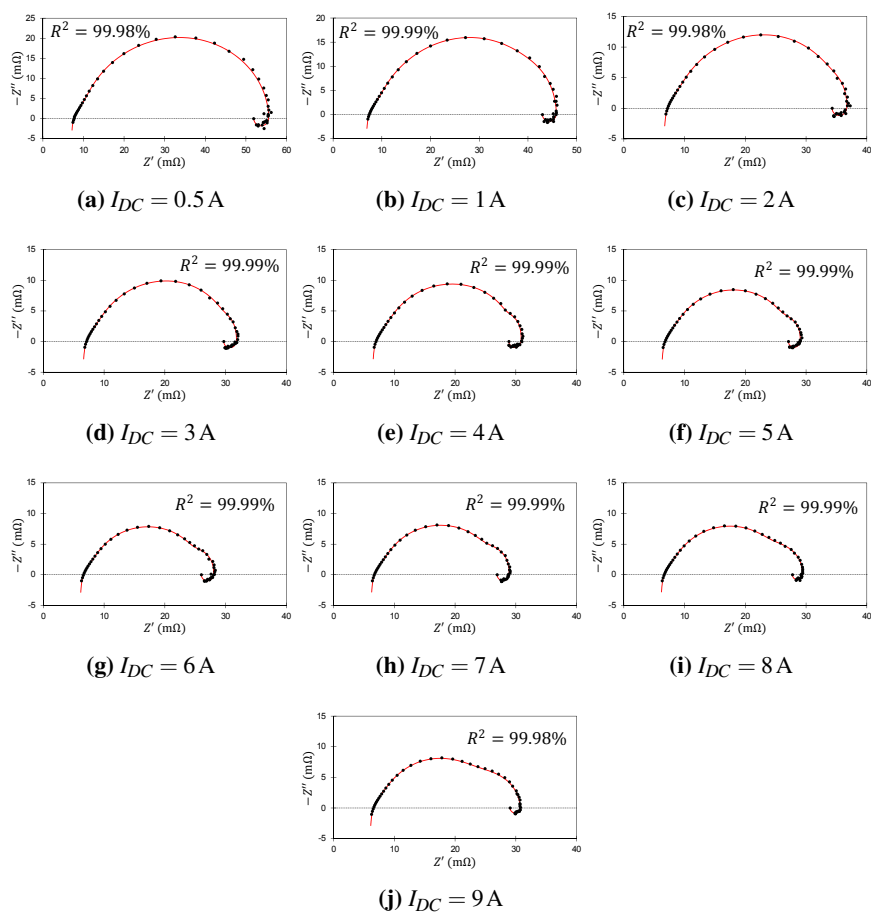


Figura 14.3: Ajuste de los espectros EIS experimentales obtenidos en la primera réplica del centropoint

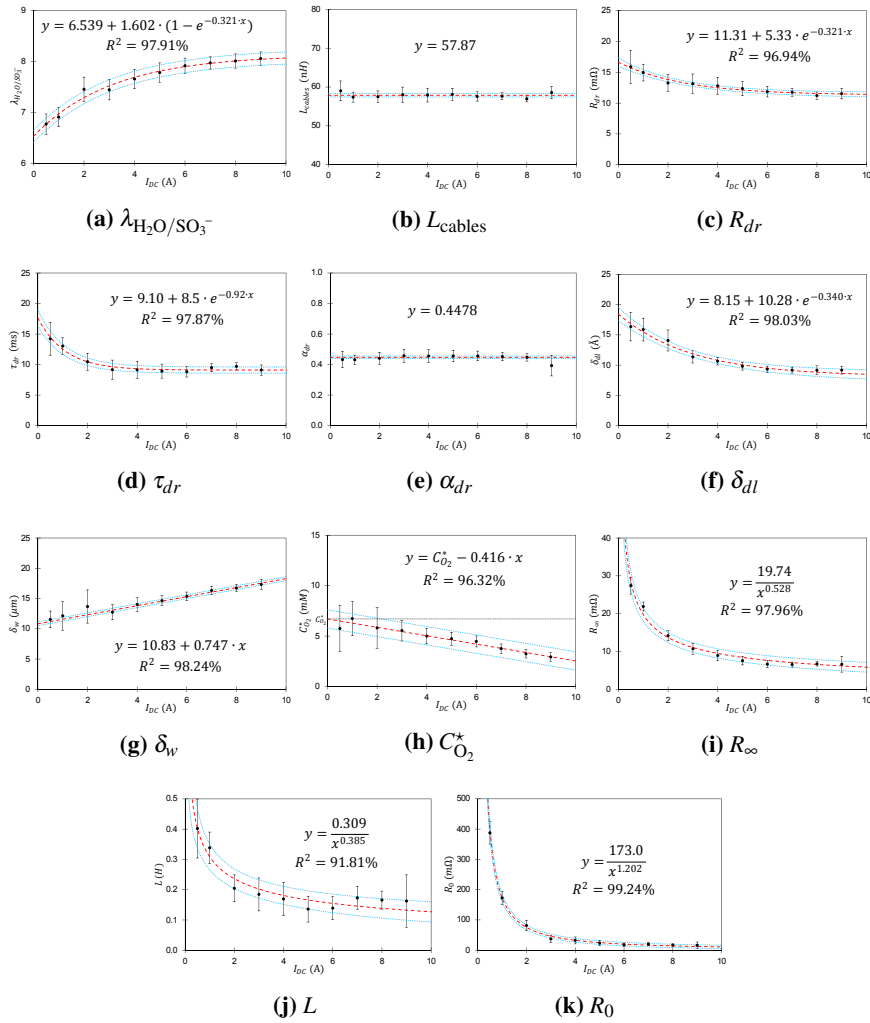


Figura 14.4: Modelos ajustados del efecto de I_{DC} sobre cada uno de los parámetros refinados del circuito equivalente, en el caso de la primera réplica del centerpoint

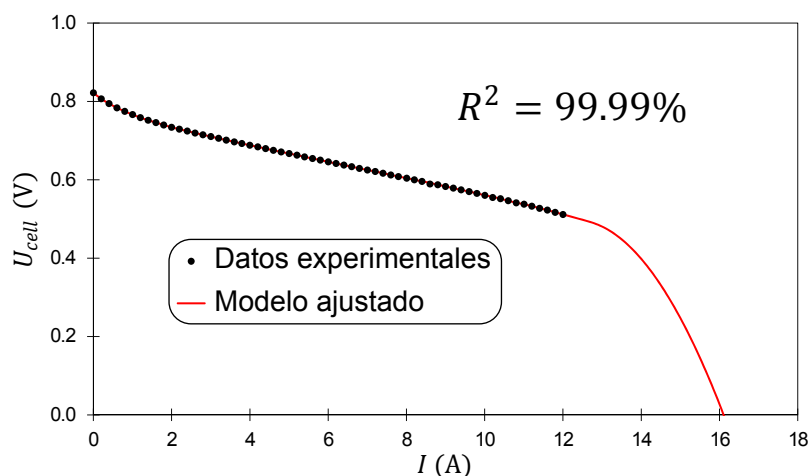


Figura 14.5: Ajuste de la curva de polarización experimental obtenida en la primera réplica del centerpoint

“caen” antes que la monocelda estudiada, obligando a parar el barrido antes de obtener la zona final de la curva de polarización de la monocelda de interés.

De las figuras 14.3, 14.4 y 14.5 se deduce que el modelo estacionario-dinámico desarrollado en la presente Tesis es capaz de modelar perfectamente el comportamiento de la monocelda sobre la que se centra este trabajo, tanto en términos de curva de polarización como en términos de espectros EIS. La tabla 14.5 recoge el valor de cada uno de los 27 parámetros obtenido al ajustar el modelo estacionario-dinámico a los resultados experimentales generados durante la primera réplica del experimento (0;0;0). Se observa que todos los valores recogidos en la tabla 14.5 son consistentes con la explicación física del parámetro correspondiente. Esto demuestra que el modelo estacionario-dinámico desarrollado en este trabajo, no sólo es capaz de reproducir adecuadamente el comportamiento experimental de la monocelda estudiada, sino que sus parámetros tienen un sentido físico.

Por razones de claridad y concisión, en este apartado sólo se han mostrado los resultados obtenidos en uno de los 18 experimentos realizados en el marco del diseño experimental considerado. Los resultados obtenidos en los otros 17 experimentos son similares a los presentados en este apartado, correspondientes a la primera réplica del experimento (0;0;0).

Tabla 14.5: Parámetros del modelo estacionario-dinámico ajustado a los resultados experimentales obtenidos durante la primera réplica del centerpoint

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
Modelo estacionario			
β_1	V	-0.9530	± 0.0047
β_2	$\text{mV} \cdot \text{K}^{-1}$	3.136	± 0.084
α_{cat}		0.535	± 0.032
η_{mixed}	mV	158.89	± 0.33
Modelo dinámico			
$\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$		6.539	± 0.023
$\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$		8.141	± 0.084
κ_λ	A^{-1}	0.321	± 0.024
L_{cables}	nH	57.87	± 0.43
R_{dr}^0	m Ω	16.64	± 0.39
R_{dr}^∞	m Ω	11.31	± 0.25
$\kappa_{R_{dr}}$	A^{-1}	0.321	± 0.066
τ_{dr}^0	ms	17.6	± 1.0
τ_{dr}^∞	ms	9.10	± 0.19
$\kappa_{\tau_{dr}}$	A^{-1}	0.92	± 0.17
α_{dr}		0.4478	± 0.0081
δ_{dl}^0	\AA	18.43	± 0.74
δ_{dl}^∞	\AA	8.15	± 0.55
$\kappa_{\delta_{dl}}$	A^{-1}	0.340	± 0.058
δ_w^0	μm	10.83	± 0.24
κ_{δ_w}	$\mu\text{m} \cdot \text{A}^{-1}$	0.747	± 0.038
I_{lim}	A	16.1	± 4.2
R_∞^\ddagger	$\text{m}\Omega \cdot \text{A}^{0.528}$	19.74	± 0.46
κ_{R_∞}		0.528	± 0.024
L^\ddagger	$\text{H} \cdot \text{A}^{0.385}$	0.309	± 0.012
κ_L		0.385	± 0.034
R_0^\ddagger	$\text{m}\Omega \cdot \text{A}^{1.202}$	173.0	± 4.1
κ_{R_0}		1.202	± 0.042

14.5 Análisis estadístico de los resultados

Como se introdujo en el apartado 14.3, en este trabajo se ha realizado un análisis estadístico para determinar qué factores del diseño experimental tienen un efecto estadísticamente significativo sobre cada uno de los 27 parámetros del modelo; y se ha realizado un análisis de regresión para obtener el modelo de regresión que modela el efecto sobre cada uno de los parámetros, de los factores con un efecto estadísticamente significativo sobre dicho parámetro. El elevado número de parámetros hace totalmente inviable presentar aquí la totalidad de los resultados de los análisis ANOVA y de regresión. Por este motivo, se decidió presentar en este apartado únicamente las conclusiones principales de los estudios estadísticos. Los estudios estadísticos completos, junto con las validaciones pertinentes, se pueden consultar en los apéndices de esta Tesis, disponibles en la versión electrónica de este documento.

14.5.1 Parámetros del modelo estacionario

14.5.1.1 Parámetro β_1

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente β_1 en el rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro β_1 , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$\beta_1 = \beta_{1_{cte}} \quad (14.2)$$

Donde $\beta_{1_{cte}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\beta_1 = (-0.9528 \pm 0.0021) \text{ V (95.0 \%)}$$

En bibliografía se pueden encontrar los siguientes valores para el parámetro β_1 : -0.954 V [10], -0.9514 V [11], $(-0.951 \pm 0.056) \text{ V}$ [12] y $(-0.9481 \pm 0.0042) \text{ V}$ [13]. El valor obtenido en este trabajo para dicho parámetro es consistente con todos los datos bibliográficos anteriormente mencionados.

En el apartado 6.6.1 se vio que el parámetro β_1 viene dado por la expresión siguiente:

$$\beta_1 = -\frac{E_a^{cat}}{\alpha_{cat} \cdot n_{cat} \cdot \mathcal{F}} - \frac{E_a^{ano}}{2 \cdot \mathcal{F}} \quad (14.3)$$

Por un lado, n_{cat} y \mathcal{F} no dependen de ninguno de los 3 factores, por tratarse de constantes. Por otro lado, en el apartado 14.5.1.3, se comprobó que el parámetro α_{cat} no depende de ninguno de los factores contemplados en el diseño experimental. Las energías de activación, E_a^{cat} y E_a^{ano} , no dependen de la temperatura [14]. Por lo tanto, el hecho de que el parámetro β_1 no dependa ni de la temperatura de operación ni de las humedades de los gases de entrada demuestra que las energías de activación no dependen de las humedades. Se deduce que el nivel de humedad en los gases de entrada no modifica el mecanismo de reacción de la reacción electroquímica. Esto explica porque el parámetro β_1 no depende ni de la temperatura ni de la humedad de los gases de entrada.

14.5.1.2 Parámetro β_2

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que el factor T_{cell} y la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$ tienen un efecto significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente β_2 . Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 2 términos: el factor principal T_{cell} , y la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$. Es recomendable incluir en un modelo de regresión todos los factores que aparecen en las interacciones significativas, aún cuando los efectos principales de dichos factores no son significativos [6]. Por este motivo, se decidió incluir también en el modelo de regresión al factor H_{aire} ; puesto que pese a tener un efecto principal no significativo, está presente en la interacción significativa. El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente β_2 corresponde con:

$$\beta_2 = \beta_{2cte} + \beta_{2T_{cell}} \cdot T_{cell} + \beta_{2H_{aire}} \cdot H_{aire} + \beta_{2T_{cell} \cdot H_{aire}} \cdot T_{cell} \cdot H_{aire} \quad (14.4)$$

Donde β_{2cte} denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\beta_{2T_{cell}}$ y $\beta_{2H_{aire}}$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal del factor T_{cell} y del factor H_{aire} . Finalmente, $\beta_{2T_{cell} \cdot H_{aire}}$ es el coeficiente de regresión asociado a la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$. La tabla 14.6 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión, y la figura 14.6 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de β_2 . Los valores de β_2 dados por el modelo de regresión son consistentes con los datos bibliográficos disponibles para dicho parámetro: $3.54 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$ [10], $3.12 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$ [11], y $(3.12 \pm 0.20) \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$ [12].

Por un lado, en la figura 14.6 se observa que al aumentar la temperatura de operación para humedades del aire bajas y moderadas, el parámetro β_2 disminuye. Por el contrario, para

Tabla 14.6: Coeficientes del modelo de regresión de β_2

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\beta_{2_{cte}}$	$mV \cdot K^{-1}$	3.322	± 0.042
$\beta_{2_{T_{cell}}}$	$\mu V \cdot K^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$	-5.53	± 0.71
$\beta_{2_{H_{aire}}}$	$mV \cdot g_{aire} \cdot K^{-1} \cdot g_{H_2O}^{-1}$	-9.6	± 3.7
$\beta_{2_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}$	$\mu V \cdot g_{aire} \cdot K^{-1} \cdot ^\circ C^{-1} \cdot g_{H_2O}^{-1}$	359	± 63
R^2	%	93.94	

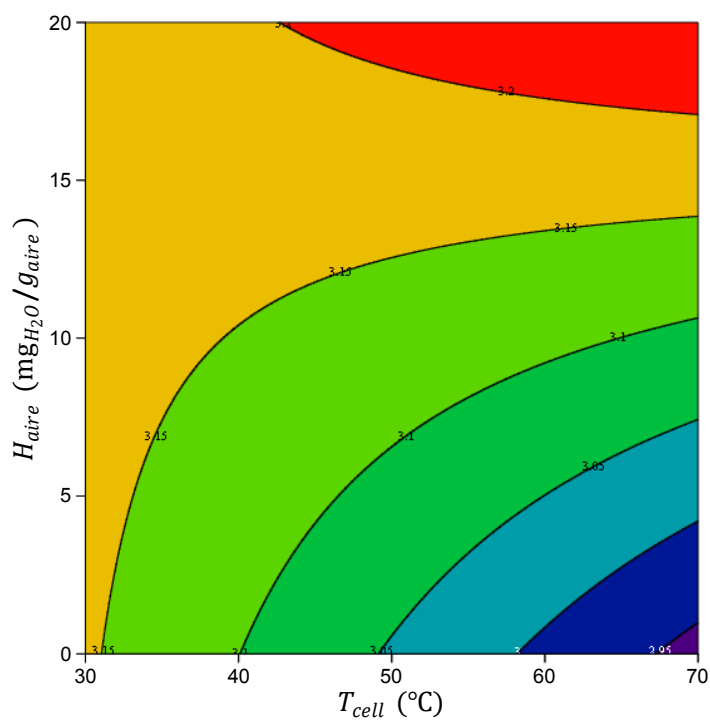


Figura 14.6: Gráfico de contornos del modelo de regresión de β_2 , expresado en $mV \cdot K^{-1}$

humedades del aire elevadas, un aumento de la temperatura de operación causa un aumento de β_2 . Por otro lado, se observa que un aumento de la humedad del aire se traduce en un aumento en β_2 . Sin embargo, el aumento debido a uno de los parámetros depende del valor del otro parámetro: el aumento en el parámetro β_2 asociado a un aumento de 1 °C en la temperatura de operación no es el mismo para una humedad del aire baja que para una humedad alta. Esto se debe a la curvatura que presenta el modelo de regresión propuesto. Dicha curvatura emerge del término de interacción. Así por ejemplo, se puede observar que para una temperatura de operación de 30 °C, el parámetro β_2 es casi constante en todo el rango de humedades del aire consideradas; mientras que a una temperatura de 70 °C, el parámetro β_2 es mucho más sensible a la humedad del aire. En el apartado 6.6.1 se vio que el parámetro β_2 viene dado por la expresión siguiente:

$$\beta_2 = \frac{\mathcal{R}}{\alpha_{cat} \cdot n_{cat} \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln \left[n_{cat} \cdot \mathcal{F} \cdot A \cdot k_{cat}^0 \cdot (C_{H^+}^*)^{1-\alpha_{cat}} \cdot (C_{H_2O}^*)^{\alpha_{cat}} \right] + \frac{\mathcal{R}}{2 \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln \left[4 \cdot \mathcal{F} \cdot A \cdot k_{ano}^0 \cdot C_{H_2}^* \right] \quad (14.5)$$

Evidentemente, \mathcal{R} , n_{cat} , \mathcal{F} y A no dependen de ninguno de los tres factores, por tratarse de constantes. Además, como se verá en el apartado 14.5.1.3, el parámetro α_{cat} no depende de ninguno de los factores contemplados en el diseño experimental. Las constantes intrínsecas de la reacción, k_{cat}^0 y k_{ano}^0 , dependen del mecanismo de reacción y de la temperatura [14]. En el apartado 14.5.1.1, se demostró que el mecanismo de reacción no cambia con el nivel de humedad de las corrientes de los gases de entrada. Por lo tanto, en principio, k_{cat}^0 y k_{ano}^0 deberían variar únicamente con la temperatura de operación. Dicha variación se rige por la ley de Arrhenius: k_{cat}^0 y k_{ano}^0 aumentan exponencialmente con la temperatura. Por lo tanto, para una temperatura dada, k_{cat}^0 y k_{ano}^0 son también constantes, y no dependen de la humedad del aire. Además, a una temperatura dada, las variaciones en la humedad del aire de entrada no afectan al compartimento anódico. El segundo miembro de la ecuación 14.5 está asociado con el compartimento anódico. Se deduce que a una temperatura dada, dicho segundo miembro permanece constante con la humedad del aire. En consecuencia, las variaciones de β_2 con H_{aire} se deben a la variación de las concentraciones efectivas de agua y de protones, $C_{H_2O}^*$ y $C_{H^+}^*$. Un aumento de la humedad del aire provoca un aumento de la fracción molar de agua en la cámara de gas catódica, que a su vez se traduce por un aumento de $C_{H_2O}^*$. Dicho aumento de $C_{H_2O}^*$ se traduce en un aumento del primer miembro de la ecuación 14.5. Puesto que el segundo miembro de dicha ecuación es constante para una temperatura dada, el aumento del primer miembro con la humedad del aire es la razón por la que β_2 aumenta con H_{aire} para una temperatura dada.

Como se mencionó anteriormente, un aumento de la temperatura causa un aumento de k_{cat}^0 y k_{ano}^0 . Además, un aumento de la temperatura se traduce en un aumento de los coeficientes de difusión. Se deduce que, en principio, un aumento de la temperatura debería causar un aumento de las concentraciones efectivas, y por lo tanto, un aumento de β_2 .

Sin embargo, esta tendencia de β_2 con la temperatura no se observa en todo el rango de humedades del aire. Esto se debe a que además de la difusión, también tiene lugar el fenómeno de secado. Del modelo de transporte construido en el apartado 6.8, se deduce que la concentración efectiva de hidrógeno, $C_{H_2}^*$, aumenta ligeramente con la temperatura; y por lo tanto, que un aumento de la temperatura se traduce en un aumento del segundo término de la ecuación 14.5. Por una parte, para humedades de aire elevadas, el intake de agua es suficiente para prevenir el secado de la membrana. En estas condiciones, un aumento de la temperatura causa un aumento de $C_{H_2O}^*$ y $C_{H^+}^*$, por aumento de los coeficientes de difusión efectivos. Esto se traduce en un aumento del primer término con la temperatura. Por lo tanto, para humedades de aire elevadas, un aumento de la temperatura provoca que aumenten ambos términos de la ecuación 14.5; y por lo tanto, que aumente β_2 . Por otra parte, para humedades de aire bajas, el fenómeno de secado es significativo. A causa de dicho fenómeno, la concentración efectiva de agua disminuye al aumentar la temperatura. En estas condiciones de humidificación de la corriente de aire, el primer término de la ecuación 14.5 disminuye con la temperatura. El descenso del primer término es más pronunciado que el aumento del segundo término; lo que resulta en una disminución de β_2 con la temperatura, para humedades del aire bajas. Finalmente, para humedades del aire moderadas, el proceso de secado no es tan severo, por lo que el descenso con la temperatura del primer término es del mismo orden que el aumento con la temperatura del segundo término. Por este motivo, β_2 es prácticamente constante con la temperatura, para humedades del aire moderadas.

14.5.1.3 Parámetro α_{cat}

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente α_{cat} en el rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro α_{cat} , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$\alpha_{cat} = \alpha_{cat_{cte}} \quad (14.6)$$

En la expresión anterior, $\alpha_{cat_{cte}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\alpha_{cat} = 0.5317 \pm 0.0019 (95.0 \%)$$

El valor obtenido en este trabajo para el parámetro α_{cat} es consistente con los datos bibliográficos disponibles del coeficiente de transferencia de carga de la ORR en cátodos de pilas de combustible de tipo PEM: 0.565 ± 0.035 [10], 0.5425 ± 0.0018 [11, 12] y 0.5422 ± 0.0022 [15].

El resultado de que el parámetro α_{cat} no dependa significativamente ni de la temperatura de operación ni de las humedades de los gases de entrada, es consistente con la definición del coeficiente de transferencia de carga, según la cual el coeficiente de transferencia de carga es una constante. Sin embargo, Zhang y sus colaboradores determinaron que el coeficiente de transferencia de carga de la ORR depende tanto de la temperatura como de la humedad del aire [16]. Según los resultados del equipo de Zhang, un aumento de la temperatura o de la humedad del aire, se traduce en un aumento de α_{cat} . En el gráfico de Pareto asociado con el análisis ANOVA de α_{cat} (disponible en los apéndices), se puede observar como pese a no ser significativos, los efectos sobre α_{cat} de los factores temperatura y humedad del aire tienen un signo positivo. Por lo tanto, en el presente estudio se observaron las mismas tendencias de α_{cat} con la temperatura y la humedad, que las observadas por Zhang y su equipo. Sin embargo, en este caso, dichas tendencias no son lo suficientemente fuertes como para ser estadísticamente significativas sobre el ruido experimental. Una posible razón de esto es que el rango considerado de temperaturas y humedades del aire es bastante menor al considerado en el trabajo de Zhang: en el rango considerado en este trabajo, las variaciones de α_{cat} son tan pequeñas que son parcialmente enmascaradas por el ruido experimental. Por lo tanto, incluso si en este trabajo no hay evidencias estadísticas suficientes para corroborar las observaciones del equipo de Zhang, dichas tendencias se pueden intuir por debajo del ruido experimental.

14.5.1.4 Parámetro η_{mixed}

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que el factor T_{cell} es el único de los factores considerados en el diseño experimental que tiene un efecto significativo sobre la variable dependiente η_{mixed} , con un grado de confianza del 95.0 %. Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 1 único término: el factor principal T_{cell} . El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente η_{mixed} corresponde con:

$$\eta_{mixed} = \eta_{mixed_{cte}} + \eta_{mixed_{r_{cell}}} \cdot T_{cell} \quad (14.7)$$

Donde $\eta_{mixed_{cte}}$ denota el término constante del modelo y $\eta_{mixed_{r_{cell}}}$ corresponde con el coeficiente de regresión asociado al efecto principal del factor T_{cell} . La tabla 14.7 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión, y la figura 14.7 muestra el gráfico de la evolución de η_{mixed} con la temperatura de operación, pronosticada por el modelo de regresión ajustado de η_{mixed} . Sobre dicha figura se han superpuesto los datos experimentales obtenidos en este trabajo y los datos bibliográficos obtenidos del trabajo de Zhang y sus colaboradores [17, 18].

Tabla 14.7: Coeficientes del modelo de regresión de η_{mixed}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\eta_{mixed_{cte}}$	V	0.200	± 0.038
$\eta_{mixed_{T_{cell}}}$	$\mu V \cdot ^\circ C^{-1}$	-815	± 71
R^2	%	94.35	

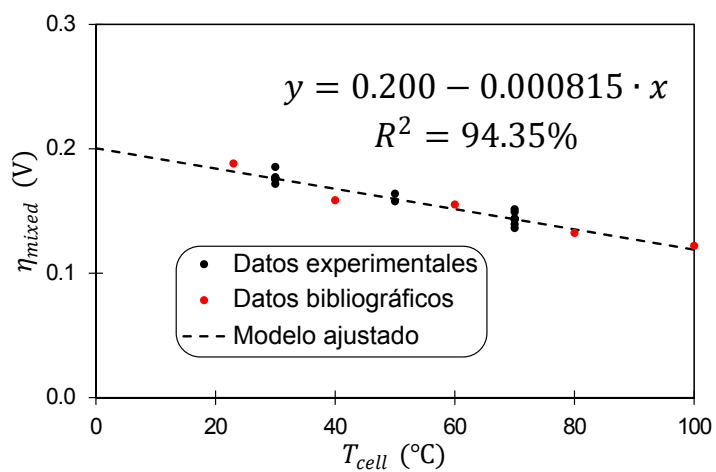
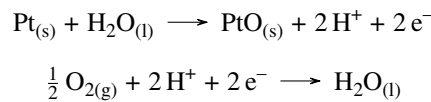


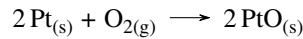
Figura 14.7: Modelo de regresión de η_{mixed}

En la figura 14.7 se puede observar como los datos experimentales obtenidos en este trabajo son consistentes con los resultados del equipo de Zhang, y con el valor de 0.169 V propuesto por Wang y sus colaboradores [19] para las pérdidas a circuito abierto debidas al potencial mixto. Además, se puede observar que el modelo ajustado reproduce correctamente la tendencia de los puntos experimentales.

En la figura 14.7 se observa que η_{mixed} disminuye linealmente con la temperatura, al menos en el rango de temperaturas en el que se dispone de datos. Como se explicó en el apartado 5.1, el potencial mixto se compone del potencial de la semireacción catódica $O_2 \backslash H_2O$, y de la semireacción anódica $Pt \backslash PtO$:



La reacción global asociada al potencial mixto siendo:



Como se definió en el apartado 5.9, η_{mixed} corresponde con la pérdida de potencial debida a la reacción anterior, respecto a la situación con platino puro. Se deduce que η_{mixed} está mayormente asociado con la termodinámica de la pila de combustible. En el apartado 6.5, se determinó que la influencia de la temperatura sobre el potencial termodinámico viene dado por la expresión siguiente:

$$E_T = E_{T_0} + \frac{\Delta s_{T_0}^0}{n \cdot \mathcal{F}} \cdot (T - T_0) \quad (14.8)$$

De la expresión anterior se deduce que E varía linealmente con T ; y que el sentido de variación viene determinado por el signo de $\Delta s_{T_0}^0$. Por un lado, en el apartado 6.5, se calculó que el término $\Delta s_{T_0}^0$ correspondiente a la reacción principal de la pila de combustible es de $-163.180 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Por otro lado, por bibliografía, se sabe que las entropías del platino y del óxido de platino (II) a T_0 son $41.63 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ [20] y $236.91 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ [21] respectivamente. Al emplear estos datos, junto con la entropía del oxígeno a T_0 (tabla 6.3), se obtiene que el término $\Delta s_{T_0}^0$ correspondiente a la reacción de oxidación del platino es de $185.531 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Se deduce que mientras que el potencial termodinámico de la reacción principal disminuye linealmente con la temperatura, el potencial termodinámico de la reacción secundaria aumenta linealmente con la temperatura. En consecuencia, la diferencia entre ambos potenciales disminuye linealmente con la temperatura. Esto explica porque el parámetro η_{mixed} disminuye linealmente con la temperatura. Al calcular la diferencia de pendientes entre las dos rectas de evolución de E en función de T , se obtiene

$370 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$. Como se recoge en la tabla 14.7, la pendiente del modelo de η_{mixed} con T es de $815 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$. Al comparar ambos valores se observa que son del mismo orden de magnitud, aunque la diferencia entre ambos es significativa. Dicha diferencia se explica porque el razonamiento aquí expuesto, del que se obtiene el valor de $370 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, se basa únicamente en argumentos termodinámicos. Sin embargo, en el fenómeno del potencial mixto también intervienen factores cinéticos, no contemplados en este trabajo.

14.5.2 Parámetros del modelo dinámico

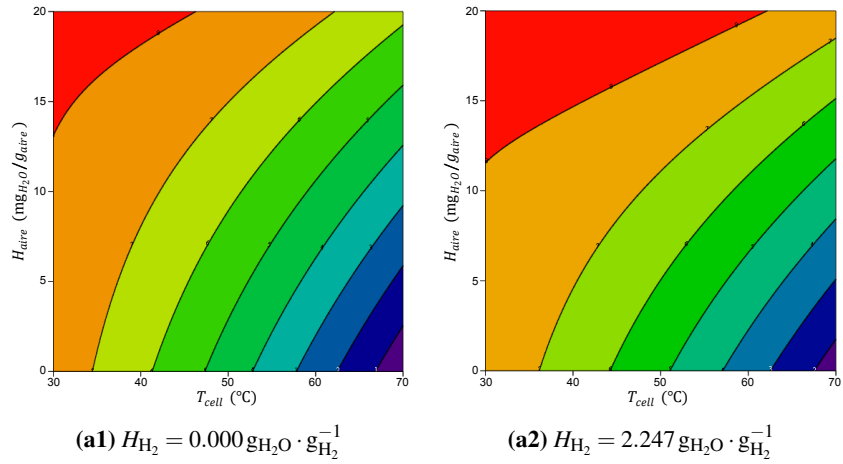
14.5.2.1 Parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que los 3 factores (T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire}), y las interacciones $T_{cell} \cdot H_{\text{H}_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{\text{aire}}$, tienen un efecto significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$. Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 5 términos: los factores principales T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} , y las interacciones $T_{cell} \cdot H_{\text{H}_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{\text{aire}}$. Además, se determinó que los factores T_{cell} y H_{aire} tienen un efecto significativo sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ de orden cuadrático. Por este motivo, se incluyeron en el modelo de regresión, los efectos cuadráticos asociados a T_{cell} y H_{aire} . El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ corresponde con el modelo siguiente:

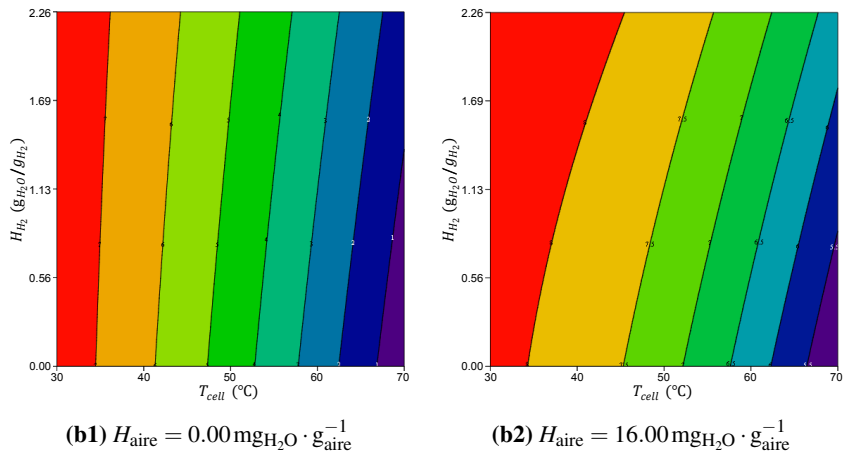
$$\begin{aligned} \lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0 = & \lambda_{\text{cte}}^0 + \lambda_{T_{cell}}^0 \cdot T_{cell} + \lambda_{H_{\text{H}_2}}^0 \cdot H_{\text{H}_2} + \lambda_{H_{\text{aire}}}^0 \cdot H_{\text{aire}} + \lambda_{T_{cell} \cdot H_{\text{H}_2}}^0 \cdot T_{cell} \cdot H_{\text{H}_2} \\ & + \lambda_{T_{cell} \cdot H_{\text{aire}}}^0 \cdot T_{cell} \cdot H_{\text{aire}} + \lambda_{T_{cell}^2}^0 \cdot T_{cell}^2 + \lambda_{H_{\text{aire}}^2}^0 \cdot H_{\text{aire}}^2 \end{aligned} \quad (14.9)$$

Donde λ_{cte}^0 denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\lambda_{T_{cell}}^0$, $\lambda_{H_{\text{H}_2}}^0$ y $\lambda_{H_{\text{aire}}}^0$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} . Los coeficientes $\lambda_{T_{cell} \cdot H_{\text{H}_2}}^0$ y $\lambda_{T_{cell} \cdot H_{\text{aire}}}^0$ son los coeficientes de regresión asociados a las interacciones $T_{cell} \cdot H_{\text{H}_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{\text{aire}}$. Y finalmente, $\lambda_{T_{cell}^2}^0$ y $\lambda_{H_{\text{aire}}^2}^0$ corresponden con los coeficientes de regresión asociados a los efectos cuadráticos de los factores T_{cell} y H_{aire} . La tabla 14.8 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión, y la figura 14.8 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$.

En la figura 14.8, se observa que para H_{H_2} y H_{aire} dados, un aumento de la temperatura de operación se traduce en un descenso de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$. Por otra parte, para una temperatura dada, un aumento de la humedad de uno de los gases, manteniendo constante la humedad del otro gas de entrada, causa un aumento de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$. El modelo de regresión obtenido presenta una curvatura significativa: la variación en $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ asociada a un cambio unitario en uno de los factores depende del nivel de los otros dos factores. Dicha curvatura surge



(a) Plano $T_{cell} - H_{aire}$



(b) Plano $T_{cell} - H_{H_2}$

Figura 14.8: Gráfico de contornos del modelo de regresión de λ_{H_2O/SO_3}^0

Tabla 14.8: Coeficientes del modelo de regresión de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
λ_{cte}^0		9.856	± 0.036
$\lambda_{T_{\text{cell}}}^0$	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	-0.0301	± 0.0027
$\lambda_{H_{\text{H}_2}}^0$	$g_{\text{H}_2} \cdot g_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	-0.371	± 0.066
$\lambda_{H_{\text{aire}}}^0$	$g_{\text{aire}} \cdot g_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	-167.34	± 0.85
$\lambda_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{H}_2}}^0$	$g_{\text{H}_2} \cdot g_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	0.0131	± 0.0043
$\lambda_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}}^0$	$g_{\text{aire}} \cdot g_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	6.66	± 0.10
$\lambda_{T_{\text{cell}}^2}^0$	$^{\circ}\text{C}^{-2}$	-0.00153	± 0.00052
$\lambda_{H_{\text{aire}}^2}^0$	$g_{\text{aire}}^2 \cdot g_{\text{H}_2\text{O}}^{-2}$	-3.15	± 0.12
R^2	%	99.87	

de los términos cuadráticos y de interacción contemplados en el modelo de regresión. Finalmente, se observa que el valor de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ pronosticado por el modelo de regresión, se encuentra en el rango [0.634; 22] en la región del espacio de fase correspondiente a los niveles considerados para cada uno de los 3 factores. Se deduce que los resultados del modelo de regresión ajustado son consistentes con la definición del parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$, introducida en el apartado 12.7. Además, se observa que el valor de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ pronosticado por el modelo de regresión se encuentra en el intervalo [0; 16] en la región del espacio de fase correspondiente a los rangos considerados para cada uno de los 3 factores. Como se explicó en el apartado 13.4.2, el intervalo anteriormente mencionado, corresponde con el intervalo de aplicabilidad del modelo auxiliar de ϵ_{Naf} . Se deduce que $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ se encuentra en el intervalo de aplicabilidad del modelo auxiliar mencionado, en todo el rango considerado para los 3 factores.

Como se definió en el apartado 13.5.1, el parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ corresponde con el parámetro efectivo de contenido en agua de la membrana a circuito abierto ($I_{DC} = 0 \text{ A}$). En otras palabras, dicho parámetro cuantifica el contenido en agua de la membrana cuando no circula corriente por la monocelda de combustible. En circuito abierto, no se produce agua en el compartimento catódico. Se deduce que el contenido en agua de la membrana PEM a circuito abierto viene determinado por dos procesos. El primero es la absorción de agua a partir de los gases humidificados de entrada. Y el segundo es la pérdida de agua a causa del arrastre de agua por las corrientes de gas que atraviesan la monocelda. En unas condiciones de temperatura y humedades dadas, se alcanza un equilibrio entre ambos procesos. El contenido en humedad de la membrana en dicho equilibrio corresponde con $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ para esas condiciones de temperatura y humedades. Para unas humedades dadas, un aumento de la temperatura de operación provoca un aumento de la presión de

vapor del agua sobre la membrana PEM, que a su vez causa un aumento de las pérdidas de agua por arrastre. Al mantenerse constante el término de intake, el aumento del término de pérdidas se traduce en un desplazamiento del equilibrio hacia valores de humedad de la membrana menores. Esta es la razón por la que un aumento de temperatura se traduce en un descenso de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$, para H_{H_2} y H_{aire} dados. Por el contrario, para una temperatura dada, un aumento de la humedad de cualquiera de los dos gases de entrada, provoca un aumento del intake de agua. Dicho aumento se traduce en un desplazamiento del equilibrio hacia valores de humedad de la membrana mayores, puesto que el término de pérdidas se mantiene constante. Esto explica porque para T_{cell} dado, un aumento de la humedad de alguno de los dos gases de entrada se traduce en un aumento de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$. Finalmente, la cantidad absoluta de agua introducida por la corriente de aire es netamente mayor que la introducida por la corriente de hidrógeno, puesto que, como se describió en el apartado 3.8, el caudal másico de aire es muy superior al de hidrógeno. Esta es la razón por la que H_{aire} tiene un efecto sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ muy superior al de H_{H_2} .

14.5.2.2 Parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que los factores T_{cell} y H_{aire} , y la interacción $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$, tienen un efecto significativo con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$. Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 3 términos: los factores principales T_{cell} y H_{aire} , y la interacción $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$. El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$ corresponde con el modelo siguiente:

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty = \lambda_{\text{cte}}^\infty + \lambda_{T_{\text{cell}}}^\infty \cdot T_{\text{cell}} + \lambda_{H_{\text{aire}}}^\infty \cdot H_{\text{aire}} + \lambda_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}}^\infty \cdot T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}} \quad (14.10)$$

Donde $\lambda_{\text{cte}}^\infty$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\lambda_{T_{\text{cell}}}^\infty$ y $\lambda_{H_{\text{aire}}}^\infty$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} y H_{aire} . Finalmente, el coeficiente $\lambda_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}}^\infty$ es el coeficiente de regresión asociado a la interacción $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$. La tabla 14.9 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión, y la figura 14.9 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$.

Por una parte, en la figura 14.9, se observa que para un nivel dado de humedad del aire, un aumento de la temperatura de operación se traduce en un descenso de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$. Por otra parte, para una temperatura dada, un aumento de la humedad del aire causa un aumento de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$. El modelo de regresión obtenido presenta una curvatura significativa: la variación en $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$ asociada a un cambio unitario en uno de los 2 factores depende del nivel del otro factor. Dicha curvatura surge de la interacción contemplada en el modelo de regresión. Finalmente, se observa que el valor de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$ pronosticado por el

Tabla 14.9: Coeficientes del modelo de regresión de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3}^\infty$

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\lambda_{\text{cte}}^\infty$		12.83	± 0.72
$\lambda_{T_{\text{cell}}}^\infty$	$^\circ\text{C}^{-1}$	-0.131	± 0.015
$\lambda_{H_{\text{aire}}}^\infty$	$\text{g}_{\text{aire}} \cdot \text{g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	-2.92	± 0.60
$\lambda_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}}^\infty$	$\text{g}_{\text{aire}} \cdot \text{g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	2.42	± 0.12
R^2	%	94.64	

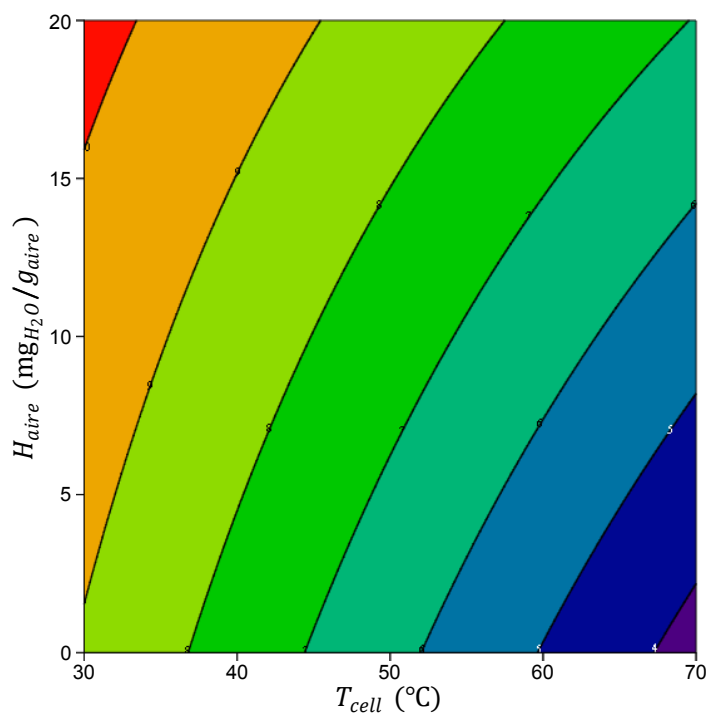


Figura 14.9: Gráfico de contornos del modelo de regresión de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3}^\infty$

modelo de regresión, se encuentra en el rango $[0.634; 22]$ en la región del plano de fase correspondiente a los niveles considerados para cada uno de los 2 factores. Se deduce que los resultados del modelo de regresión ajustado son consistentes con la definición del parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$, introducida en el apartado 12.7. Además, se observa que el valor de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$ pronosticado por el modelo de regresión se encuentra en el intervalo $[0; 16]$ en la región del plano de fase correspondiente a los rangos considerados para cada uno de los 2 factores. Como se explicó en el apartado 13.4.2, el intervalo anteriormente mencionado, corresponde con el intervalo de aplicabilidad del modelo auxiliar de ε_{Naf} . Se deduce que $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$ se encuentra en el intervalo de aplicabilidad del modelo auxiliar mencionado, en todo el rango considerado para los 2 factores. En el apartado 14.5.2.2, se comprobó que el parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ también se encuentra en el intervalo de aplicabilidad del modelo auxiliar de ε_{Naf} , en todo el rango considerado para los 3 factores. Se puede concluir que $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ se encuentra en dicho intervalo para todas las intensidades de operación, en todo el rango considerado para los 3 factores; y que por lo tanto, el modelo auxiliar es aplicable en todos los experimentos considerados en este trabajo.

Como se definió en el apartado 13.5.1, el parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$ corresponde con el parámetro efectivo de contenido en agua de saturación. En otras palabras, dicho parámetro cuantifica el contenido en agua de la membrana cuando circula una corriente muy elevada por la monocelda. En dicha situación, la producción de agua en el compartimento catódico es significativa. Al igual que el parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$, el parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$ viene determinado por un equilibrio entre el proceso de absorción de agua desde los gases humidificados de entrada, y el proceso de pérdida de agua por arrastre por las corrientes de gas. Sin embargo, en el caso del parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$, hay un tercer proceso que afecta de forma significativa al equilibrio: la producción de agua en el compartimento catódico. En unas condiciones de temperatura y humedades de los gases de entrada dadas, este tercer proceso desplaza el equilibrio hacia valores de humedad de la membrana mayores, en comparación a los valores en ausencia de producción de agua (i.e. a circuito abierto). Por este motivo, $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$ es superior a $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ en todas las condiciones de operación, como se puede observar al comparar las figuras 14.8 y 14.9. Las tendencias de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$ con T_{cell} y H_{aire} son debidas a las mismas causas que las tendencias de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$, descritas en el apartado 14.5.2.2. Por una parte, para una humedad del aire dada, un aumento de la temperatura provoca un aumento del término de pérdidas, lo que se traduce en un desplazamiento del equilibrio hacia valores de humedad de la membrana menores. Esta es la razón por la que un aumento de la temperatura, para H_{aire} dada, se traduce en un descenso de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$. Por otra parte, para una temperatura dada, un aumento de la humedad del aire, provoca un aumento del intake de agua. Dicho aumento se traduce en un desplazamiento del equilibrio hacia valores de humedad de la membrana mayores, puesto que el término de pérdidas se mantiene constante. Esto explica porque para T_{cell} dado, un aumento de la humedad del aire se traduce en un aumento de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$.

A diferencia del parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$, el parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$ no se ve significativamente afectado por la humedad del hidrógeno. Esto se debe a que la cantidad absoluta de

agua introducida por la corriente de hidrógeno es pequeña. En condiciones en las que la cantidad de agua producida en la monocelda es significativa (i.e. intensidades elevadas), la cantidad de agua introducida por la corriente de hidrógeno es despreciable frente a la cantidad de agua producida. Por este motivo, H_{H_2} no tiene un efecto significativo sobre $\lambda_{H_2O/SO_3^-}^\infty$. Por el contrario, en la situación en la que no hay producción de agua en la monocelda (i.e. circuito abierto), incluso el pequeño aporte de la corriente de hidrógeno tiene un efecto significativo. Por ello, H_{H_2} sí tiene un efecto significativo sobre $\lambda_{H_2O/SO_3^-}^0$.

14.5.2.3 Parámetro κ_λ

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que los factores T_{cell} y H_{H_2} tienen un efecto significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente κ_λ . Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 2 términos: los factores principales T_{cell} y H_{H_2} . El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente κ_λ corresponde con el modelo siguiente:

$$\kappa_\lambda = \kappa_{\lambda_{cte}} + \kappa_{\lambda_{T_{cell}}} \cdot T_{cell} + \kappa_{\lambda_{H_{H_2}}} \cdot H_{H_2} \quad (14.11)$$

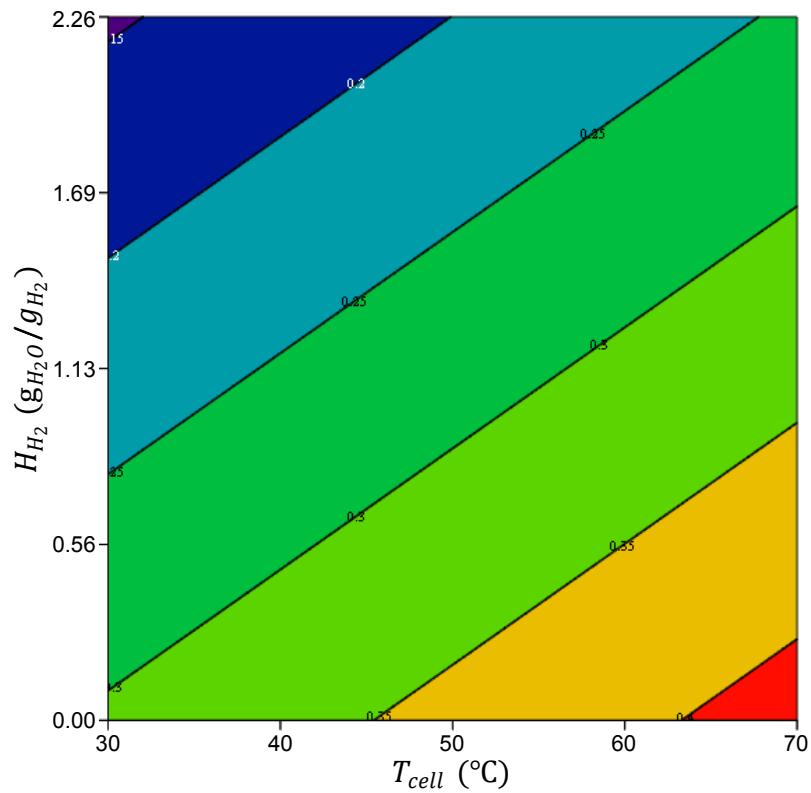
Donde $\kappa_{\lambda_{cte}}$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\kappa_{\lambda_{T_{cell}}}$ y $\kappa_{\lambda_{H_{H_2}}}$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} y H_{H_2} . La tabla 14.10 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión, y la figura 14.10 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de κ_λ .

Por una parte, en la figura 14.10, se observa que para un nivel de humedad del hidrógeno dado, un aumento de la temperatura de operación se traduce en un aumento de κ_λ . Por otra parte, para una temperatura dada, un aumento de la humedad del hidrógeno causa un descenso de κ_λ . El modelo de regresión obtenido no presenta curvatura alguna: la variación en κ_λ asociada a un cambio unitario en uno de los 2 factores es independiente del nivel del otro factor. Esto se debe a que dicho modelo de regresión considera únicamente efectos principales, y no contempla términos de interacción ni de orden diferente a la unidad. Dicho tipo de modelos corresponden con hiperplanos de \mathbb{R}^{n+1} , donde n denota el número de efectos principales contemplados por el modelo. En este caso, puesto que se consideraron 2 efectos principales, el modelo de regresión propuesto corresponde con un hiperplano de \mathbb{R}^3 (i.e. plano corriente); que por definición, tiene una curvatura nula.

Como se definió en el apartado 13.5.1, el parámetro κ_λ corresponde con el parámetro de efecto de I_{DC} sobre λ_{H_2O/SO_3^-} . Dicho parámetro cuantifica la magnitud del efecto de I_{DC} sobre λ_{H_2O/SO_3^-} . En otras palabras, un valor elevado de κ_λ implica que pequeños cambios de I_{DC} se traducen en grandes cambios del contenido en humedad de la membrana PEM; y al contrario, un valor bajo de κ_λ implica que grandes cambios de I_{DC} se traducen en

Tabla 14.10: Coeficientes del modelo de regresión de κ_λ

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\kappa_{\lambda_{cte}}$	A^{-1}	0.223	± 0.045
$\kappa_{\lambda_{T_{cell}}}$	$A^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$	0.00279	± 0.00077
$\kappa_{\lambda_{H_{H_2}}}$	$g_{H_2} \cdot A^{-1} \cdot g_{H_2O}^{-1}$	-0.0719	± 0.0016
R^2	%	89.59	

**Figura 14.10:** Gráfico de contornos del modelo de regresión de κ_λ , expresado en A^{-1}

pequeños cambios del contenido en humedad de la membrana PEM. Puesto que se produce agua en el compartimento catódico, la concentración de agua en la superficie de la membrana PEM en contacto con el compartimento catódico es significativamente superior a la concentración de agua en la superficie de la membrana PEM en contacto con el compartimento anódico. Este gradiente de concentración de agua genera un flux de agua desde el compartimento catódico hacia el compartimento anódico. Dicho flux es uno de los contribuyentes a la hidratación de las regiones internas de la membrana PEM. Por un lado, un aumento de la temperatura se traduce en un aumento de la difusividad del agua en Nafion® [22], y por lo tanto, en un aumento de la difusividad del agua en la membrana PEM de la monocelda de combustible. Por este motivo, a temperaturas mayores, un cambio dado en la producción de agua en el cátodo (i.e. un cambio dado en I_{DC}), resulta en un cambio mayor en el flux de agua a través de la membrana; y por lo tanto, en un cambio mayor en el contenido en agua de la membrana. Esta es la razón por la que, al aumentar la temperatura, la corriente de operación tiene un efecto de mayor magnitud sobre el contenido en agua de la membrana. Esto explica porque κ_λ aumenta con T_{cell} . Por otro lado, un aumento de la humedad del hidrógeno se traduce en un aumento de la concentración de agua en el compartimento anódico, en general; y en la superficie de la membrana PEM en contacto con el compartimento anódico, en particular. Esto provoca un descenso de la fuerza impulsora que genera el flux de agua desde el compartimento catódico hacia el compartimento anódico. La disminución del gradiente de concentración del agua, hace que para un cambio dado en la producción de agua (i.e. un cambio dado en I_{DC}) el flux de agua que atraviesa la membrana sea menor. La consecuencia de esto es un menor cambio en el contenido en agua de la membrana PEM. Por lo tanto, un aumento de la humedad del hidrógeno causa que los incrementos de I_{DC} tengan un impacto menor sobre el contenido en agua de la membrana; lo que equivale a decir que κ_λ disminuye con H_{H_2} .

14.5.2.4 Parámetro L_{cables}

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente L_{cables} en el rango considerado para cada uno de los factores. Por este motivo, se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre el parámetro L_{cables} :

$$L_{cables} = L_{cables_{cte}} \quad (14.12)$$

En la expresión anterior, $L_{\text{cables}_{\text{cte}}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$L_{\text{cables}} = (52.5 \pm 1.5) \text{ nH} (95.0 \%)$$

Como se explicó en el capítulo 12, el parámetro L_{cables} está relacionado con los cables del equipo con el que se realizan las medidas EIS, y no con la monocelda en sí misma. Esta es la razón por la que los parámetros de operación de la monocelda no afectan significativamente al parámetro L_{cables} .

14.5.2.5 Parámetro R_{dr}^0

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que los factores T_{cell} y H_{aire} , y la interacción $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$, tienen un efecto significativo con un grado de confianza del 95.0 % sobre la variable dependiente R_{dr}^0 . Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 3 términos: los factores principales T_{cell} y H_{aire} , y la interacción $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$. El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente R_{dr}^0 corresponde con el modelo siguiente:

$$R_{dr}^0 = R_{dr_{\text{cte}}}^0 + R_{dr_{T_{\text{cell}}}}^0 \cdot T_{\text{cell}} + R_{dr_{H_{\text{aire}}}}^0 \cdot H_{\text{aire}} + R_{dr_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}}}^0 \cdot T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}} \quad (14.13)$$

Donde $R_{dr_{\text{cte}}}^0$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $R_{dr_{T_{\text{cell}}}}^0$ y $R_{dr_{H_{\text{aire}}}}^0$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} y H_{aire} . Finalmente, el coeficiente $R_{dr_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}}}^0$ es el coeficiente de regresión asociado a la interacción $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$. La tabla 14.11 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión, y la figura 14.11 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de R_{dr}^0 .

Por una parte, en la figura 14.11 se observa que para una temperatura dada, un aumento de la humedad del aire se traduce en un descenso de R_{dr}^0 . La magnitud del efecto de la humedad del aire sobre R_{dr}^0 depende de la temperatura: H_{aire} tiene un efecto sobre R_{dr}^0 significativamente más pronunciado para temperaturas elevadas, que para temperaturas bajas, para las que H_{aire} no tiene efecto prácticamente sobre R_{dr}^0 . Por otra parte, se observa que el efecto de la temperatura depende del nivel de humedad del aire. Para humedades del aire bajas, un aumento de la temperatura provoca un aumento de R_{dr}^0 . Por el contrario, para humedades del aire elevadas, un aumento de la temperatura causa un descenso de R_{dr}^0 . El hecho que la variación de R_{dr}^0 asociada al cambio unitario en uno de los 2 factores dependa del nivel del otro factor, demuestra que el modelo de regresión obtenido presenta

Tabla 14.11: Coeficientes del modelo de regresión de R_{dr}^0

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$R_{dr_{cte}}^0$	$m\Omega$	17.7	± 1.5
$R_{dr_{T_{cell}}}^0$	$m\Omega \cdot ^\circ C^{-1}$	0.326	± 0.029
$R_{dr_{H_{aire}}}^0$	$m\Omega \cdot g_{aire} \cdot g_{H_2O}^{-1}$	902	± 12
$R_{dr_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^0$	$m\Omega \cdot g_{aire} \cdot g_{H_2O}^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$	-36.6	± 2.5
R^2	%	98.48	

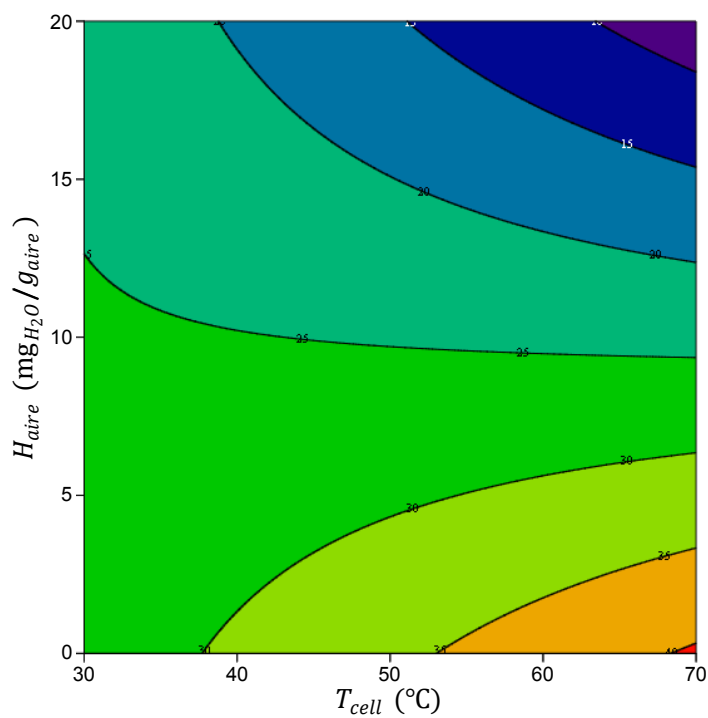


Figura 14.11: Gráfico de contornos del modelo de regresión de R_{dr}^0 , expresado en $m\Omega$

una curvatura significativa. Dicha curvatura surge de la interacción contemplada en el modelo de regresión.

Como se explicó en el apartado 13.5.3, el parámetro R_{dr}^0 corresponde con la resistencia óhmica de la capa activa catódica a circuito abierto (i.e. $I_{DC} = 0 A$). Como se explicó en el apartado 1.7.2.2, la resistencia óhmica de las capas activas de las pilas de combustible de tipo PEM se debe principalmente a la resistencia al flujo de protones a través del Nafion[®] que forma parte de dichas capas activas. La resistencia iónica del Nafion[®] depende fuertemente de su estado de hidratación [23]. A circuito abierto no hay producción de agua en el cátodo, por lo que, a circuito abierto la humidificación de la capa activa catódica se debe únicamente al agua aportada por el aire. Por un lado, para una temperatura dada, un aumento de la humedad de la corriente de entrada de aire se traduce en un aumento del contenido en humedad del Nafion[®] de la capa activa catódica. Dicho aumento del contenido en humedad, se traduce en un descenso de la resistencia iónica del Nafion[®] [24]. Este es el motivo por el que, para una temperatura dada, R_{dr}^0 disminuye al aumentar la humedad del aire. Por otro lado, dos fenómenos que afectan a la resistencia iónica del Nafion[®] tienen lugar con el aumento de la temperatura: la mejora del transporte protónico y el secado [25]. Por una parte, los mecanismos de transporte de protones en membranas Nafion[®], descritos en el apartado 1.7.2.3, son mecanismos que se ven favorecidos por un aumento de la temperatura. Por este motivo, un aumento de la temperatura se traduce en un mejor transporte de los protones en el Nafion[®] que forma la capa activa. El efecto de este fenómeno es un descenso de la resistencia de la capa activa con la temperatura. Por otra parte, como se introdujo en los apartados 14.5.2.1 y 14.5.2.2, para unas humedades de los gases de entrada dadas, el contenido en humedad de la membrana disminuye al aumentar la temperatura, a causa de un desplazamiento del equilibrio del transporte de agua hacia contenidos en humedad menores. Esto es cierto también para el Nafion[®] que forma la capa activa: para una humedad del aire dada, un aumento de la temperatura causa un secado de dicho Nafion[®] (i.e. disminución de su contenido en humedad). El efecto de este fenómeno es un aumento de la resistencia de la capa activa con la temperatura. Para humedades del aire bajas, el segundo efecto predomina sobre el primero. Por esta razón, para humedades del aire bajas, el efecto neto de un aumento de la temperatura es un aumento de R_{dr}^0 . Por el contrario, para humedades del aire elevadas, el aporte de agua por la corriente de aire es capaz de mantener el contenido de agua del Nafion[®] de la capa activa catódica en niveles estables, contrarrestando el fenómeno de secado causado por el aumento de la temperatura. En este caso, el primer efecto predomina sobre el segundo; lo que explica porque, para humedades del aire altas, el efecto neto de un aumento de la temperatura es un descenso de R_{dr}^0 .

Tabla 14.12: Coeficientes del modelo de regresión de R_{dr}^{∞}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$R_{dr_{cte}}^{\infty}$	mΩ	15.780	±0.057
$R_{dr_{T_{cell}}}^{\infty}$	$\mu\Omega \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	27.86	±0.34
$R_{dr_{H_2}}^{\infty}$	$\text{m}\Omega \cdot g_{H_2} \cdot g_{H_2O}^{-1}$	2.15	±0.10
$R_{dr_{H_{aire}}}^{\infty}$	$\text{m}\Omega \cdot g_{aire} \cdot g_{H_2O}^{-1}$	111.1	±8.8
$R_{dr_{T_{cell} \cdot H_2}}^{\infty}$	$\mu\Omega \cdot g_{H_2} \cdot g_{H_2O}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	-55.5	±1.6
$R_{dr_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^{\infty}$	$\text{m}\Omega \cdot g_{aire} \cdot g_{H_2O}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	6.331	±0.015
R^2	%	97.11	

14.5.2.6 Parámetro R_{dr}^{∞}

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que el factor principal H_{H_2} , y las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un efecto significativo con un grado de confianza del 95.0 % sobre la variable dependiente R_{dr}^{∞} . Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 3 términos: el factor principal H_{H_2} , y las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$. Como se explicó en el apartado 10.5.4, es recomendable incluir en un modelo de regresión todos los factores que aparecen en las interacciones significativas, aún cuando los efectos principales de dichos factores no son significativos [6]. Por este motivo, se decidió incluir también los factores T_{cell} y H_{aire} en el modelo de regresión; puesto que a pesar de tener efectos principales no significativos, están presentes en interacciones significativas. El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente R_{dr}^{∞} corresponde con el modelo siguiente:

$$R_{dr}^{\infty} = R_{dr_{cte}}^{\infty} + R_{dr_{T_{cell}}}^{\infty} \cdot T_{cell} + R_{dr_{H_2}}^{\infty} \cdot H_{H_2} + R_{dr_{H_{aire}}}^{\infty} \cdot H_{aire} + R_{dr_{T_{cell} \cdot H_2}}^{\infty} \cdot T_{cell} \cdot H_{H_2} + R_{dr_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^{\infty} \cdot T_{cell} \cdot H_{aire} \quad (14.14)$$

Donde $R_{dr_{cte}}^{\infty}$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $R_{dr_{T_{cell}}}^{\infty}$, $R_{dr_{H_2}}^{\infty}$ y $R_{dr_{H_{aire}}}^{\infty}$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} . Y finalmente, los coeficientes $R_{dr_{T_{cell} \cdot H_2}}^{\infty}$ y $R_{dr_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^{\infty}$ son los coeficientes de regresión asociados a las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$. La tabla 14.12 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión, y la figura 14.12 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de R_{dr}^{∞} .

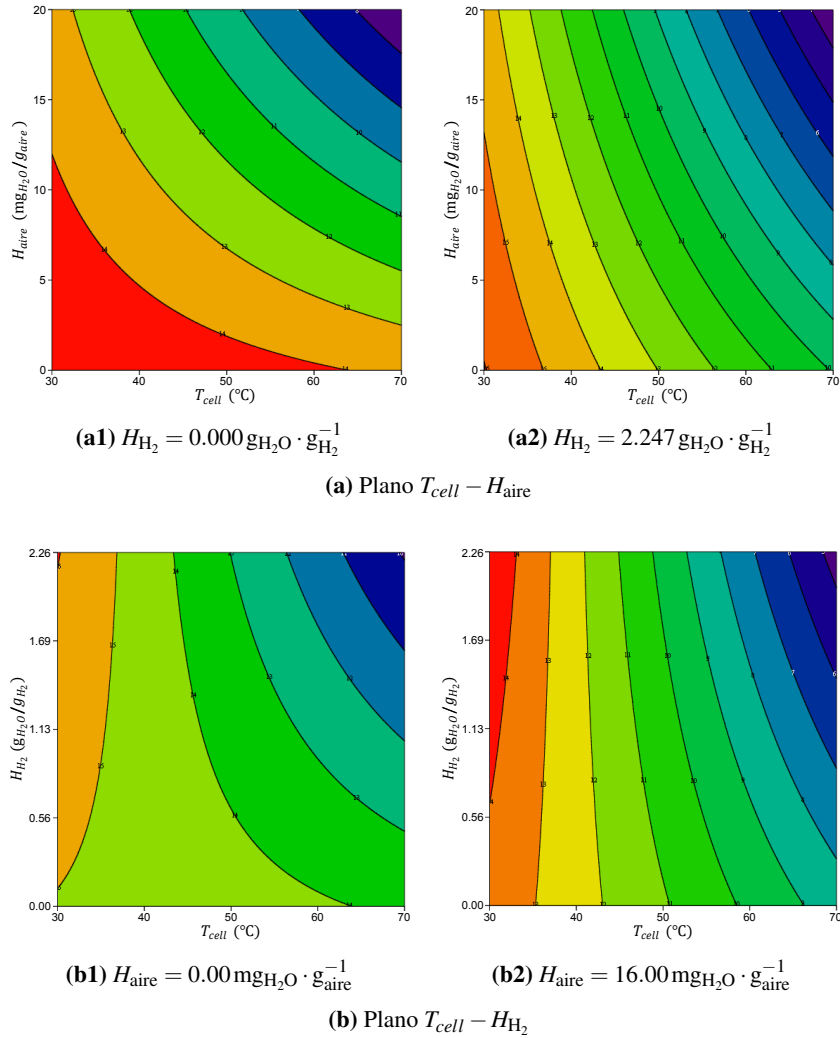


Figura 14.12: Gráfico de contornos del modelo de regresión de R_{dr}^{∞} , expresado en $m\Omega$

En la figura 14.12, se observa que para H_{H_2} y H_{aire} dados, un aumento de la temperatura de operación se traduce en un descenso de R_{dr}^∞ . Por otra parte, para una temperatura dada, un aumento de la humedad de uno de los gases, manteniendo constante la humedad del otro gas de entrada, causa un descenso de R_{dr}^∞ . La magnitud del efecto de la humedad de los gases sobre R_{dr}^∞ depende de la temperatura: para temperaturas bajas, el efecto de la humedad de los gases sobre R_{dr}^∞ es pequeño; mientras que para temperaturas elevadas, el efecto de la humedad de los gases sobre R_{dr}^∞ es más significativo. Esta observación demuestra que el modelo de regresión obtenido presenta una curvatura significativa: la variación en R_{dr}^∞ asociada a un cambio unitario en uno de los factores depende del nivel de los otros dos factores. Dicha curvatura surge de los términos de interacción contemplados en el modelo de regresión.

Como se explicó en el apartado 13.5.3, el parámetro R_{dr}^∞ corresponde con el valor al que tiende la resistencia óhmica de la capa activa catódica para altas corrientes de operación. Por un lado, como se explicó en el apartado 14.5.2.5, para una temperatura dada, un aumento de la humedad de los gases de entrada se traduce en un aumento del contenido en humedad del Nafion[®] de la capa activa catódica; que a su vez se traduce en un descenso de la resistencia iónica del Nafion[®]. Este es el motivo por el que, para una temperatura dada, R_{dr}^∞ disminuye al aumentar la humedad de los gases de entrada. Por otro lado, en el apartado 14.5.2.5, se observó que R_{dr}^0 aumenta con la temperatura, para humedades bajas; a causa de que para humedades bajas, el fenómeno de secado predomina sobre el de mejora del transporte protónico. Por el contrario, se observó que R_{dr}^0 disminuye con la temperatura, para humedades elevadas; a causa de que para humedades altas, el fenómeno de mejora del transporte protónico predomina sobre el de secado. En el caso de R_{dr}^∞ , un aumento de la temperatura se traduce en un descenso del parámetro, en todo el rango de humedades de los gases de entrada. Esto se debe a que, a diferencia del caso de circuito abierto (i.e. R_{dr}^0), la producción de agua en el cátodo es significativa en el caso de corrientes de operación elevadas. La generación de agua en el cátodo es la responsable de que el fenómeno de mejora del transporte protónico predomine sobre el de secado independientemente de la humedad de los gases de entrada, para I_{DC} elevadas. Por este motivo, R_{dr}^∞ disminuye al aumentar la temperatura, en todo el rango de humedades de los gases de entrada.

Al comparar las figuras 14.11 y 14.12, se puede observar que R_{dr}^∞ es inferior a R_{dr}^0 en toda la región del espacio de fase definida por los rangos considerados para cada uno de los 3 factores. Esto es consistente con las definiciones de los parámetros R_{dr}^0 y R_{dr}^∞ , introducidas en el apartado 13.5.3. Como se explicó en dicho apartado, R_{dr} disminuye al aumentar la corriente de operación puesto que al aumentar I_{DC} , aumenta la producción de agua en el compartimento catódico; y por lo tanto, aumenta el contenido en humedad de la capa activa catódica. Esto resulta en una disminución de R_{dr} con I_{DC} , que justifica que R_{dr}^∞ sea inferior a R_{dr}^0 en todos los casos.

14.5.2.7 Parámetro $\kappa_{R_{dr}}$

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente $\kappa_{R_{dr}}$ en el rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro $\kappa_{R_{dr}}$, se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$\kappa_{R_{dr}} = \kappa_{R_{drcte}} \quad (14.15)$$

En la expresión anterior, $\kappa_{R_{drcte}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\kappa_{R_{dr}} = (0.54 \pm 0.21) \text{ A}^{-1} (95.0 \%)$$

Como se definió en el apartado 13.5.3, el parámetro $\kappa_{R_{dr}}$ corresponde con el parámetro de efecto de I_{DC} sobre R_{dr} . Dicho parámetro cuantifica la magnitud del efecto de I_{DC} sobre R_{dr} . En otras palabras, un valor elevado de $\kappa_{R_{dr}}$ implica que pequeños cambios de I_{DC} se traducen en grandes cambios de R_{dr} ; y al contrario, un valor bajo de $\kappa_{R_{dr}}$ implica que grandes cambios de I_{DC} se traducen en pequeños cambios de R_{dr} . El principal responsable de que R_{dr} disminuya con I_{DC} es la producción de agua en el cátodo. Al aumentar la corriente de operación, aumenta la cantidad de agua producida en el cátodo. Esto provoca a su vez, que aumente el contenido en humedad del Nafion® de la capa activa catódica, y por lo tanto, que disminuya la resistencia de dicha capa. Como se explicó en el apartado 1.7.2.2, el agua se genera en el seno de la propia capa activa catódica. Se deduce que el efecto de I_{DC} sobre R_{dr} no implica ningún fenómeno de transporte del agua; sino que se debe únicamente a la generación de agua en el cátodo, que sólo depende de la corriente de operación, y no de las condiciones de operación. Esto explica porque ni la temperatura, ni las humedades de los gases, tienen efecto sobre el parámetro $\kappa_{R_{dr}}$.

14.5.2.8 Parámetro τ_{dr}^0

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que los 3 factores principales, y la interacción $T_{cell} \cdot H_{H_2}$, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente τ_{dr}^0 , con un grado de confianza del 95.0 %. Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 4 términos: los 3 factores principales, y la interacción $T_{cell} \cdot H_{H_2}$. El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente τ_{dr}^0 corresponde con el modelo siguiente:

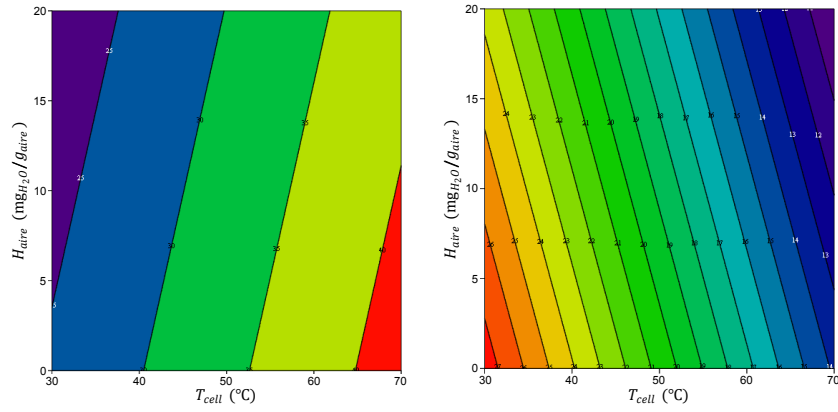
$$\tau_{dr}^0 = \tau_{dr_{cte}}^0 + \tau_{dr_{T_{cell}}}^0 \cdot T_{cell} + \tau_{dr_{H_{H_2}}}^0 \cdot H_{H_2} + \tau_{dr_{H_{aire}}}^0 \cdot H_{aire} + \tau_{dr_{T_{cell} \cdot H_{H_2}}}^0 \cdot T_{cell} \cdot H_{H_2} \quad (14.16)$$

Donde $\tau_{dr_{cte}}^0$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\tau_{dr_{T_{cell}}}^0$, $\tau_{dr_{H_{H_2}}}^0$ y $\tau_{dr_{H_{aire}}}^0$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} . Y finalmente, el coeficiente $\tau_{dr_{T_{cell} \cdot H_{H_2}}}^0$ denota al coeficiente de regresión asociado a la interacción $T_{cell} \cdot H_{H_2}$. La tabla 14.13 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión, y la figura 14.13 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de τ_{dr}^0 .

En primer lugar, en la figura 14.13, se observa que para T_{cell} y H_{H_2} dados, un aumento de la humedad del aire se traduce en un descenso de τ_{dr}^0 . En segundo lugar, se observa que para T_{cell} y H_{aire} dados, un aumento de la humedad del hidrógeno provoca un descenso de τ_{dr}^0 . Sin embargo, a diferencia de H_{aire} , la magnitud del efecto de H_{H_2} sobre τ_{dr}^0 depende significativamente de la temperatura. Para temperaturas bajas, H_{H_2} no tiene prácticamente efecto sobre τ_{dr}^0 ; y por el contrario, H_{H_2} tiene un efecto mucho más marcado sobre τ_{dr}^0 para temperaturas altas. Finalmente, en tercer lugar, se observa que el efecto de T_{cell} sobre τ_{dr}^0 depende de la humedad del hidrógeno. Para H_{H_2} bajas, un aumento de la temperatura

Tabla 14.13: Coeficientes del modelo de regresión de τ_{dr}^0

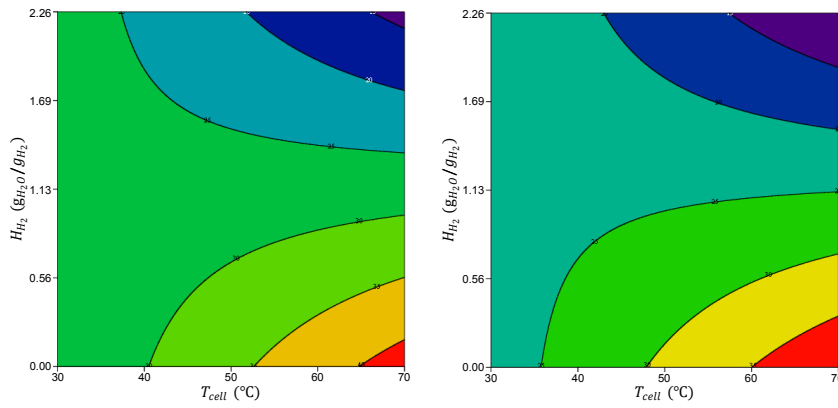
Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\tau_{dr_{cte}}^0$	ms	13.30	± 0.24
$\tau_{dr_{T_{cell}}}^0$	ms \cdot $^{\circ}\text{C}^{-1}$	0.412	± 0.054
$\tau_{dr_{H_{H_2}}}^0$	ms \cdot g _{H₂} \cdot g _{H₂O} ⁻¹	10.9	± 1.3
$\tau_{dr_{H_{aire}}}^0$	ms \cdot g _{aire} \cdot g _{H₂O} ⁻¹	-190	± 88
$\tau_{dr_{T_{cell} \cdot H_{H_2}}}^0$	ms \cdot g _{H₂} \cdot g _{H₂O} ⁻¹ \cdot $^{\circ}\text{C}^{-1}$	-0.336	± 0.030
R^2	%	97.15	



(a1) $H_{H_2} = 0.000 \text{ g}_{H_2O} \cdot \text{g}_{H_2}^{-1}$

(a2) $H_{H_2} = 2.247 \text{ g}_{H_2O} \cdot \text{g}_{H_2}^{-1}$

(a) Plano $T_{cell} - H_{aire}$



(b1) $H_{aire} = 0.00 \text{ mg}_{H_2O} \cdot \text{g}_{H_2}^{-1}$

(b2) $H_{aire} = 16.00 \text{ mg}_{H_2O} \cdot \text{g}_{H_2}^{-1}$

(b) Plano $T_{cell} - H_{H_2}$

Figura 14.13: Gráfico de contornos del modelo de regresión de τ_{dr}^0 , expresado en ms

causa un aumento de τ_{dr}^0 ; mientras que para H_{H_2} elevadas, un aumento de la temperatura causa un descenso de τ_{dr}^0 . De estas observaciones se deduce que el modelo de regresión obtenido presenta una curvatura significativa: la variación en τ_{dr}^0 asociada a un cambio unitario en uno de los factores depende del nivel de los otros dos factores. Dicha curvatura surge del término de interacción contemplado en el modelo de regresión.

Como se definió en el apartado 13.5.4, el parámetro τ_{dr}^0 denota el parámetro τ_{dr} a circuito abierto (i.e. $I_{DC} = 0$ A). Y como se explicó en el capítulo 12, el parámetro τ_{dr} corresponde con la constante de tiempo del elemento distribuido equivalente a la línea de transmisión que modela la resistencia distribuida en la capa activa. Sin embargo, el significado mecánico preciso de dicho parámetro no es obvio. Por este motivo, no se puede proponer una explicación a las tendencias observadas de τ_{dr}^0 con los diferentes factores.

14.5.2.9 Parámetro τ_{dr}^∞

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que los factores principales T_{cell} y H_{H_2} , y las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente τ_{dr}^∞ , con un grado de confianza del 95.0 %. Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 4 términos: los factores principales T_{cell} y H_{H_2} , y las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$. Como se explicó en el apartado 10.5.4, es recomendable incluir en un modelo de regresión todos los factores que aparecen en las interacciones significativas, aún cuando los efectos principales de dichos factores no son significativos [6]. Por este motivo, se decidió incluir también el factor H_{aire} en el modelo de regresión; puesto que a pesar de tener un efecto principal no significativo, está presente en una de las interacciones significativas. El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente τ_{dr}^∞ corresponde con el modelo siguiente:

$$\begin{aligned} \tau_{dr}^\infty = & \tau_{dr_{cte}}^\infty + \tau_{dr_{T_{cell}}}^\infty \cdot T_{cell} + \tau_{dr_{H_{H_2}}}^\infty \cdot H_{H_2} + \tau_{dr_{H_{aire}}}^\infty \cdot H_{aire} \\ & + \tau_{dr_{T_{cell} \cdot H_{H_2}}}^\infty \cdot T_{cell} \cdot H_{H_2} + \tau_{dr_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^\infty \cdot T_{cell} \cdot H_{aire} \end{aligned} \quad (14.17)$$

Donde $\tau_{dr_{cte}}^\infty$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\tau_{dr_{T_{cell}}}^\infty$, $\tau_{dr_{H_{H_2}}}^\infty$ y $\tau_{dr_{H_{aire}}}^\infty$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} . Y finalmente, los coeficientes $\tau_{dr_{T_{cell} \cdot H_{H_2}}}^\infty$ y $\tau_{dr_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^\infty$ son los coeficientes de regresión asociados a las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$. La tabla 14.14 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión, y la figura 14.14 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de τ_{dr}^∞ .

En primer lugar, en la figura 14.14, se observa que para T_{cell} y H_{H_2} dados, un aumento de la humedad del aire se traduce en un descenso de τ_{dr}^∞ . En segundo lugar, se observa

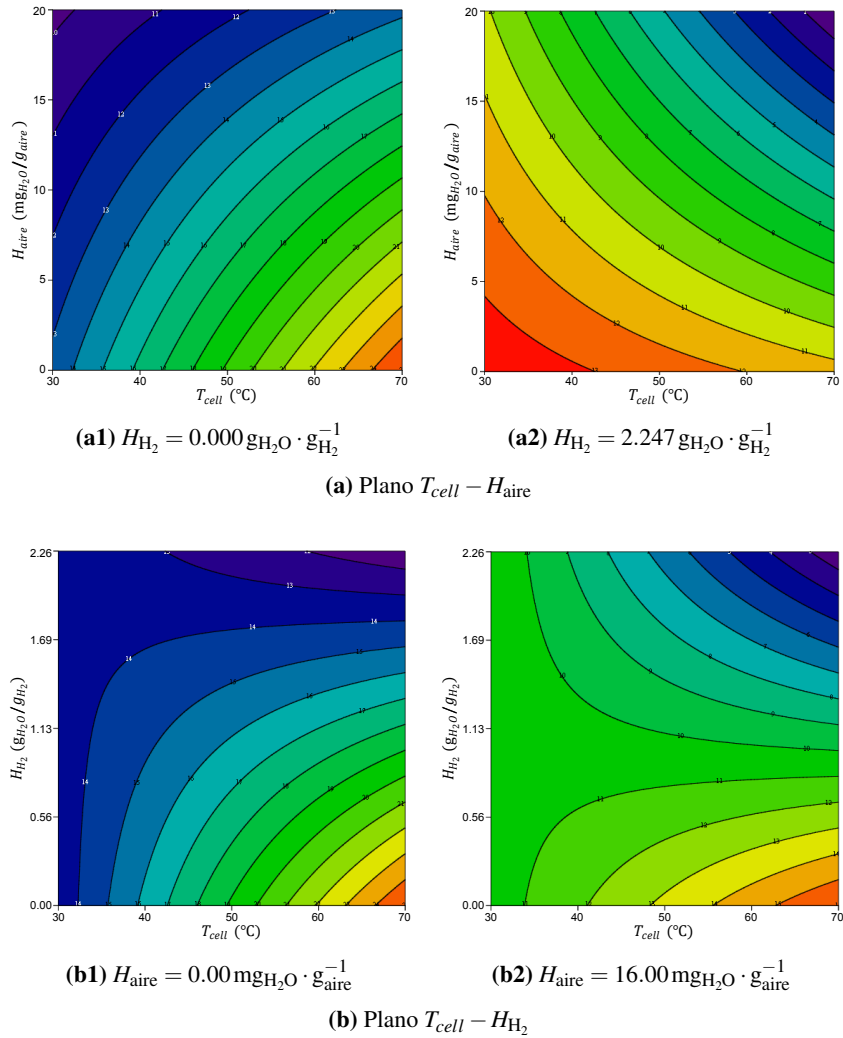


Figura 14.14: Gráfico de contornos del modelo de regresión de τ_{dr}^{∞} , expresado en ms

Tabla 14.14: Coeficientes del modelo de regresión de τ_{dr}^{∞}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\tau_{dr_{cte}}^{\infty}$	ms	4.58	± 0.10
$\tau_{dr_{T_{cell}}}^{\infty}$	$\text{ms} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	0.292	± 0.025
$\tau_{dr_{H_{H_2}}}^{\infty}$	$\text{ms} \cdot \text{g}_{H_2} \cdot \text{g}_{H_2O}^{-1}$	4.87	± 0.37
$\tau_{dr_{H_{aire}}}^{\infty}$	$\text{ms} \cdot \text{g}_{aire} \cdot \text{g}_{H_2O}^{-1}$	108.1	± 5.8
$\tau_{dr_{T_{cell} \cdot H_{H_2}}}^{\infty}$	$\text{ms} \cdot \text{g}_{H_2} \cdot \text{g}_{H_2O}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	-0.1562	± 0.0082
$\tau_{dr_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^{\infty}$	$\text{ms} \cdot \text{g}_{aire} \cdot \text{g}_{H_2O}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	-9.6	± 1.3
R^2	%	98.40	

que para T_{cell} y H_{aire} dados, un aumento de la humedad del hidrógeno provoca un descenso de τ_{dr}^{∞} . La magnitud del efecto de H_{H_2} sobre τ_{dr}^{∞} depende significativamente de la temperatura. Para temperaturas bajas, H_{H_2} no tiene prácticamente efecto sobre τ_{dr}^{∞} ; y por el contrario, para temperaturas elevadas, H_{H_2} tiene un efecto mucho más marcado sobre τ_{dr}^{∞} . Finalmente, en tercer lugar, se observa que el efecto de T_{cell} sobre τ_{dr}^{∞} depende de la humedad del hidrógeno. Para H_{H_2} bajas, un aumento de la temperatura causa un aumento de τ_{dr}^{∞} ; mientras que para H_{H_2} elevadas, un aumento de la temperatura causa un descenso de τ_{dr}^{∞} . De estas observaciones se deduce que el modelo de regresión obtenido presenta una curvatura significativa: la variación en τ_{dr}^{∞} asociada a un cambio unitario en uno de los factores depende del nivel de los otros dos factores. Dicha curvatura surge del término de interacción contemplado en el modelo de regresión. Al comparar estas tendencias con las tendencias observadas para el parámetro τ_{dr}^0 en el apartado 14.5.2.8, se observa que los parámetros τ_{dr}^0 y τ_{dr}^{∞} presentan exactamente las mismas tendencias con la temperatura y la humedad de los gases de entrada.

Como se definió en el apartado 13.5.4, el parámetro τ_{dr}^{∞} denota el valor al que tiende asintóticamente el parámetro τ_{dr} para corrientes de operación elevadas. Por los mismos motivos que se expusieron en el caso de τ_{dr}^0 en el apartado 14.5.2.8, no se puede proponer una explicación a las tendencias observadas de τ_{dr}^{∞} con los diferentes factores.

Al comparar las figuras 14.13 y 14.14, se puede observar que τ_{dr}^{∞} es inferior a τ_{dr}^0 en toda la región del espacio de fase definida por los rangos considerados para cada uno de los 3 factores. Esto es consistente con las definiciones de los parámetros τ_{dr}^0 y τ_{dr}^{∞} , introducidas en el apartado 13.5.4. Como se observó en dicho apartado, τ_{dr} disminuye al aumentar la corriente de operación. Esto justifica que τ_{dr}^{∞} sea inferior a τ_{dr}^0 en todos los casos.

14.5.2.10 Parámetro $\kappa_{\tau_{dr}}$

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente $\kappa_{\tau_{dr}}$ en el rango considerado para cada uno de los factores. En consecuencia, se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre el parámetro $\kappa_{\tau_{dr}}$:

$$\kappa_{\tau_{dr}} = \kappa_{\tau_{dr}cte} \quad (14.18)$$

En la expresión anterior, $\kappa_{\tau_{dr}cte}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\kappa_{\tau_{dr}} = (1.37 \pm 0.10) A^{-1} (95.0 \%)$$

Como se definió en el apartado 13.5.4, el parámetro $\kappa_{\tau_{dr}}$ corresponde con el parámetro de efecto de I_{DC} sobre τ_{dr} . Dicho parámetro cuantifica la magnitud del efecto de I_{DC} sobre τ_{dr} . En otras palabras, un valor elevado de $\kappa_{\tau_{dr}}$ implica que pequeños cambios de I_{DC} se traducen en grandes cambios de τ_{dr} ; y al contrario, un valor bajo de $\kappa_{\tau_{dr}}$ implica que grandes cambios de I_{DC} se traducen en pequeños cambios de τ_{dr} . Por los mismos motivos que se expusieron en el caso de τ_{dr}^0 en el apartado 14.5.2.8, y en el caso de τ_{dr}^∞ en el apartado 14.5.2.9, no se puede proponer una explicación a las tendencias observadas de $\kappa_{\tau_{dr}}$ con los diferentes factores.

14.5.2.11 Parámetro α_{dr}

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente α_{dr} en el rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro α_{dr} , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$\alpha_{dr} = \alpha_{drcte} \quad (14.19)$$

En la expresión anterior, $\alpha_{dr_{cte}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\alpha_{dr} = 0.4591 \pm 0.0080 (95.0 \%)$$

Como se definió en el apartado 13.5.5, el parámetro α_{dr} corresponde con el único parámetro del modelo constante propuesto para el exponente del elemento distribuido. Como se explicó en el capítulo 12, dicho elemento distribuido corresponde con el análogo de la línea de transmisión que modela la resistencia distribuida en la capa activa. Por los mismos motivos que se expusieron en el caso de τ_{dr}^0 en el apartado 14.5.2.8, en el caso de τ_{dr}^∞ en el apartado 14.5.2.9, y en el caso de $\kappa_{\tau_{dr}}$ en el apartado 14.5.2.10, no se puede proponer una explicación a las tendencias observadas con los diferentes factores de α_{dr} .

14.5.2.12 Parámetro δ_{dl}^0

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que el factor H_{aire} , y la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente δ_{dl}^0 , con un grado de confianza del 95.0 %. Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 2 términos: el factor principal H_{aire} , y la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$. Como se explicó en el apartado 10.5.4, es recomendable incluir en un modelo de regresión todos los factores que aparecen en las interacciones significativas, aún cuando los efectos principales de dichos factores no son significativos [6]. Por este motivo, se decidió incluir también el factor T_{cell} en el modelo de regresión; puesto que a pesar de tener un efecto principal no significativo, está presente en la interacción significativa. El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente δ_{dl}^0 corresponde con el modelo siguiente:

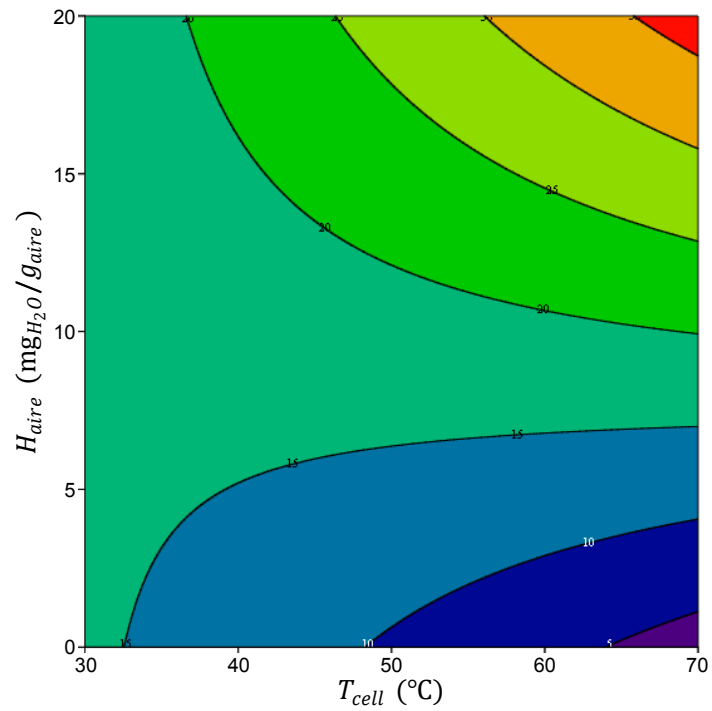
$$\delta_{dl}^0 = \delta_{dl_{cte}}^0 + \delta_{dl_{T_{cell}}}^0 \cdot T_{cell} + \delta_{dl_{H_{aire}}}^0 \cdot H_{aire} + \delta_{dl_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^0 \cdot T_{cell} \cdot H_{aire} \quad (14.20)$$

Donde $\delta_{dl_{cte}}^0$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\delta_{dl_{T_{cell}}}^0$ y $\delta_{dl_{H_{aire}}}^0$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} y H_{aire} . Finalmente, el coeficiente $\delta_{dl_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^0$ es el coeficiente de regresión asociado a la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$. La tabla 14.15 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión, y la figura 14.15 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de δ_{dl}^0 . Los valores de δ_{dl}^0 pronosticados por el modelo de regresión son consistentes con el rango 3 Å a 40 Å, propuesto en bibliografía para el espesor de la doble capa en sistemas de electrolito sólido [26], como la monocelda de combustible estudiada en la presente Tesis.

Por una parte, en la figura 14.15 se observa que para una temperatura dada, un aumento de la humedad del aire se traduce en un aumento de δ_{dl}^0 . La magnitud del efecto de la

Tabla 14.15: Coeficientes del modelo de regresión de δ_{dl}^0

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\delta_{dl_{cte}}^0$	Å	25.35	± 0.22
$\delta_{dl_{T_{cell}}}^0$	$\text{Å} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	-0.318	± 0.045
$\delta_{dl_{H_{aire}}}^0$	$\text{Å} \cdot g_{aire} \cdot g_{H_2O}^{-1}$	-1209	± 18
$\delta_{dl_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^0$	$\text{Å} \cdot g_{aire} \cdot g_{H_2O}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	41.61	± 0.38
R^2	%	96.43	

**Figura 14.15:** Gráfico de contornos del modelo de regresión de δ_{dl}^0 , expresado en Å

humedad del aire sobre δ_{dl}^0 depende de la temperatura: H_{aire} tiene un efecto sobre δ_{dl}^0 significativamente más pronunciado para temperaturas elevadas, que para temperaturas bajas, para las que H_{aire} no tiene prácticamente efecto sobre δ_{dl}^0 . Por otra parte, se observa que el efecto de la temperatura depende del nivel de humedad del aire. Para humedades del aire bajas, un aumento de la temperatura provoca un descenso de δ_{dl}^0 . Por el contrario, para humedades del aire elevadas, un aumento de la temperatura causa un aumento de δ_{dl}^0 . El hecho que la variación de δ_{dl}^0 asociada al cambio unitario en uno de los 2 factores dependa del nivel del otro factor, demuestra que el modelo de regresión obtenido presenta una curvatura significativa. Dicha curvatura surge de la interacción contemplada en el modelo de regresión.

Como se explicó en el apartado 13.5.6, el parámetro δ_{dl}^0 corresponde con el espesor de la doble capa catódica a circuito abierto (i.e. $I_{DC} = 0A$). Como se vio en el apartado 12.7, en una monocelda de tipo PEM, la doble capa se forma por reordenación de los protones en las cercanías de las partículas de platino de la capa activa. Las cargas negativas (v.g. grupos SO_3^-) se mantienen fijas, puesto que están enlazadas covalentemente a la estructura del Nafion[®]. Como se explicó en el apartado 1.7.2.3, dicha estructura varía con el contenido en agua del Nafion[®]: al aumentar el contenido en agua, la cantidad de canales entre clusters iónicos, y el tamaño de dichos canales, aumentan. La consecuencia de dicho aumento es que la distancia entre los grupos SO_3^- también aumenta. El aumento de la distancia entre los contraiones fijos provoca un aumento del espesor de la doble capa. Se deduce que el espesor de la doble capa aumenta al aumentar el contenido en humedad del Nafion[®] que forma la capa activa catódica. Como se explicó en el apartado 14.5.2.5, para una temperatura dada, un aumento de la humedad del aire se traduce en un aumento del contenido en humedad a circuito abierto del Nafion[®] contenido en la capa activa catódica. Esta es la razón por la que, para una temperatura dada, un aumento de la humedad del aire provoca un aumento de δ_{dl}^0 .

Por un lado, como se introdujo en los apartados 14.5.2.1 y 14.5.2.2, para unas humedades de los gases de entrada dadas, el contenido en humedad de la membrana disminuye al aumentar la temperatura, a causa del desplazamiento del equilibrio del transporte de agua hacia contenidos en humedad menores. Esto es cierto también para el Nafion[®] que forma la capa activa: para una humedad del aire dada, un aumento de la temperatura causa un secado del Nafion[®] (i.e. disminución de su contenido en humedad). Considerando el argumento inverso al presentado anteriormente, un descenso del contenido en humedad causa un descenso del espesor de la doble capa. Se deduce que el efecto del fenómeno de secado del Nafion[®] que forma la capa activa, es un descenso del espesor de la doble capa. Por otro lado, la teoría cinética establece que un aumento de la temperatura causa un aumento de la vibración molecular, que a su vez se traduce en un aumento de la distancia entre los grupos SO_3^- . Como se explicó anteriormente, dicho aumento se traduce en un aumento del espesor de la doble capa. Por lo tanto, el efecto del aumento de la vibración molecular es un aumento del espesor de la doble capa. Para una humedad del aire dada, al aumentar la temperatura se producen simultáneamente el fenómeno de secado del Nafion[®] que forma la capa activa, y el fenómeno de aumento de la vibración molecular.

Como se ha visto, dichos efectos tienen un efecto antagónico sobre el espesor de la doble capa. Para humedades del aire bajas, el primer efecto predomina sobre el segundo. Por esta razón, para humedades del aire bajas, el efecto neto de un aumento de la temperatura es un descenso de δ_{dl}^0 . Por el contrario, para humedades del aire elevadas, el aporte de agua por la corriente de aire es capaz de mantener el contenido de agua del Nafion[®] de la capa activa catódica en niveles estables, contrarrestando el fenómeno de secado causado por el aumento de la temperatura. En este caso, el segundo efecto predomina sobre el primero; lo que explica porque, para humedades del aire altas, el efecto neto de un aumento de la temperatura es un aumento de δ_{dl}^0 .

14.5.2.13 Parámetro δ_{dl}^∞

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que los factores T_{cell} y H_{aire} , y la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente δ_{dl}^∞ , con un grado de confianza del 95.0 %. Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 3 términos: los factores principales T_{cell} y H_{aire} , y la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$. El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente δ_{dl}^∞ corresponde con el modelo siguiente:

$$\delta_{dl}^\infty = \delta_{dl_{cte}}^\infty + \delta_{dl_{T_{cell}}}^\infty \cdot T_{cell} + \delta_{dl_{H_{aire}}}^\infty \cdot H_{aire} + \delta_{dl_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^\infty \cdot T_{cell} \cdot H_{aire} \quad (14.21)$$

Donde $\delta_{dl_{cte}}^\infty$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\delta_{dl_{T_{cell}}}^\infty$ y $\delta_{dl_{H_{aire}}}^\infty$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} y H_{aire} . Finalmente, el coeficiente $\delta_{dl_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^\infty$ es el coeficiente de regresión asociado a la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$. La tabla 14.16 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión, y la figura 14.16 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de δ_{dl}^∞ . Los valores de δ_{dl}^∞ pronosticados por el modelo de regresión son consistentes con el rango 3 Å a 40 Å, propuesto en bibliografía para el espesor de la doble capa en sistemas de electrolito sólido [26], como la monocelda de combustible estudiada en la presente Tesis.

Las tendencias con los parámetros de operación de δ_{dl}^∞ , observadas en la figura 14.16, son idénticas a las tendencias de δ_{dl}^0 observadas en la figura 14.15. Por una parte, se observa que para una temperatura dada, un aumento de la humedad del aire se traduce en un aumento de δ_{dl}^∞ . Por otra parte, se observa que el efecto de la temperatura depende del nivel de humedad del aire. Para humedades del aire bajas, un aumento de la temperatura provoca un descenso de δ_{dl}^∞ . Por el contrario, para humedades del aire elevadas, un aumento de la temperatura causa un aumento de δ_{dl}^∞ . El hecho que la variación de δ_{dl}^∞ asociada al cambio unitario en uno de los 2 factores dependa del nivel del otro factor, demuestra que el modelo de regresión obtenido presenta una curvatura significativa. Dicha curvatura surge de la interacción contemplada en el modelo de regresión.

Tabla 14.16: Coeficientes del modelo de regresión de δ_{dl}^{∞}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\delta_{dl_{cte}}^{\infty}$	Å	8.40	± 0.18
$\delta_{dl_{T_{cell}}}^{\infty}$	$\text{Å} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	-0.104	± 0.035
$\delta_{dl_{H_{aire}}}^{\infty}$	$\text{Å} \cdot \text{g}_{\text{aire}} \cdot \text{g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	-479	± 15
$\delta_{dl_{T_{cell} H_{aire}}}^{\infty}$	$\text{Å} \cdot \text{g}_{\text{aire}} \cdot \text{g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	17.9	± 2.7
R^2	%	92.40	

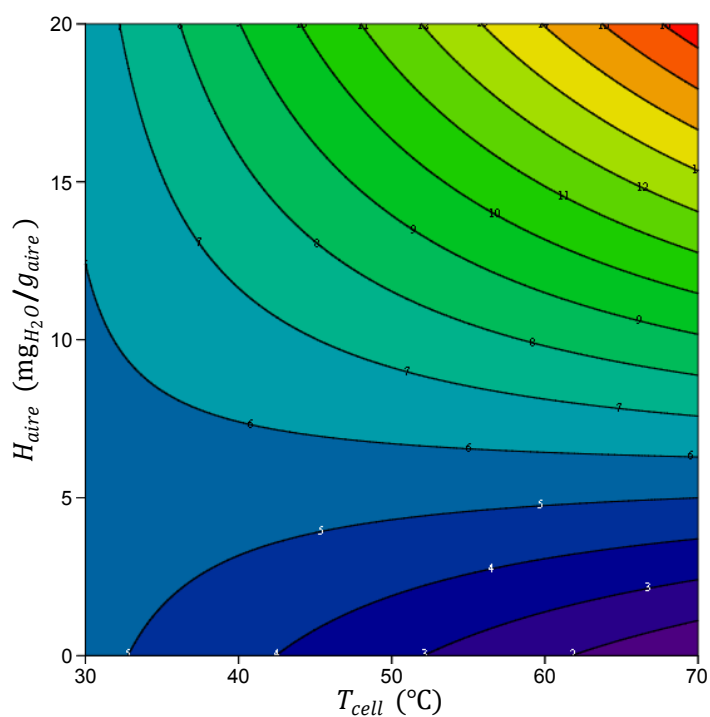


Figura 14.16: Gráfico de contornos del modelo de regresión de δ_{dl}^{∞} , expresado en Å

Como se explicó en el apartado 13.5.6, el parámetro δ_{dl}^∞ corresponde con el valor al que tiende el espesor de la doble capa catódica para altas corrientes de operación. La explicación de las tendencias de δ_{dl}^∞ con las condiciones de operación, es completamente análoga a la explicación presentada en el apartado 14.5.2.12 para las tendencias de δ_{dl}^0 con las condiciones de operación. Al comparar las figuras 14.15 y 14.16, se puede observar que δ_{dl}^∞ es inferior a δ_{dl}^0 en toda la región del espacio de fase definida por los rangos considerados para cada uno de los 3 factores. Esto es consistente con las definiciones de los parámetros δ_{dl}^0 y δ_{dl}^∞ , introducidas en el apartado 13.5.6. Como se explicó en dicho apartado, δ_{dl} disminuye al aumentar la corriente de operación puesto que al aumentar I_{DC} , aumenta la intensidad del campo eléctrico interfacial. Esto resulta en una contracción de la doble capa con I_{DC} , que justifica que δ_{dl}^∞ sea inferior a δ_{dl}^0 en todos los casos.

14.5.2.14 Parámetro $\kappa_{\delta_{dl}}$

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que el factor principal T_{cell} , y las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente $\kappa_{\delta_{dl}}$, con un grado de confianza del 95.0 %. Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 3 términos: el factor principal T_{cell} , y las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$. Como se explicó en el apartado 10.5.4, es recomendable incluir en un modelo de regresión todos los factores que aparecen en las interacciones significativas, aún cuando los efectos principales de dichos factores no son significativos [6]. Por este motivo, se decidió incluir también los factores H_{H_2} y H_{aire} en el modelo de regresión; puesto que a pesar de tener efectos principales no significativos, están presentes en interacciones significativas. El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente $\kappa_{\delta_{dl}}$ corresponde con el modelo siguiente:

$$\begin{aligned} \kappa_{\delta_{dl}} = & \kappa_{\delta_{dl}cte} + \kappa_{\delta_{dl}T_{cell}} \cdot T_{cell} + \kappa_{\delta_{dl}H_{H_2}} \cdot H_{H_2} + \kappa_{\delta_{dl}H_{aire}} \cdot H_{aire} \\ & + \kappa_{\delta_{dl}T_{cell} \cdot H_{H_2}} \cdot T_{cell} \cdot H_{H_2} + \kappa_{\delta_{dl}T_{cell} \cdot H_{aire}} \cdot T_{cell} \cdot H_{aire} \end{aligned} \quad (14.22)$$

Donde $\kappa_{\delta_{dl}cte}$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\kappa_{\delta_{dl}T_{cell}}$, $\kappa_{\delta_{dl}H_{H_2}}$ y $\kappa_{\delta_{dl}H_{aire}}$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} . Y finalmente, los coeficientes $\kappa_{\delta_{dl}T_{cell} \cdot H_{H_2}}$ y $\kappa_{\delta_{dl}T_{cell} \cdot H_{aire}}$ son los coeficientes de regresión asociados a las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$. La tabla 14.17 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión, y la figura 14.17 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de $\kappa_{\delta_{dl}}$.

En la figura 14.17, se observa que para H_{H_2} y H_{aire} dados, un aumento de la temperatura de operación se traduce en un aumento de $\kappa_{\delta_{dl}}$. Por otra parte, para una temperatura dada,

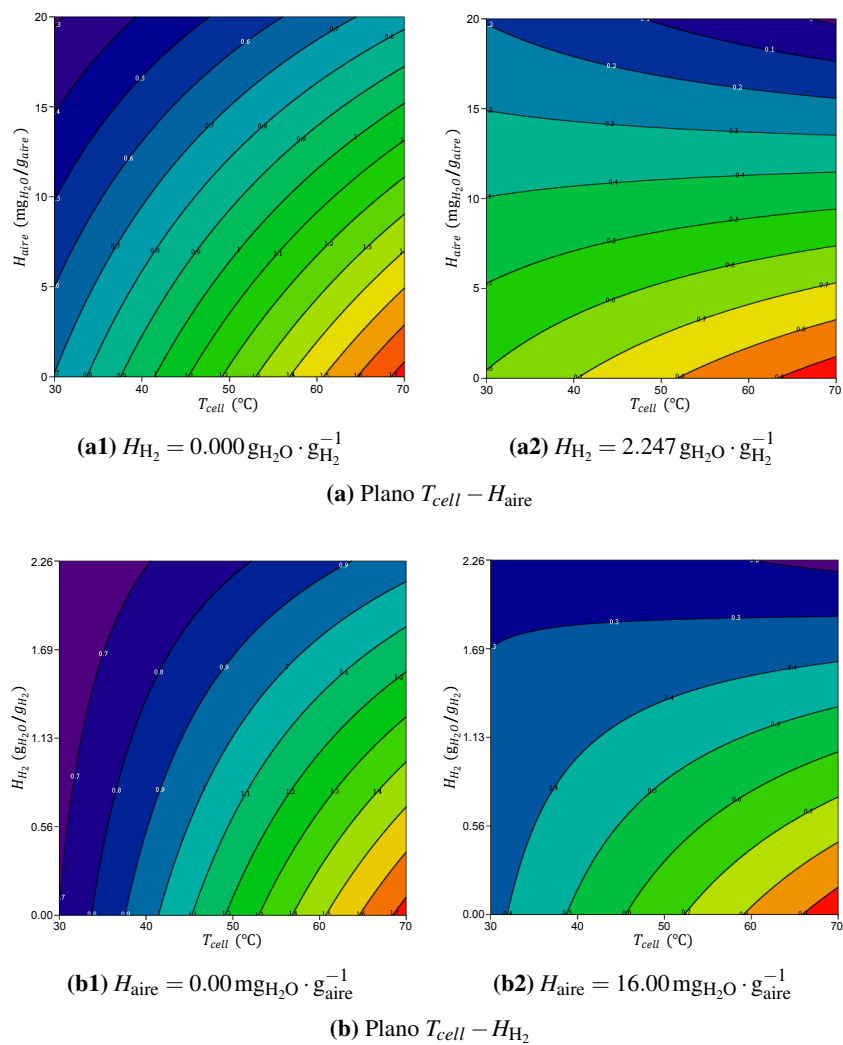


Figura 14.17: Gráfico de contornos del modelo de regresión de $\kappa_{\delta_{all}}$, expresado en A^{-1}

Tabla 14.17: Coeficientes del modelo de regresión de $\kappa_{\delta_{dl}}$

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\kappa_{\delta_{dl_{cte}}}$	A^{-1}	-0.0735	± 0.0021
$\kappa_{\delta_{dl_{T_{cell}}}}$	$A^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$	0.0259	± 0.0050
$\kappa_{\delta_{dl_{H_{H_2}}}}$	$g_{H_2} \cdot A^{-1} \cdot g_{H_2O}^{-1}$	0.187	± 0.075
$\kappa_{\delta_{dl_{H_{aire}}}}$	$g_{aire} \cdot A^{-1} \cdot g_{H_2O}^{-1}$	0.194	± 0.056
$\kappa_{\delta_{dl_{T_{cell} \cdot H_{H_2}}}}$	$g_{H_2} \cdot A^{-1} \cdot g_{H_2O}^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$	-0.0076	± 0.0017
$\kappa_{\delta_{dl_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}}$	$g_{aire} \cdot A^{-1} \cdot g_{H_2O}^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$	-0.699	± 0.026
R^2	%	93.19	

un aumento de la humedad de uno de los gases, manteniendo constante la humedad del otro gas de entrada, causa un descenso de $\kappa_{\delta_{dl}}$. Se puede observar claramente como el efecto de uno de los factores sobre la variable $\kappa_{\delta_{dl}}$ depende fuertemente del valor de los otros dos factores. Esta observación demuestra que el modelo de regresión obtenido presenta una curvatura significativa. Dicha curvatura surge de los términos de interacción contemplados en el modelo de regresión.

Como se definió en el apartado 13.5.6, el parámetro $\kappa_{\delta_{dl}}$ corresponde con el parámetro de efecto de I_{DC} sobre δ_{dl} . Dicho parámetro cuantifica la magnitud del efecto de I_{DC} sobre δ_{dl} . En otras palabras, un valor elevado de $\kappa_{\delta_{dl}}$ implica que pequeños cambios de I_{DC} se traducen en grandes cambios de δ_{dl} ; y al contrario, un valor bajo de $\kappa_{\delta_{dl}}$ implica que grandes cambios de I_{DC} se traducen en pequeños cambios de δ_{dl} . Como se introdujo en el apartado 13.5.6, la contracción de la doble capa al aumentar la corriente de operación se debe al aumento de la intensidad del campo eléctrico presente en la interface electrodo-electrolito. Las moléculas de agua (i.e. dipolos eléctricos) presentes en la interface se orientan en el sentido del campo eléctrico [27]. Esta reorientación de los dipolos eléctricos provoca un apantallamiento parcial del campo eléctrico [28]. Se deduce que un aumento de la cantidad de moléculas de agua presentes en la interface electrodo-electrolito se traduce en un descenso de la intensidad efectiva del campo eléctrico. Al disminuir la intensidad efectiva del campo, la contracción de la doble capa debida a un aumento dado de I_{DC} , es menor. En otras palabras, al aumentar el número de moléculas de agua interfaciales disminuye la sensibilidad del espesor de la doble capa a la corriente de operación: se requiere un cambio mayor en I_{DC} para conseguir un cambio dado en δ_{dl} (i.e. $\kappa_{\delta_{dl}}$ menor). Como se ha explicado en varias ocasiones en apartados anteriores, el contenido en humedad del Nafion[®] que forma la capa activa (donde se encuentra la interface electrodo-electrolito) aumenta al aumentar la humedad de los gases, y disminuye al aumentar la temperatura (proceso de secado). Por una parte, para una temperatura dada, un aumento de la humedad de uno de los gases de entrada se traduce en un aumento del con-

tenido en humedad del Nafion[®] de la capa activa (i.e. aumento del número de moléculas de agua presentes en la interface). Como ya se ha explicado, esto causa una disminución de la sensibilidad del espesor de la doble capa a la corriente de operación. Esta es la razón por la que $\kappa_{\delta_{dl}}$ disminuye al aumentar la humedad de los gases de entrada, para una temperatura dada. Por otra parte, para unas humedades de los gases dadas, un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia un contenido en humedad del Nafion[®] de la capa activa menor. Por este motivo, un aumento de temperatura causa un descenso del número de moléculas de agua presentes en la interface. Y como ya se ha explicado anteriormente, esto provoca un aumento de la sensibilidad del espesor de la doble capa a la corriente de operación. Este argumento explica porque $\kappa_{\delta_{dl}}$ aumenta al aumentar la temperatura, para unas humedades de los gases de entrada dadas.

14.5.2.15 Parámetro δ_w^0

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que el factor H_{aire} es el único de los factores considerados en el diseño experimental que tiene un efecto significativo sobre la variable dependiente δ_w^0 , con un grado de confianza del 95.0 %. Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 1 único término: el factor principal H_{aire} . El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente δ_w^0 corresponde con:

$$\delta_w^0 = \delta_{w_{\text{cte}}}^0 + \delta_{dlH_{\text{aire}}}^0 \cdot H_{\text{aire}} \quad (14.23)$$

Donde $\delta_{w_{\text{cte}}}^0$ denota el término constante del modelo y $\delta_{dlH_{\text{aire}}}^0$ corresponde con el coeficiente de regresión asociado al efecto principal del factor H_{aire} . La tabla 14.18 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión, y la figura 14.18 muestra el modelo de regresión ajustado de δ_w^0 .

En la figura 14.18, se observa que un aumento de la humedad del aire se traduce en un aumento de δ_w^0 . Como se definió en el apartado 13.5.7, el parámetro δ_w^0 corresponde con el espesor de la película de agua efectiva que recubre los sitios activos de la capa activa

Tabla 14.18: Coeficientes del modelo de regresión de δ_w^0

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\delta_{w_{\text{cte}}}^0$	μm	7.60	± 0.70
$\delta_{dlH_{\text{aire}}}^0$	$\mu\text{m} \cdot \text{g}_{\text{aire}} \cdot \text{g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	166.8	± 5.6
R^2	%	85.79	

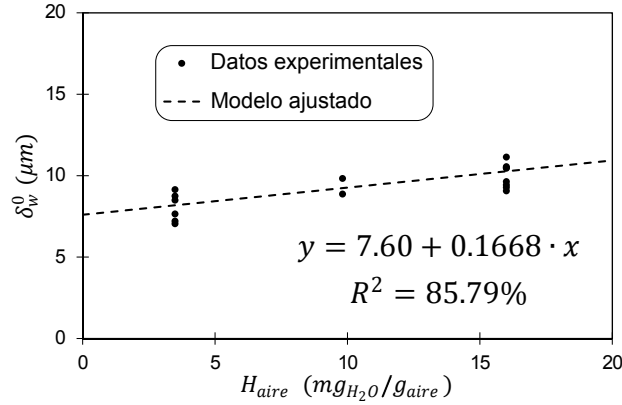


Figura 14.18: Modelo de regresión de δ_w^0

cátodica, a corriente de operación nula (i.e. $I_{DC} = 0 \text{ A}$). Como se explicó en el apartado mencionado, dicho parámetro incluye el equivalente en agua del Nafion[®] que recubre los sitios activos, y la capa de agua creada por el agua aportada por la corriente de aire. Un aumento de la humedad del aire se traduce en un aumento de la película de agua que recubre los sitios activos de la capa activa cátodica. Esto explica porque δ_w^0 aumenta al aumentar H_{aire} .

14.5.2.16 Parámetro κ_{δ_w}

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente κ_{δ_w} en el rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro κ_{δ_w} , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$\kappa_{\delta_w} = \kappa_{\delta_w^{\text{cte}}} \quad (14.24)$$

En la expresión anterior, $\kappa_{\delta_w^{\text{cte}}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\kappa_{\delta_w} = (1.08 \pm 0.28) \mu\text{m} \cdot \text{A}^{-1} \text{ (95.0 \%)}$$

Como se definió en el apartado 13.5.7, el parámetro κ_{δ_w} denota el parámetro de cuantificación de la magnitud del efecto de I_{DC} sobre δ_w . Dicho parámetro corresponde con el incremento del espesor de la capa de agua que recubre los sitios activos catódicos, al aumentar la corriente de operación en 1 A. Como se explicó en el apartado 13.5.7, la producción de agua en el cátodo es el principal motivo por el que δ_w aumenta al aumentar la corriente de operación. Como se explicó en el apartado 1.7.2.2, el agua se genera en el seno de la propia capa activa catódica. Se deduce que el efecto de I_{DC} sobre δ_w no implica ningún fenómeno de transporte del agua; sino que se debe únicamente a la generación de agua en el cátodo, que sólo depende de la corriente de operación, y no de las condiciones de operación. Esto explica porque ni la temperatura, ni las humedades de los gases, tienen efecto sobre el parámetro κ_{δ_w} .

14.5.2.17 Parámetro I_{lim}

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente I_{lim} en el rango considerado para cada uno de los factores. Por este motivo, se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre el parámetro I_{lim} :

$$I_{lim} = I_{lim_{cte}} \quad (14.25)$$

En la expresión anterior, $I_{lim_{cte}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$I_{lim} = (16.9 \pm 1.1) \text{ A (95.0 \%)}$$

La conclusión del análisis estadístico coincide con las simulaciones del modelo de transporte construido en el capítulo 6, gracias al cual se puede estimar la densidad de corriente límite en cada una de las condiciones consideradas. Tras realizar las simulaciones para las diferentes condiciones de operación consideradas, se comprobó que la intensidad límite era muy similar en todas las condiciones, y venía determinada por el transporte de oxígeno en el compartimento catódico. Se deduce que el hecho de que I_{lim} no dependa de ninguno de los factores considerados, en los rangos estudiados, es consistente con las simulaciones realizadas con el modelo de transporte.

Como se explicó en el apartado 13.5.8, en este trabajo, la intensidad límite se calculó a partir del modelo empírico de evolución de la concentración efectiva de oxígeno con la corriente de operación. Como se notó en dicho apartado, la intensidad límite así calculada sólo tiene en cuenta los problemas de transferencia de materia del oxígeno. La intensidad

límite real podría ser menor (aunque no superior) a la intensidad límite así calculada, a causa de otros factores como por ejemplo la inundación de la capa de difusión cática (i.e. aumento de la resistencia a la transferencia de materia del oxígeno). Sin embargo, como se explicó en el apartado 14.4, al trabajar con un stack completo, no se pudo obtener la zona de polarización por concentración de la monocelda estudiada; puesto que otras monoceldas del stack “caen” antes de alcanzar dicha zona. Por este motivo, en este trabajo, no se pudo determinar el valor de I_{lim} de forma experimental; y por ello, se empleó el valor calculado a partir del modelo empírico de evolución de la concentración efectiva de oxígeno con I_{DC} . Por esta razón, hay que tomar con precaución las conclusiones presentadas en este apartado.

14.5.2.18 Parámetro R_{∞}^{\ddagger}

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente R_{∞}^{\ddagger} en el rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro R_{∞}^{\ddagger} , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$R_{\infty}^{\ddagger} = R_{\infty_{cte}}^{\ddagger} \quad (14.26)$$

En la expresión anterior, $R_{\infty_{cte}}^{\ddagger}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$R_{\infty}^{\ddagger} = (20.1 \pm 1.3) \text{ m}\Omega \cdot \text{A}^{K_{R_{\infty}}} \quad (95.0 \%)$$

En el apartado 13.5.9 se definió el parámetro R_{∞}^{\ddagger} como el valor del parámetro R_{∞} a $I_{DC} = 1 \text{ A}$. Y como se explicó en el apartado 12.7, el parámetro R_{∞} está relacionado con la cinética de la ORR; en particular, con la parte de la respuesta en corriente que ocurre sin variación de la fracción de superficie cubierta por intermedios adsorbidos. Como se dedujo en el apartado 14.5.1.1, las humedades de los gases de entrada no modifican ni el mecanismo de reacción ni los parámetros cinéticos correspondientes. Por este motivo, es lógico que H_{H_2} y H_{aire} no afecten de forma significativa al parámetro R_{∞}^{\ddagger} . Por el contrario, el hecho que T_{cell} no tenga un efecto significativo sobre R_{∞}^{\ddagger} es bastante más sorprendente; puesto que, en general, las constantes cinéticas sí que dependen de la temperatura. En el apartado 12.7, se presentaron las expresiones que relacionan R_{∞} con los parámetros cinéticos. Por la complejidad de dichas expresiones, no se puede deducir el efecto de un cambio de temperatura sobre R_{∞} a partir de las expresiones: puede que aunque las constantes cinéticas varíen con la temperatura, dichas variaciones se compensen entre

sí, haciendo que la temperatura no tenga un efecto neto sobre R_{∞} . Además, puede que la variación de las constantes cinéticas en el intervalo de temperaturas estudiado (30 °C - 70 °C) sea pequeño, provocando que el ruido experimental y generado en el análisis de los resultados (v.g. ajustes) enmascare el efecto de la temperatura sobre el parámetro R_{∞}^{\ddagger} . Independientemente del motivo, los resultados obtenidos indican que T_{cell} no afecta significativamente a R_{∞}^{\ddagger} .

14.5.2.19 Parámetro $\kappa_{R_{\infty}}$

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente $\kappa_{R_{\infty}}$ en el rango considerado para cada uno de los factores. En consecuencia, se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre el parámetro $\kappa_{R_{\infty}}$:

$$\kappa_{R_{\infty}} = \kappa_{R_{\infty}^{cte}} \quad (14.27)$$

En la expresión anterior, $\kappa_{R_{\infty}^{cte}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\kappa_{R_{\infty}} = 0.607 \pm 0.032 (95.0 \%)$$

En el apartado 13.5.9 se definió el parámetro $\kappa_{R_{\infty}}$ como el exponente del modelo potencial de R_{∞} en función de I_{DC} . Dicho exponente cuantifica la magnitud del efecto de I_{DC} sobre R_{∞} . Como se explicó en el apartado 12.7, el parámetro R_{∞} está relacionado con la cinética de la ORR; en particular, con la parte de la respuesta en corriente que ocurre sin variación de la fracción de superficie cubierta por intermedios adsorbidos. Las razones que justifican que ni la temperatura ni las humedades de los gases tengan un efecto significativo sobre $\kappa_{R_{\infty}}$, son las mismas que las que se expusieron en el apartado 14.5.2.18 para R_{∞}^{\ddagger} .

14.5.2.20 Parámetro L^{\ddagger}

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente L^{\ddagger} en el rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro L^{\ddagger} , se propuso

un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$L^{\ddagger} = L_{cte}^{\ddagger} \quad (14.28)$$

En la expresión anterior, L_{cte}^{\ddagger} denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$L^{\ddagger} = (0.355 \pm 0.054) H \cdot A^{K_L} \quad (95.0 \%)$$

En el apartado 13.5.10 se definió el parámetro L^{\ddagger} como el valor del parámetro L a $I_{DC} = 1$ A. Como se explicó en el apartado 12.7, el parámetro L está relacionado con la cinética de la ORR; en particular, con la parte inductiva de la respuesta en corriente que ocurre con variación del grado de recubrimiento. Las razones que justifican que ni la temperatura ni las humedades de los gases tengan un efecto significativo sobre L^{\ddagger} , son las mismas que las que se expusieron en el apartado 14.5.2.18 para R_{∞}^{\ddagger} .

14.5.2.21 Parámetro κ_L

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente κ_L en el rango considerado para cada uno de los factores. Por este motivo, se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre el parámetro κ_L :

$$\kappa_L = \kappa_{Lcte} \quad (14.29)$$

En la expresión anterior, κ_{Lcte} denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\kappa_L = 0.92 \pm 0.10 \quad (95.0 \%)$$

En el apartado 13.5.10 se definió el parámetro κ_L como el exponente del modelo potencial de L en función de I_{DC} . Dicho exponente cuantifica la magnitud del efecto de I_{DC} sobre L . Como se explicó en el apartado 12.7, el parámetro L está relacionado con la cinética de la ORR; en particular, con la parte inductiva de la respuesta en corriente que ocurre con variación del grado de recubrimiento. Las razones que justifican que ni la temperatura ni

las humedades de los gases tengan un efecto significativo sobre κ_L , son las mismas que las que se expusieron en el apartado 14.5.2.18 para R_∞^\ddagger .

14.5.2.22 Parámetro R_0^\ddagger

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente R_0^\ddagger en el rango considerado para cada uno de los factores. Por esta razón, se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$R_0^\ddagger = R_{0cte}^\ddagger \quad (14.30)$$

En la expresión anterior, R_{0cte}^\ddagger denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$R_0^\ddagger = (96 \pm 15) \text{ m}\Omega \cdot \text{A}^{\kappa_{R_0}} \text{ (95.0 \%)}$$

En el apartado 13.5.11 se definió el parámetro R_0^\ddagger como el valor del parámetro R_0 a $I_{DC} = 1$ A. Como se explicó en el apartado 12.7, el parámetro R_0 está relacionado con la cinética de la ORR; en particular, con la parte resistiva de la respuesta en corriente que ocurre con variación del grado de recubrimiento. Las razones que justifican que ni la temperatura ni las humedades de los gases tengan un efecto significativo sobre R_0^\ddagger , son las mismas que las que se expusieron en el apartado 14.5.2.18 para R_∞^\ddagger .

14.5.2.23 Parámetro κ_{R_0}

La conclusión obtenida del análisis ANOVA es que ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente κ_{R_0} en el rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro κ_{R_0} , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$\kappa_{R_0} = \kappa_{R_0cte} \quad (14.31)$$

En la expresión anterior, $\kappa_{R_{0cte}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\kappa_{R_0} = 0.91 \pm 0.15 (95.0 \%)$$

En el apartado 13.5.11 se definió el parámetro κ_{R_0} como el exponente del modelo potencial de R_0 en función de I_{DC} . Dicho exponente cuantifica la magnitud del efecto de I_{DC} sobre R_0 . Como se explicó en el apartado 12.7, el parámetro R_0 está relacionado con la cinética de la ORR; en particular, con la parte resistiva de la respuesta en corriente que ocurre con variación del grado de recubrimiento. Las razones que justifican que ni la temperatura ni las humedades de los gases tengan un efecto significativo sobre κ_{R_0} , son las mismas que las que se expusieron en el apartado 14.5.2.18 para R_{∞}^{\ddagger} .

14.6 Conclusiones

En conclusión, el modelo estacionario-dinámico desarrollado en la presente Tesis es capaz de modelar perfectamente el comportamiento experimental de la monocelda estudiada. El modelo desarrollado es capaz de reproducir tanto las curvas de polarización, como los espectros EIS, obtenidos experimentalmente en diferentes condiciones de operación. Además, los parámetros del modelo tienen una explicación física, que es consistente con los valores obtenidos para dichos parámetros al ajustar los resultados experimentales al modelo propuesto. Esto constituye una de las principales ventajas del modelo desarrollado en esta Tesis. La otra es que se trata de un modelo con un bajo coste computacional.

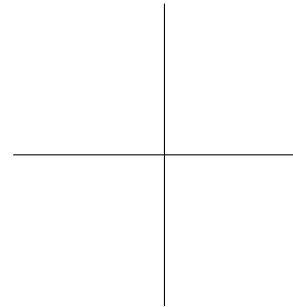
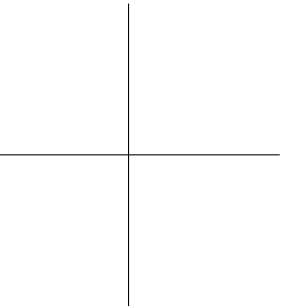
En este capítulo se ha estudiado el efecto de las condiciones de operación sobre los parámetros del modelo estacionario, y los del modelo dinámico. Para ello se ha realizado un estudio estadístico para cada uno de los 27 parámetros del modelo estacionario-dinámico. En dicho estudio estadístico se ha observado que 14 parámetros (β_1 , α_{cat} , L_{cables} , $\kappa_{R_{dr}}$, $\kappa_{\tau_{dr}}$, α_{dr} , κ_{δ_w} , I_{lim} , R_{∞}^{\ddagger} , $\kappa_{R_{\infty}}$, L^{\ddagger} , κ_L , R_0^{\ddagger} , κ_{R_0}) no dependen significativamente ni de la temperatura de operación ni de la humedad de los gases de entrada, con un grado de confianza del 95.0 %. Por una parte, la temperatura de operación tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre 11 parámetros (β_2 , η_{mixed} , $\lambda_{H_2O/SO_3^-}^0$, $\lambda_{H_2O/SO_3^-}^{\infty}$, R_{dr}^0 , R_{dr}^{∞} , τ_{dr}^0 , τ_{dr}^{∞} , δ_{dl}^0 , δ_{dl}^{∞} , $\kappa_{\delta_{dl}}$). Por otra parte, la humedad de la corriente de entrada de hidrógeno tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre 6 parámetros ($\lambda_{H_2O/SO_3^-}^0$, κ_{λ} , R_{dr}^{∞} , τ_{dr}^0 , τ_{dr}^{∞} , $\kappa_{\delta_{dl}}$). Y finalmente, la humedad de la corriente de entrada de aire tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre 12 parámetros (β_2 , $\lambda_{H_2O/SO_3^-}^0$, $\lambda_{H_2O/SO_3^-}^{\infty}$, κ_{λ} , R_{dr}^0 , R_{dr}^{∞} , τ_{dr}^0 , τ_{dr}^{∞} , δ_{dl}^0 , δ_{dl}^{∞} , $\kappa_{\delta_{dl}}$, δ_w^0). Para cada uno de los 27 parámetros se ha obtenido un modelo de regresión que permite estimar el valor del parámetro en unas condiciones de operación (temperatura de operación y humedad de los gases de entrada)

dadas. La tendencia con la temperatura de operación y la humedad de los gases de entrada, observada para cada uno de los 27 parámetros, es consistente con la explicación física del parámetro en cuestión.

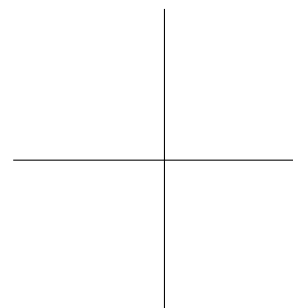
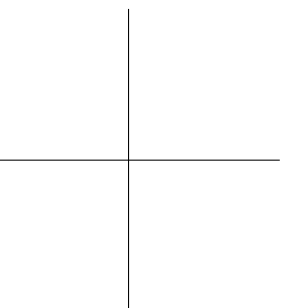
Referencias

- [1] W. M. Mendenhall, T. L. Sincich y N. S. Boudreau. *Statistics for Engineering and the Sciences*. Boca Ratón: CRC Press, 2016.
- [2] J. Antony. *Design of experiments for engineers and scientists*. Hoboken: Elsevier, 2014.
- [3] D. C. Montgomery. *Design and analysis of experiments*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- [4] G. Keppel. *Design and analysis: A researcher's handbook*. New York: Prentice-Hall, 1991.
- [5] B. J. Winer, D. R. Brown y K. M. Michels. *Statistical principles in experimental design*. New York: McGraw-Hill, 1971.
- [6] G. E. P. Box, J. S. Hunter y W. G. Hunter. *Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery*. New York: Wiley-Interscience, 2005.
- [7] F. Barbir. *PEM fuel cells: theory and practice*. London: Academic Press, 2013.
- [8] G. W. Reddien. "Newton-Raphson Methods". *Encyclopedia of Statistical Sciences*. Ed. por S. Kotz. New York: John Wiley & Sons, 2004.
- [9] T. J. Ypma. "Historical development of the Newton-Raphson method". *SIAM review* 37.4 (1995), págs. 531-551.
- [10] J. C. Amphlett y col. "Parametric modelling of the performance of a 5 kW proton-exchange membrane fuel cell stack". *Journal of Power Sources* 49.1 (1994), págs. 349-356.
- [11] J. C. Amphlett y col. "Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell. I. Mechanistic model development". *Journal of the Electrochemical Society* 142.1 (1995), págs. 1-8.
- [12] J. C. Amphlett y col. "Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell. II. Empirical model development". *Journal of the Electrochemical Society* 142.1 (1995), págs. 9-15.
- [13] R. F. Mann y col. "Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell". *Journal of Power Sources* 86.1 (2000), págs. 173-180.
- [14] O. Levenspiel. *Chemical reaction engineering*. Hoboken: John Wiley & Sons, 1999.

- [15] J. Zhang. *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*. London: Springer Science & Business Media, 2008.
- [16] J. Zhang y col. "PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures". *Electrochimica Acta* 53.16 (2008), págs. 5315-5321.
- [17] J. Zhang y col. "PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C". *Journal of Power Sources* 163.1 (2006), págs. 532-537.
- [18] X. Z. R. Yuan y col. *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*. London: Springer Science & Business Media, 2009.
- [19] H. H. Wang, X. Z. Yuan y H. Li. *PEM fuel cell diagnostic tools*. Boca Ratón: CRC Press, 2012.
- [20] R. H. G. Perry, D. W. Maloney y O. James. *Manual del ingeniero químico*. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [21] P. Tandon y K. N. Uttam. "Thermodynamic properties of platinum diatomics". *Platinum Metals Review* 53.3 (2009), págs. 123-134.
- [22] T. A. Zawodzinski y col. "Water uptake by and transport through Nafion® 117 membranes". *Journal of the Electrochemical Society* 140.4 (1993), págs. 1041-1047.
- [23] F. N. Büchi y G. G. Scherer. "In-situ resistance measurements of Nafion® 117 membranes in polymer electrolyte fuel cells". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 404.1 (1996), págs. 37-43.
- [24] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski y S. Gottesfeld. "Polymer electrolyte fuel cell model". *Journal of the Electrochemical Society* 138.8 (1991), págs. 2334-2342.
- [25] C. Bao, M. Ouyang y B. Yi. "Modeling and optimization of the air system in polymer exchange membrane fuel cell systems". *Journal of Power Sources* 156.2 (2006), págs. 232-243.
- [26] F. Scholz. *Electroanalytical methods: guide to experiments and applications*. London: Springer, 2010.
- [27] J. Su y H. Guo. "Control of unidirectional transport of single-file water molecules through carbon nanotubes in an electric field". *ACS nano* 5.1 (2010), págs. 351-359.
- [28] S. Ong, X. Zhao y K. B. Eisenthal. "Polarization of water molecules at a charged interface: second harmonic studies of the silica/water interface". *Chemical Physics Letters* 191.3 (1992), págs. 327-335.



Parte VI
Conclusiones



“Now this is not the end. It is not even the beginning of the end. But it is, perhaps, the end of the beginning.”

Winston Churchill

*“It is the time you have wasted for your
rose that makes your rose so important.”*

Antoine de Saint-Exupéry

Capítulo 15

Conclusiones / Conclusions

15.1 Conclusiones

El concepto de Economía del Hidrógeno, acuñado en la segunda mitad del siglo XX, ha ido cobrando fuerza como solución a los problemas derivados del consumo de combustibles fósiles. La idea central de la Economía del Hidrógeno es el empleo del hidrógeno como vector energético. Las pilas de combustible tienen un papel protagonista en dicha Economía, siendo la tecnología de conversión final de hidrógeno más atractiva en la actualidad. Esta tecnología, inventada hace más de 150 años, está bien establecida actualmente. Sin embargo, aún quedan líneas de investigación abiertas en el campo de las pilas de combustible, para conseguir que sean rentables frente a las tecnologías competidoras. Una de dichas líneas de investigación es la problemática de su diagnóstico y control. Y es precisamente en esta línea de investigación donde se enmarca la presente Tesis. El objetivo central es la elaboración de un modelo semiempírico de una monocelda individual de un stack comercial de tipo PEM de 300 W. La finalidad del modelo es su empleo en sistemas de diagnóstico y control. Para conseguir dicho objetivo se elaboró tanto un modelo estacionario del sistema, como uno dinámico. Puesto que el modelo dinámico se construyó empleando la técnica de espectroscopia de impedancias electroquímicas (EIS), se

decidió desarrollar métodos de validación de los espectros de impedancias electroquímicas obtenidos experimentalmente; y se optimizó el método de medida de los espectros. Finalmente, se realizó un estudio estadístico para determinar el efecto de las condiciones de operación (temperatura de operación y humedad de los gases de entrada) sobre cada uno de los parámetros de los modelos estacionario y dinámico.

15.1.1 Modelo estacionario-dinámico

15.1.1.1 Modelo estacionario

El modelo estacionario propuesto en esta Tesis corresponde con un modelo semiempírico estacionario, acoplado con un modelo de pérdidas de circuito abierto. Por una parte, las principales conclusiones referidas al modelo de pérdidas de circuito abierto son:

- El modelo de pérdidas de circuito abierto elaborado, considera 3 fenómenos: el potencial mixto, los crossovers de hidrógeno y los cortocircuitos internos. El primero de estos fenómenos se modeló como una pérdida de voltaje; mientras que los otros dos, se modelaron como pérdidas de corriente.
- La metodología elaborada en este trabajo permite caracterizar experimentalmente los crossovers de hidrógeno y los cortocircuitos internos, mediante voltamperometría de barrido lineal.
- Se observó que el flux de crossover de hidrógeno aumenta con la presión parcial de hidrógeno en el compartimento anódico; mientras que el coeficiente de permeabilidad de la membrana PEM al hidrógeno se mantiene constante con la presión parcial de hidrógeno.
- Se elaboró un modelo teórico para los crossovers de hidrógeno. El modelo elaborado es capaz de reproducir los resultados experimentales obtenidos para el flux de crossover de hidrógeno.
- Se observó que la resistencia de cortocircuito interno depende tanto de la presión catódica como de la anódica. Por un lado, un aumento de la presión anódica causa un descenso de la resistencia del cortocircuito interno. Por otro lado, un aumento de la presión catódica se traduce en un aumento de la resistencia de cortocircuito interno.
- Se propuso un modelo empírico para la resistencia del cortocircuito interno, basado en el modelo de Mishra. Dicho modelo es capaz de ajustar perfectamente los resultados experimentales obtenidos para la resistencia de cortocircuito.
- El modelo de pérdidas de circuito abierto elaborado en este trabajo, establece que la corriente de pérdidas disminuye al aumentar la intensidad de operación de la pila

de combustible. Esto es consistente con la evolución teórica con la intensidad de operación de las pérdidas de circuito abierto.

Por otra parte, las principales conclusiones relacionadas con el modelo estacionario son:

- ◇ Corresponde con un modelo semiempírico de parámetro globalizado.
- ◇ Se basa en el modelo propuesto por Amphlett y Baumert. Dichos autores obtuvieron su modelo partiendo de la ecuación de Butler-Volmer.
- ◇ Cuenta con un modelo de transporte para determinar las presiones efectivas de hidrógeno y oxígeno.
- ◇ Emplea el modelo de pérdidas de circuito abierto desarrollado en este trabajo.
- ◇ Tiene 6 parámetros: β_1 , β_2 , α_{cat} , R_{int} , i_{lim} y η_{mixed} , todos ellos con sentido físico.
- ◇ Tiene un único input: la corriente de operación; y un único output: el potencial de celda.
- ◇ Puesto que el output del modelo es un input del modelo de pérdidas de circuito abierto, el modelo estacionario desarrollado es un modelo implícito. Por ello requiere el empleo de un método iterativo, como el método de Newton-Raphson.

15.1.1.2 Modelo dinámico

El modelo dinámico propuesto en esta Tesis corresponde con un circuito eléctrico equivalente con sentido mecanístico, dotado de un modelo empírico para representar la evolución de los parámetros del circuito equivalente con la corriente de operación. Por una parte, las principales conclusiones obtenidas del estudio de selección del circuito equivalente son:

- Está compuesto por la conexión en serie de una resistencia, una inductancia, un elemento Warburg generalizado y un subcircuito $C(R(R+L)+O)$.
- Tiene 11 parámetros: R_{int} , L_{cables} , R_{dr} , τ_{dr} , α_{dr} , C_{dl} , R_{tm} , τ_{tm} , R_{∞} , L y R_0 .
- Es capaz de ajustar perfectamente los espectros EIS experimentales de la monocelda estudiada. Además, todos sus elementos tienen un claro significado mecanístico. Por un lado, el parámetro R_{int} incluye todas las pérdidas óhmicas de la monocelda. Por otro lado, L_{cables} corresponde con la inductancia asociada al cableado del sistema de medición; y el Warburg generalizado (R_{dr} , τ_{dr} y α_{dr}) modela la resistencia distribuida en la capa activa catódica. C_{dl} modela la doble capa catódica, mientras que el subcircuito $R(R+L)$ (R_{∞} , L y R_0) está relacionado con la cinética ORR. Fi-

nalmente, el elemento Warburg de capa de difusión finita (R_{tm} y τ_{tm}) está asociado con la difusión del oxígeno en la capa activa catódica.

- El valor de cada parámetro obtenido del ajuste del circuito seleccionado a los espectros experimentales, es consistente con la explicación física del parámetro en cuestión.
- Se obtuvieron expresiones para estimar diferentes propiedades físicas de la monocelda a partir de los valores ajustados de los parámetros del circuito equivalente. Con dichas expresiones se puede obtener el conjunto refinado de parámetros del circuito (λ_{H_2O/SO_3^-} , L_{cables} , R_{dr} , τ_{dr} , α_{dr} , δ_{dl} , δ_w , $C_{O_2}^*$, R_∞ , L y R_0) a partir del conjunto de parámetros brutos del circuito.

Por otra parte, las principales conclusiones relacionadas con el modelo empírico del efecto de la corriente de operación son:

- ◇ El parámetro λ_{H_2O/SO_3^-} aumenta al aumentar I_{DC} , para después tender asintóticamente a un valor de saturación. Se atribuyó esta tendencia a la hidratación de la membrana PEM por el agua producida en el cátodo.
- ◇ I_{DC} no tiene un efecto significativo sobre el parámetro L_{cables} . Se atribuyó esta observación a que el parámetro L_{cables} está asociado con los cables de medida, y no con la pila de combustible en sí misma.
- ◇ El parámetro R_{dr} disminuye al aumentar I_{DC} , para tender posteriormente de forma asintótica a un valor de saturación. Se atribuyó esta tendencia a la hidratación del Nafion[®] de la capa activa catódica por el agua producida en el cátodo.
- ◇ El parámetro τ_{dr} presenta la misma tendencia con I_{DC} que el parámetro R_{dr} .
- ◇ I_{DC} no tiene un efecto significativo sobre el parámetro α_{dr} .
- ◇ El parámetro δ_{dl} presenta un comportamiento exponencial decreciente con I_{DC} , con carácter asintótico para corrientes de operación elevadas. Se atribuyó esta tendencia a la contracción de la doble capa debida al aumento de la intensidad del campo eléctrico en la interfase electrodo-electrolito, que se produce al aumentar la corriente de operación.
- ◇ El parámetro δ_w aumenta linealmente con I_{DC} . Se atribuyó esta tendencia al aumento del espesor de la capa de agua que recubre los sitios activos de la capa activa catódica, a causa de la mayor producción de agua en el cátodo a mayores intensidades de operación.
- ◇ El parámetro $C_{O_2}^*$ disminuye linealmente con I_{DC} . Se atribuyó esta tendencia al descenso de la concentración efectiva de oxígeno sobre la partícula de catalizador, provocado por el aumento del flux de oxígeno hacia las partículas de catalizador.

- ◇ Los parámetros R_∞ , L y R_0 decrecen con I_{DC} . Se atribuyó esta tendencia a la naturaleza cinética de los 3 parámetros.
- ◇ Se propuso un modelo empírico para representar el efecto de la corriente de operación sobre cada uno de los 11 parámetros refinados del circuito equivalente. En primer lugar, se propuso un modelo constante para los parámetros L_{cables} y α_{dr} . En segundo lugar se propuso un modelo exponencial para los parámetros $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$, R_{dr} , τ_{dr} y δ_{dl} . En tercer lugar, se propuso un modelo lineal para los parámetros δ_w y $C_{\text{O}_2}^*$. Y finalmente, se propuso un modelo potencial para los parámetros R_∞ , L y R_0 .
- ◇ Los modelos empíricos propuestos son capaces de reproducir perfectamente la evolución experimental de los 11 parámetros con la corriente de operación. Sin embargo, a pesar de ser modelos empíricos, cada uno de los parámetros de los modelos tiene un sentido físico.
- ◇ El modelo dinámico propuesto en esta Tesis para la monocelda de combustible, está compuesto por un circuito eléctrico equivalente acoplado con 11 modelos empíricos que modelan el efecto de la corriente de operación sobre cada uno de los 11 parámetros refinados del circuito equivalente. Dicho modelo dinámico tiene 23 parámetros: 3 asociados al parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ ($\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$, $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$, κ_λ), 1 asociado al parámetro L_{cables} (L_{cables}), 3 asociados al parámetro R_{dr} (R_{dr}^0 , R_{dr}^∞ , $\kappa_{R_{dr}}$), 3 asociados al parámetro τ_{dr} (τ_{dr}^0 , τ_{dr}^∞ , $\kappa_{\tau_{dr}}$), 1 asociado al parámetro α_{dr} (α_{dr}), 3 asociados al parámetro δ_{dl} (δ_{dl}^0 , δ_{dl}^∞ , $\kappa_{\delta_{dl}}$), 2 asociados al parámetro δ_w (δ_w^0 , κ_{δ_w}), 1 asociado al parámetro $C_{\text{O}_2}^*$ (I_{lim}), 2 asociados al parámetro R_∞ (R_∞^\ddagger , κ_{R_∞}), 2 asociados al parámetro L (L^\ddagger , κ_L), y 2 asociados al parámetro R_0 (R_0^\ddagger , κ_{R_0}).

15.1.1.3 Modelo acoplado

Con el fin de reducir el número de grados de libertad, se decidió acoplar el modelo estacionario desarrollado con el modelo dinámico. De los 6 parámetros del modelo estacionario, dos pueden determinarse a partir de parámetros del modelo dinámico: R_{int} e i_{lim} . El modelo estacionario-dinámico acoplado tiene 27 parámetros: los 23 del modelo dinámico y 4 del modelo estacionario (β_1 , β_2 , α_{cat} , y η_{mixed}). Las principales conclusiones relacionadas con el modelo acoplado son:

- El modelo estacionario-dinámico desarrollado en la presente Tesis es capaz de modelar perfectamente el comportamiento experimental de la monocelda estudiada en este trabajo. El modelo desarrollado es capaz de reproducir tanto las curvas de polarización, como los espectros EIS, obtenidos experimentalmente en diferentes condiciones de operación.

- Los parámetros del modelo tienen una explicación física, que es consistente con los valores obtenidos para dichos parámetros al ajustar los resultados experimentales al modelo.
- Las dos principales ventajas del modelo obtenido es que sus parámetros tienen una explicación física, y su bajo coste computacional.
- Se observó que 14 parámetros (β_1 , α_{cat} , L_{cables} , $\kappa_{R_{dr}}$, $\kappa_{\tau_{dr}}$, α_{dr} , κ_{δ_w} , I_{lim} , R_{∞}^{\ddagger} , $\kappa_{R_{\infty}}$, L^{\ddagger} , κ_L , R_0^{\ddagger} , κ_{R_0}) no dependen significativamente ni de la temperatura de operación ni de la humedad de los gases de entrada.
- Se observó que la temperatura de operación tiene un efecto estadísticamente significativo sobre 11 parámetros (β_2 , η_{mixed} , λ_{H_2O/SO_3}^0 , $\lambda_{H_2O/SO_3}^{\infty}$, R_{dr}^0 , R_{dr}^{∞} , τ_{dr}^0 , τ_{dr}^{∞} , δ_{dl}^0 , δ_{dl}^{∞} , $\kappa_{\delta_{dl}}$).
- Se observó que la humedad de la corriente de entrada de hidrógeno tiene un efecto estadísticamente significativo sobre 6 parámetros (λ_{H_2O/SO_3}^0 , κ_{λ} , R_{dr}^{∞} , τ_{dr}^0 , τ_{dr}^{∞} , $\kappa_{\delta_{dl}}$).
- Se observó que la humedad de la corriente de entrada de aire tiene un efecto estadísticamente significativo sobre 12 parámetros (β_2 , λ_{H_2O/SO_3}^0 , $\lambda_{H_2O/SO_3}^{\infty}$, κ_{λ} , R_{dr}^0 , R_{dr}^{∞} , τ_{dr}^0 , τ_{dr}^{∞} , δ_{dl}^0 , δ_{dl}^{∞} , $\kappa_{\delta_{dl}}$, δ_w^0).
- Se obtuvo un modelo de regresión para cada uno de los 27 parámetros. Dicho modelo permite estimar el valor del parámetro en unas condiciones de operación (temperatura de operación y humedad de los gases de entrada) dadas.
- La tendencia con la temperatura de operación y la humedad de los gases de entrada, observada para cada uno de los 27 parámetros, es consistente con la explicación física del parámetro en cuestión.

15.1.2 Métodos de validación y optimización de la medida EIS

Puesto que el modelo dinámico se construyó empleando espectros EIS medidos experimentalmente, se decidió maximizar la calidad de dichos espectros, para minimizar el error introducido en el modelo a causa de errores experimentales asociados a la medida EIS. Por una parte, se desarrollaron 2 métodos de validación de espectros EIS experimentales: el método FFT para la evaluación de la linealidad; y el método KKT – Montecarlo para la validación cuantitativa de espectros. Por otra parte, se optimizó el método de medida EIS, tanto sus parámetros de medida como la amplitud de la perturbación.

15.1.2.1 Método FFT

Las principales conclusiones obtenidas sobre el método FFT son:

- ◇ Se trata de un método de evaluación de la linealidad basado en el análisis de las señales en el dominio de la frecuencia, y en dos parámetros de síntesis de información (el ratio señal-componente y la distorsión armónica total).
- ◇ Se validó la capacidad de evaluación de la linealidad del método FFT, tanto experimental como teóricamente.
- ◇ Es más sensible a los efectos no lineales del sistema que los propios espectros; y por lo tanto, que los parámetros extraídos del ajuste de dichos espectros. En consecuencia, si el test de verificación basado en este método de validación de la linealidad determina que el sistema se comporta como un sistema lineal, se puede asegurar que no habrá distorsión significativa del espectro debido a los efectos de la no linealidad del sistema. Esto es fundamental para el empleo del método desarrollado como test de verificación del cumplimiento de la hipótesis de linealidad del sistema.
- ◇ Su principal ventaja sobre los métodos comúnmente empleados para la evaluación de linealidad (v.g. figuras AC y figuras de Lissajous) es que se trata de un método cuantitativo que permite cuantificar con precisión el ratio señal-ruido y la magnitud de los efectos no lineales.
- ◇ Su principal ventaja sobre los métodos de evaluación de la linealidad basados en el análisis armónico disponibles en la literatura, es que es capaz de distinguir los efectos no lineales del ruido. Esto permite, por ejemplo, comparar la no linealidad o el nivel de ruido en dos sistemas diferentes.
- ◇ Puede emplearse para optimizar la amplitud de la perturbación, para realizar medidas EIS de un sistema electroquímico dado. La perturbación óptima definiéndose como la máxima amplitud (i.e. ratio señal-ruido máximo) que no genera efectos no lineales significativos.
- ◇ Puede emplearse para determinar si un sistema presenta frecuencia umbral, y en caso afirmativo, determinar dicha frecuencia. La frecuencia umbral de un sistema se define como la frecuencia por encima de la cual no aparecen efectos no lineales significativos, incluso para amplitudes muy altas.
- ◇ Permite la cuantificación y caracterización del ruido presente en el sistema. Mediante la obtención del nivel de ruido por frecuencia, se puede determinar en que frecuencias hay un nivel mayor de ruido, y de esta manera identificar y caracterizar las diferentes fuentes de ruido.

15.1.2.2 Método KKT-Montecarlo

Las principales conclusiones obtenidas sobre el método KKT-Montecarlo son:

- Se trata de un método de validación de espectros EIS, basado en las transformadas de Kramers-Kronig y en un algoritmo de Montecarlo para la propagación de errores.
- Es capaz de construir una zona de consistencia que permite distinguir los puntos consistentes de un espectro experimental de los inconsistentes. De esta manera, proporciona un criterio objetivo para la aceptación y el rechazo de puntos experimentales, que permite discriminar puntos individuales en lugar de trabajar con el espectro como un todo.
- Se validó experimentalmente la capacidad del método KKT-Montecarlo para detectar no linealidades, y para detectar no estacionalidades.
- Se ha comprobado que el método KKT-Montecarlo es poco sensible a la violación de la condición de linealidad. El método es capaz de detectar no linealidades severas, pero no es capaz de detectar no linealidades ligeras. El método KKT-Montecarlo hereda la baja sensibilidad a la violación de la condición de linealidad de las relaciones de Kramers-Kronig, que son muy poco sensibles a las no linealidades.
- Se ha comprobado que el método KKT-Montecarlo es muy sensible a la violación de la condición de estabilidad. El método es capaz de detectar incluso no estacionalidades ligeras.
- En espectros en los que se cumplen las hipótesis fundamentales, el método KKT-Montecarlo permite identificar de forma rigurosa y cuantitativa los puntos anómalos del espectro.
- Puede aplicarse a espectros EIS ya medidos, para los que no se dispone de las señales de intensidad y voltaje ni en el dominio del tiempo ni en el de la frecuencia; caso en el que no se pueden emplear las figuras de Lissajous ni las gráficas AC como método de validación.
- No requiere la replicación de los espectros para poder ser usado. Esto corresponde con una ventaja del método desarrollado en este trabajo respecto al método de validación desarrollado por el grupo de Orazem.

15.1.2.3 Optimización de la medida EIS

La optimización de la medida EIS se realizó en dos pasos. En primer lugar, se optimizaron los parámetros de medida; y posteriormente, en segundo lugar, se optimizó la amplitud de la perturbación. Las principales conclusiones extraídas del estudio de optimización de los parámetros de medida son:

- ◇ Ninguno de los 5 parámetros de medida tiene un efecto significativo sobre la zona de altas frecuencias del espectro, en el rango estudiado para cada uno de dichos parámetros. Se atribuyó esta observación a que dicha zona corresponde con la impedancia de los cables de medida. Dichos cables son un sistema eléctrico (no electroquímico) estable. Por este motivo, el nivel de ruido y de inestabilidad temporal que presentan es mucho menor que la que presenta el propio sistema electroquímico; por lo que, incluso con etapas de adquisición y estabilización cortas se consiguen buenas medidas EIS de la zona de altas frecuencias.
- ◇ Los parámetros τ_S y ξ_S tienen un efecto negativo sobre la calidad del espectro EIS medido; mientras que los parámetros τ_I , v_I y v_S tienen un efecto positivo sobre la calidad de dicho espectro. Por una parte, esto indica que el aumento de la duración de la etapa de estabilización, en el rango considerado en este estudio, mejora la calidad de la medida EIS a frecuencias medias, y la empeora a bajas frecuencias. Por otra parte, indica que el aumento de la duración de la etapa de adquisición mejora el espectro tanto a frecuencias intermedias como a bajas frecuencias, en el rango estudiado en el presente estudio.
- ◇ Se ha demostrado que los puntos inductivos de la zona de altas frecuencias son grandes indicadores de validación de la correcta conexión de los cables de medida.

Finalmente, las principales conclusiones extraídas del estudio de optimización de la amplitud de la perturbación son:

- El método desarrollado en este trabajo, puede emplearse para obtener la amplitud óptima para realizar medidas EIS en cualquier sistema electroquímico. La principal lección a extraer del estudio, es que es crítico optimizar la amplitud de la perturbación antes de realizar medidas EIS de un sistema nuevo.
- El método desarrollado permite optimizar tanto una estrategia de amplitud constante (i.e. se considera la misma amplitud para todas las frecuencias), como una estrategia de amplitud variable (i.e. se considera una amplitud diferente para cada frecuencia).
- Se ha comprobado que el modo pseudo-flotante es capaz de eliminar el ruido generado por el acople del sistema con la red eléctrica, a través de la toma de tierra. En el caso de la monocelda estudiada en esta Tesis, dicho ruido representa gran parte del ruido total en modo no flotante.

- Las características propias del sistema de la monocelda de combustible, hacen que en este caso, la estrategia de amplitud variable no tenga ninguna ventaja sobre la estrategia de amplitud constante.
- Se determinó que la amplitud óptima para realizar medidas EIS de la monocelda estudiada, es del 20 % de I_{DC} . Dicho valor es significativamente superior al valor del 5 % tradicionalmente empleado en bibliografía. Esto demuestra que el valor tradicionalmente empleado es un valor muy conservador (del punto de vista del cumplimiento de la condición de linealidad), y su uso puede llevar a la obtención de espectros subóptimos.
- Se observó que, para un sistema dado, la amplitud óptima puede depender de la corriente de polarización y de las condiciones de operación.

15.2 Conclusions

The concept of Hydrogen Economy, coined in the second half of the twentieth century, has gained strength as a solution to the problems derived from the consumption of fossil fuels. The main idea of the Hydrogen Economy is the use of hydrogen as an energy vector. Fuel cells play a leading role in this economy, since today, fuel cells are the most attractive hydrogen final conversion technology. This technology, invented more than 150 years ago, is well established nowadays. However, there is still research to be done in the fuel cell field, in order to make them economically profitable in comparison to the competing technologies. One of the research lines that have attracted a great attention in recent years, is the development of diagnosis and control tools for fuel cells. This Thesis is framed in this research line. This work's main goal is to obtain a semiempirical model of an individual cell of a commercial 300 W PEM fuel cell stack. The developed model is meant to be used in diagnosis and control systems. In order to fulfill this goal, a steady state model and a dynamic model were developed. Since the dynamic model was built using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) spectra, two experimental EIS spectra validation methods were developed in this work. Moreover, the EIS measurement was optimized in order to minimize the experimental error related to EIS measurements. Finally, a statistical study was performed in order to determine the effect of the operation conditions (operation temperature and humidity of the inlet gases) on each one of the parameters of the stationary and dynamic models.

15.2.1 Steady state-dynamic model

15.2.1.1 Steady state model

The steady state model developed in this Thesis is a steady state semiempirical model, coupled with an open circuit losses model. On the one hand, the main conclusions regarding the open circuit losses model are:

- The open circuit losses model developed in this work, considers 3 open circuit losses phenomena: mixed potential, hydrogen crossovers and internal short circuits. The first one was modeled as a voltage loss; whereas, the other two were modeled as current losses.
- The methodology presented in this work enables the experimental characterization of hydrogen crossovers and internal short circuits in PEM fuel cells, by linear sweep voltammetry.
- The hydrogen crossover flux increases when the hydrogen partial pressure in the anodic compartment increases. The PEM membrane permeability coefficient to hydrogen remains constant with the hydrogen partial pressure in the anodic compartment.
- A theoretical model for hydrogen crossovers was developed. The model is able to reproduce the hydrogen crossover flux results obtained experimentally.
- The internal short-circuit resistance depends on both cathodic and anodic pressure. On the one hand, an increase in the anodic pressure causes a decrease in the internal short circuit resistance. On the other hand, an increase in the cathodic pressure results in an increase in the internal short circuit resistance.
- An empirical model, based on Mishra's model, was proposed for the internal short circuit resistance. The obtained model is able to fit perfectly the experimental results obtained for the short circuit resistance.
- The open circuit losses model developed in this work, states that the current loss decreases when the operation current increases. This is consistent with the theoretical evolution of open circuit losses with the operation current.

On the other hand, the main conclusions related to the steady state model are:

- ◇ It is a semiempirical lumped-parameter model.
- ◇ It is based on the model proposed by Amphlett and Baumert, who derived their model from the Butler-Volmer equation.

- ◇ It includes a transport model in order to determine the hydrogen and oxygen effective pressures.
- ◇ It uses the open circuit losses model developed in this work.
- ◇ It has 6 parameters: β_1 , β_2 , α_{cat} , R_{int} , i_{lim} y η_{mixed} , all of them have a physical explanation.
- ◇ The steady state model has a single input: the operation current; and a single output: the cell potential.
- ◇ Since the output of the model is an input of the open circuit loss model, the developed steady state model is an implicit model. Therefore it requires the use of an iterative method, such as the Newton-Raphson method.

15.2.1.2 Dynamic model

The dynamic model developed in this Thesis is an electrical equivalent circuit with a mechanistic sense, coupled with an empirical model that represents the evolution of the equivalent circuit parameters with the operation current. On the one hand, the main conclusions obtained from the selection of the electrical equivalent circuit are:

- The electrical equivalent circuit proposed in this work to model the individual cell studied in this Thesis, is composed by the series connection of a resistor, an inductance, a generalized Warburg element and a $C(R(R+L)+O)$ subcircuit.
- It has 11 parameters: R_{int} , L_{cables} , R_{dr} , τ_{dr} , α_{dr} , C_{dl} , R_{tm} , τ_{tm} , R_{∞} , L y R_0 .
- It is able to perfectly fit the experimental EIS spectra of the studied single PEM fuel cell. In addition, all the circuit's elements have a clear mechanistic meaning. On the one hand, parameter R_{int} includes all the ohmic losses of the cell. On the other hand, L_{cables} corresponds with the inductance due to the measurement system wiring. The generalized Warburg element (R_{dr} , τ_{dr} and α_{dr}) models the distributed resistance in the cathodic active layer. C_{dl} models the cathodic double layer, while the $R(R+L)$ subcircuit (R_{∞} , L and R_0) is related to the ORR kinetics. Finally, the finite length Warburg element (R_{tm} and τ_{tm}) is related to the oxygen diffusion in the cathodic active layer.
- The parameter values obtained from the fitting of the selected equivalent circuit to experimental EIS spectra, is consistent with the physical explanation of the parameters.
- In this work, different expression that allow to estimate different physical properties of the individual cell from the fitted values of the equivalent circuit parameters, were presented. With these expressions the refined set of circuit parameters λ_{H_2O/SO_3^-} ,

$L_{\text{cables}}, R_{dr}, \tau_{dr}, \alpha_{dr}, \delta_{dl}, \delta_w, C_{\text{O}_2}^*, R_\infty, L$ and R_0) can be obtained from the original set of circuit parameters.

On the other hand, the main conclusions related to the empirical model that represents the effect of the operation current are:

- ◇ Parameter $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ increases with I_{DC} , tending asymptotically to a saturation value. This trend was attributed to the hydration of the PEM membrane by the water produced at the cathode.
- ◇ I_{DC} has no significant effect on parameter L_{cables} . This observation was attributed to the fact that L_{cables} is associated with the measurement cables, and not with the fuel cell itself.
- ◇ Parameter R_{dr} decreases with I_{DC} , tending asymptotically to a saturation value. This trend was attributed to the hydration of the Nafion[®] of the cathodic active layer, by the water produced at the cathode.
- ◇ Parameter τ_{dr} displays the same trend with I_{DC} than parameter R_{dr} .
- ◇ I_{DC} has no significant effect on parameter α_{dr} .
- ◇ Parameter δ_{dl} exhibits a decreasing exponential behavior with I_{DC} , with an asymptotic behavior for high operation currents. This trend was attributed to the contraction of the double layer due to the increase of the electric field strength at the electrode-electrolyte interface, when the operation current is increased.
- ◇ Parameter δ_w increases linearly with I_{DC} . This trend was attributed to the increase of the thickness of the water layer that coats the active sites of the cathodic active layer. This increase is due to higher water production at the cathode, at higher operation currents.
- ◇ Parameter $C_{\text{O}_2}^*$ decreases linearly with I_{DC} . This trend was attributed to the decrease of the effective oxygen concentration on the catalyst particle, caused by the increase of the oxygen flux towards the catalyst particles.
- ◇ Parameters R_∞, L and R_0 decrease with I_{DC} . This trend was attributed to the kinetic nature of these parameters.
- ◇ An empirical model was proposed in order to represent the effect of the operation current on each one of the 11 parameters of the refined set of equivalent circuit parameters. First, a constant model was proposed for L_{cables} and α_{dr} . Second, an exponential model was proposed for $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}, R_{dr}, \tau_{dr}$ and δ_{dl} . Third, a linear model was proposed for δ_w and $C_{\text{O}_2}^*$. And finally, a potential model was proposed for R_∞, L and R_0 .

- ◇ The proposed empirical models are able to perfectly reproduce the experimental evolution of the 11 parameters with the operation current. Despite being empirical models, each one of the parameters of the empirical models has a physical sense.
- ◇ The dynamic model developed in this Thesis for the individual fuel cell, is composed of an electric equivalent circuit coupled with 11 empirical models that model the effect of the operation current on each of the 11 refined parameters of the equivalent circuit. The proposed dynamic model has 23 parameters: 3 related to parameter $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ ($\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$, $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$, κ_λ), 1 related to parameter L_{cables} (L_{cables}), 3 related to parameter R_{dr} (R_{dr}^0 , R_{dr}^∞ , $\kappa_{R_{dr}}$), 3 related to parameter τ_{dr} (τ_{dr}^0 , τ_{dr}^∞ , $\kappa_{\tau_{dr}}$), 1 related to parameter α_{dr} (α_{dr}), 3 related to parameter δ_{dl} (δ_{dl}^0 , δ_{dl}^∞ , $\kappa_{\delta_{dl}}$), 2 related to parameter δ_w (δ_w^0 , κ_{δ_w}), 1 related to parameter $C_{\text{O}_2}^*$ (I_{lim}), 2 related to parameter R_∞ (R_∞^\ddagger , κ_{R_∞}), 2 related to parameter L (L^\ddagger , κ_L), and 2 related to parameter R_0 (R_0^\ddagger , κ_{R_0}).

15.2.1.3 Coupled model

In order to reduce the number of degrees of freedom, the developed steady state model was coupled with the dynamic model. Two out of the six parameters of the steady state model can be calculated from parameters of the dynamic model: R_{int} and i_{lim} . The coupled steady state-dynamic model has 27 parameters: the 23 parameters of the dynamic model, and 4 parameters of the steady state model (β_1 , β_2 , α_{cat} , and η_{mixed}). The main conclusions related to the coupled model are:

- It is able to perfectly reproduce the experimental behavior of the individual fuel cell studied in this work. The developed model is able to reproduce both, the polarization curves and the EIS spectra obtained experimentally under different operation conditions.
- The model parameters have a physical explanation, which is consistent with the values obtained from the fitting of experimental results to the coupled model.
- The two main advantages of the proposed model are that its parameters have a physical explanation, and its low computational cost.
- Out of the 27 model parameters, 14 (β_1 , α_{cat} , L_{cables} , $\kappa_{R_{dr}}$, $\kappa_{\tau_{dr}}$, α_{dr} , κ_{δ_w} , I_{lim} , R_∞^\ddagger , κ_{R_∞} , L^\ddagger , κ_L , R_0^\ddagger , κ_{R_0}) are not significantly affected either by the operation temperature or the humidity of the inlet gases.
- The operation temperature has a statistically significant effect on 11 parameters (β_2 , η_{mixed} , $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$, $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$, R_{dr}^0 , R_{dr}^∞ , τ_{dr}^0 , τ_{dr}^∞ , δ_{dl}^0 , δ_{dl}^∞ , $\kappa_{\delta_{dl}}$).

- Hydrogen humidity has a statistically significant effect on 6 parameters ($\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3}^0$, κ_λ , R_{dr}^∞ , τ_{dr}^0 , τ_{dr}^∞ , $\kappa_{\delta_{dl}}$).
- Air humidity has a statistically significant effect on 12 parameters (β_2 , $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3}^0$, $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3}^\infty$, κ_λ , R_{dr}^0 , R_{dr}^∞ , τ_{dr}^0 , τ_{dr}^∞ , δ_{dl}^0 , δ_{dl}^∞ , $\kappa_{\delta_{dl}}$, δ_w^0).
- A regression model was obtained for each one of the 27 parameters of the coupled model. The obtained regression models allow to estimate the value of each one of the parameters, in given operation conditions (operation temperature and inlet gases humidity).
- The trends with the operation temperature and the humidity of the inlet gases, observed for each one of the 27 parameters, is consistent with the physical explanation of each parameter.

15.2.2 Validation methods and optimization of EIS measurements

Since the dynamic model was built using experimentally measured EIS spectra, different methods and methodologies were developed in order to maximize the quality of these spectra, minimizing in this way the error introduced in the model because of the experimental errors associated with the EIS measurements. On the one hand, two methods of validation of experimental EIS spectra were developed: the FFT method for linearity assessment; and the KKT-MonteCarlo method for quantitative validation of EIS spectra. On the other hand, the EIS measurement method was optimized. The optimization methodology includes the optimization of both, the measurement parameters and the perturbation amplitude.

15.2.2.1 FFT method

The main conclusions related to the FFT method are:

- ◇ The FFT method developed in this work is a linearity assessment method based on the analysis of signals in the frequency domain, and on two information synthesis parameters (the signal-to-component ratio and the total harmonic distortion parameter).
- ◇ The ability of the FFT method to assess linearity was validated both, experimentally and theoretically.
- ◇ The developed FFT method is more sensitive to the nonlinear effects of the system than the EIS spectra themselves; and therefore, that the parameters extracted from

the fitting of those spectra. Consequently, if the verification test based on this linearity assessment method determines that the system behaves as a linear system, it can be ensured that there will be no significant distortion of the EIS spectrum due to the nonlinear effects of the system. This is critical for the use of the developed method as a verification test for the compliance with the linearity hypothesis.

- ◇ The main advantage of the FFT method over the methods commonly used for linearity assessment (e.g. AC figures and Lissajous figures) is that it is a quantitative method that allows a precise quantification of the signal-to-noise ratio and the magnitude of nonlinear effects.
- ◇ The main advantage of the FFT method over the linearity assessment methods based on the harmonic analysis available in literature is that it is able to distinguish the nonlinear effects from the noise. This allows, for example, to compare two different systems on the basis of nonlinearity or noise level.
- ◇ It can be used to optimize the perturbation amplitude for EIS measurements of a given electrochemical system. The optimum perturbation is defined as the maximum amplitude (i.e. maximum signal-to-noise ratio) which does not generate significant nonlinear effects.
- ◇ It can be used to determine if a system has threshold frequency, and if so, determine that frequency. The threshold frequency of a system is defined as the frequency above which a system does not generate significant nonlinear effects, even for very high amplitudes.
- ◇ It allows to quantify and characterize the noise present in a given system. By obtaining the noise level for each frequency, it is possible to determine which frequencies exhibit a higher noise level, and in this way identify and characterize the different sources of noise in the system.

15.2.2.2 KKT-Montecarlo method

The main conclusions related to the KKT-Montecarlo method are:

- The developed KKT-Montecarlo method is a validation method for experimental EIS spectra. It is based on the Kramers-Kronig transforms and on an error propagation Montecarlo algorithm.
- It is able to build a consistency zone that allows distinguishing the consistent points of an experimental EIS spectrum from the inconsistent ones. In this way, it provides an objective criterion for the acceptance or rejection of experimental points, which allows to discriminate individual points instead of working with the spectrum as a whole.

- The ability of the KKT-Montecarlo to detect both, nonlinearities and time drifts, was validated experimentally.
- It has been shown that the KKT-Montecarlo method is not very sensitive to the violation of the linearity condition. The method is able of detecting severe nonlinearities, but not light nonlinearities. The KKT-Montecarlo method inherits the low sensitivity to the violation of the linearity condition of the Kramers-Kronig relations, which are little sensitive to nonlinearities.
- It has been proven that the KKT-Montecarlo method is very sensitive to the violation of the stability condition. The method is able to detect even light time drifts.
- In EIS spectra in which the 4 fundamental hypotheses are fulfilled, the KKT-Montecarlo method allows to identify the anomalous points of the spectrum, in a rigorous and quantitative way.
- It can be applied to already measured EIS spectra, for which current and voltage signals are not available, nor in the time domain nor in the frequency domain. Case in which the spectra cannot be validated using Lissajous figures or AC plots.
- It does not require spectra replication. This is a major advantage of the method developed in this work over the validation method developed by the Orazem's group.

15.2.2.3 Optimization of EIS measurements

The optimization of the EIS measurement was performed in two steps. First, the measurement parameters; and then, the perturbation amplitude. The main conclusions drawn from the optimization study of the measurement parameters are:

- ◇ None of the 5 measurement parameters has a significant effect on the high frequency zone of the EIS spectra, in the range considered for each one of the measurement parameters. This observation was attributed to the fact that this zone of the spectra corresponds to the impedance of the measurement system cabling. These cables are an electrical (non-electrochemical) stable system. For this reason, the level of noise and time instability they present is much lower than those of the electrochemical system itself. Consequently, good EIS measurements of the high frequency zone are achieved even for short acquisition and stabilization steps.
- ◇ Parameters τ_S and ξ_S have a negative effect on the quality of the measured EIS spectrum; whereas parameters τ_I , v_I and v_S have a positive effect on it. On the one hand, this indicates that an increase in the duration of the stabilization stage, in the range considered in this study, improves the quality of EIS measurements for intermediate frequencies, and worsens it for low frequencies. On the other hand, this indicates that an increase of the duration of the acquisition stage improves

the quality of EIS measurements both, for intermediate frequencies and for low frequencies, in the range considered in this study.

- ◇ It has been shown that the high frequency inductive feature is a great indicator for the validation of the connection of the cabling of the measurement system.

Finally, the main conclusions drawn from the optimization study of the perturbation amplitude are:

- The methodology developed in this work can be used to obtain the optimum amplitude for performing EIS measurements in any electrochemical system. The main lesson to be extracted from the study is that it is crucial to optimize the perturbation amplitude before performing EIS measurements of a new system.
- The developed method allows optimizing both, a constant amplitude strategy (i.e. the same perturbation amplitude is considered for all frequencies) and a variable amplitude strategy (i.e. a different perturbation amplitude is considered for each frequency).
- It has been shown that working in pseudo-floating mode eliminates the noise generated by the coupling of the system with the electric grid, through the grounding. In the case of the system studied in this Thesis, this type of noise represents a large fraction of the total noise in non-floating mode.
- In this case, the variable amplitude strategy has no advantage over the constant amplitude strategy, due to the particular characteristics of the individual fuel cell studied in this Thesis.
- The optimum perturbation amplitude for performing EIS measurements of the studied individual PEM fuel cell is 20 % of I_{DC} . This value is significantly higher than the 5 % traditionally used in literature. This shows that the literature value is very conservative (from the point of view of compliance with the linearity condition), and using it can lead to suboptimal spectra.
- For a given system, the optimum amplitude may depend on the polarization current and on the operation conditions.

“The proper order of things is often a mystery to me. You, too? — the Cheshire Cat said.”

Lewis Carroll

Capítulo 16

Trabajo futuro

Como se concluyó en el capítulo 15, en el presente trabajo se ha elaborado un modelo semiempírico estacionario-dinámico de una monocelda de una pila de combustible comercial de tipo PEM; y se ha estudiado el efecto de la temperatura y la humedad de los gases de entrada, sobre cada uno de los parámetros del modelo. En paralelo, se han desarrollado 2 métodos de validación de espectros EIS experimentales; y se han puesto a punto metodologías para optimizar la medida EIS, tanto sus parámetros de medida como la amplitud de la perturbación. Si bien se han cumplido todos los objetivos de esta Tesis, enunciados en el capítulo 2, este trabajo abre un gran número de líneas de investigación. Algunas de dichas líneas abiertas se describen a continuación:

16.1 Mejora del modelo de pérdidas de circuito abierto

El modelo de pérdidas de circuito abierto elaborado en el capítulo 5, se construyó a partir de la caracterización experimental de los crossovers de hidrógeno y de las corrientes de cortocircuito interno. Dicha caracterización experimental se realizó mediante voltamperometría de barrido lineal. Como se explicó en el capítulo correspondiente, la caracterización mediante voltamperometría requiere sustituir la alimentación de aire por nitrógeno. Sería interesante comprobar que los resultados obtenidos para los crossovers de hidrógeno son los mismos en condiciones de operación normales (i.e. sin alimentar nitrógeno

en lugar de aire). Una posible manera de conseguir este objetivo es medir la diferencia de concentración de hidrógeno entre la salida del compartimento catódico y la entrada de dicho compartimento, de la pila de combustible operando en condiciones normales. Por una parte, la entrada al compartimento catódico corresponde con aire humidificado. El aire atmosférico, a nivel del mar, tiene una concentración en hidrógeno de aproximadamente el 0.000055 vol % [1]. A pesar de ser baja, esta concentración es del mismo orden de magnitud que la contribución de los crossovers a la concentración de hidrógeno en la corriente de salida. Este es el motivo por el que se debe realizar una medida diferencial, y no únicamente una medida de la concentración en la corriente de salida. Por otra parte, la salida del compartimento catódico corresponde con el aire de entrada, del que ha desaparecido parte del oxígeno (semireacción catódica), y en el que ha aparecido agua (semireacción catódica) e hidrógeno (crossovers). La diferencia en la concentración de hidrógeno entre la salida y la entrada del compartimento catódico corresponde con el crossover de hidrógeno. Un posible método para medir la concentración de hidrógeno en una corriente de gas es emplear un analizador de hidrógeno basado en detectores de conductividad térmica. Actualmente, hay un gran número de analizadores de hidrógeno disponibles en el mercado, algunos ejemplos siendo la Serie 2000 de la empresa Teledyne[®] Analytical Instruments, el modelo Gasman[®] N de la empresa PCE[®] Instruments y el modelo AO2000 de la empresa ABB[®]. Este tipo de analizadores sólo pueden aplicarse para mezclas binarias de gases, o mezclas pseudo-binarias. Para mezclas más complejas, las medidas de este tipo de analizadores pueden dar resultados erróneos [2]. En este caso, ambas corrientes de gases contienen nitrógeno, oxígeno, vapor de agua, hidrógeno y trazas de otros gases. Se deduce que el empleo de este tipo de analizadores no es una opción recomendable para este caso. Otra alternativa es emplear la cromatografía de gases, empleando como detector un catarómetro, también conocido como detector de conductividad térmica [3]. Esta técnica es conocida por sus siglas en inglés GC-TCD. La conductividad térmica del hidrógeno es de $0.1805 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [4], la del helio es de $0.1513 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [5], y la del argón es de $0.0177 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [5]. Dados estos valores de conductividades térmicas, en caso de emplear la técnica de GC-TCD para determinar la concentración de hidrógeno, hay que usar argón como gas portador por motivos de sensibilidad del método. También se puede optar por emplear otros detectores de hidrógeno descritos en bibliografía, como por ejemplo los CHEMFETs descritos por el equipo de Domansky [6], los sensores basados en nanotubos de TiO_2 descritos por Varghese y sus colaboradores [7] y por Han y sus colaboradores [8], o el sensor basado en la medida de la velocidad del sonido descrito por el equipo de Fukuoka [9], entre otros muchos ejemplos. Independientemente del método de medida seleccionado, la metodología es común: tras calibrar los sensores, se emplearían dichos sensores para medir la concentración de hidrógeno en las corrientes de entrada y salida del compartimento catódico. Por diferencia entre ambas medidas, se puede calcular el crossover de hidrógeno. Con este método se repetiría el estudio de caracterización de los crossovers de hidrógeno, para así corroborar los resultados obtenidos en este trabajo mediante voltamperometría de barrido lineal.

Por otra parte, se podría emplear la espectroscopía de impedancia electroquímica para realizar una caracterización más precisa de los crossovers de hidrógeno y de las corrientes de

cortocircuito interno. Para ello, se emplearía la configuración y el esquema de conexiones descritos para los ensayos de voltamperometría de barrido lineal. Se realizaría la medida EIS a diferentes potenciales de polarización. La selección de dichos potenciales se debe hacer en base a la curva voltamperométrica en cuestión: la medida EIS se debe realizar al menos a 2 potenciales de polarización, uno inferior al potencial del punto de inflexión y otro superior al potencial del punto de inflexión. De dichas medidas EIS se puede corroborar la naturaleza puramente difusiva de los crossovers, supuesta en este trabajo. Además, a partir de las medidas EIS, se puede determinar el coeficiente de difusión del hidrógeno, desglosando de esta manera el coeficiente de permeabilidad en sus dos contribuciones.

Finalmente, en el modelo de pérdidas de circuito abierto elaborado en el capítulo 5, el potencial mixto se consideró como una sobretensión constante. Podría ser interesante elaborar un modelo teórico mecanístico de dicho fenómeno. Para ello se debería considerar tanto la termodinámica como la cinética, de la reacción secundaria (i.e. oxidación del platino).

16.2 Estudio del efecto de factores suplementarios

En este trabajo se ha estudiado únicamente el efecto de 3 parámetros de operación: la temperatura de operación, la humedad del hidrógeno y la humedad del aire. La extensión lógica de este trabajo sería estudiar el efecto de los parámetros de operación no considerados en este trabajo, como por ejemplo el caudal y la presión de los gases. Para ello habría que repetir el estudio descrito en el capítulo 14, incluyendo en el diseño experimental los parámetros de operación no considerados en esta Tesis.

Al nivel alcanzado en este trabajo, el modelo desarrollado sólo tiene utilidad para el “usuario” de la pila de combustible. Esta categoría incluye, por ejemplo, al fabricante de coches que compra una pila de combustible comercial a un proveedor de pilas de combustible, para instalarla en uno de sus vehículos. Para el fabricante de coches, la pila de combustible es una caja negra; y su único interés es el efecto de las condiciones de operación sobre el funcionamiento de la pila de combustible, puesto que las únicas variables sobre las que tiene control son las condiciones a las que opera la pila de combustible. Sería muy interesante comprobar si el modelo desarrollado tiene utilidad para el “diseñador” de pilas de combustible. Para ello habría que estudiar el efecto de las características constructivas, como los materiales y los espesores de las diferentes capas que componen la MEA, sobre cada uno de los parámetros del sistema. Para poder realizar el estudio, habría que disponer de una monocelda de combustible desmontable, con diferentes componentes intercambiables. Así por ejemplo, se necesitarían diferentes MEAs, cada una de ellas con una membrana de espesor o material diferentes. Se repetiría el estudio descrito en el capítulo 14, considerando como factores experimentales las características constructivas que se pudieran modificar en el sistema (v.g. espesor de la membrana). A partir del análisis estadístico de los resultados experimentales así obtenidos, se puede deducir el efecto de

las características constructivas consideradas en el diseño experimental, sobre cada uno de los parámetros del modelo elaborado en este trabajo. De esta manera se podría extender la utilidad de dicho modelo a las necesidades del “diseñador” de pilas de combustible.

16.3 Modelo de stack completo

La presente Tesis se centra en una monocelda individual. Sin embargo, en general, las aplicaciones reales de pilas de combustible requieren stacks completos, y no monoceldas individuales. En consecuencia, el paso lógico es elaborar un modelo de stack completo. Se puede elaborar un modelo de stack completo a partir de la combinación de modelos de monoceldas individuales: cada una de las monoceldas individuales se modela mediante el modelo de monocelda desarrollado en este trabajo. En el seno de un stack existe un gradiente de temperaturas y concentraciones. Mediante balances de materia se puede obtener un modelo de distribución de concentraciones en el seno del stack; y mediante balances de energía se puede obtener un modelo de distribución de temperaturas en el seno del stack. Con estos modelos de distribución, se puede determinar las condiciones de operación de cada una de las monoceldas que componen el stack. Conociendo dichas condiciones, se puede simular el comportamiento de cada una de las monoceldas individuales, mediante el modelo de monocelda desarrollado en este trabajo. Finalmente, la corriente y el potencial de celda de cada una de las monoceldas se combinan para obtener los parámetros eléctricos (corriente y tensión) del stack. Las reglas de combinación dependen de la configuración eléctrica del stack. Así por ejemplo, en un stack con interconexión vertical, descrita en el apartado 1.8, la corriente del stack es igual a la corriente de las monoceldas individuales, todas ellas suministrando la misma corriente; y la tensión del stack es igual a la suma de los potenciales de celda de las monoceldas individuales.

16.4 Ampliación del método FFT

En el capítulo 8 se describió el método FFT desarrollado en este trabajo. En esta Tesis, se ha empleado el método FFT únicamente como método de evaluación de la linealidad. Sin embargo, no se ha explorado la posibilidad de emplear el método FFT para determinar variables de interés del sistema. En esta línea, Mao y Krewer desarrollaron un método basado en la distorsión armónica total para discriminar entre varios mecanismos de reacción [10, 11], y para medir la concentración de metanol [12]. Sería muy interesante estudiar la utilidad del método FFT desarrollado en este trabajo para determinar variables de interés del sistema, como por ejemplo, la concentración efectiva de hidrógeno.

La ecuación teórica de la curva crítica en la zona de comportamiento no lineal, obtenida en el apartado 8.7.3 (ecuación 8.155), no depende de los parámetros característicos del

sistema tafeliano considerado. Este es un resultado curioso: según este resultado, dos sistemas tafelianos totalmente diferentes, deberían tener la misma curva crítica en la zona de comportamiento no lineal. Sería interesante comprobar este resultado para corroborar el modelo teórico propuesto en este trabajo. Para ello, se debería considerar otro sistema tafeliano, y repetir el estudio presentado en el capítulo 8 con dicho sistema. En principio, según el modelo teórico propuesto, la curva crítica en la zona de comportamiento lineal vendrá definida por el nivel de ruido presente en el sistema; mientras que en la zona de comportamiento no lineal, la curva crítica debería coincidir con la zona de comportamiento no lineal de la curva crítica obtenida en este trabajo para el sistema del electrodo catódico del electrolizador alcalino.

Otra línea interesante sería estudiar la linealidad de un sistema reversible, como por ejemplo, una pila de combustible reversible que pueda actuar como pila o como electrolizador. La idea consiste en realizar un estudio de linealidad, como el presentado en el capítulo 8, al sistema actuando como pila, y al sistema actuando como electrolizador. Al comparar ambos estudios de linealidad, se puede estudiar si el sentido del sistema afecta, y en que grado, a la linealidad del sistema.

En el capítulo 8, se observó que el sistema del electrodo catódico del electrolizador alcalino presenta una frecuencia umbral, por encima de la cual no genera efectos no lineales incluso para perturbaciones de amplitud muy elevada. Por el contrario, en el capítulo 11, se observó que la pila de combustible no presenta frecuencia umbral, sino que genera efectos no lineales tanto a bajas frecuencias como a altas frecuencias. Una línea interesante sería estudiar por qué uno de los sistemas presenta frecuencia umbral, y el otro no. De dicho estudio se podrían extraer conclusiones sobre los requisitos que debe cumplir un sistema para presentar frecuencia umbral; y tal vez, obtener una expresión teórica para determinar dicha frecuencia umbral.

Finalmente, como se explicó en el apartado 7.7.2.3, los pesos del ajuste de un espectro EIS a un modelo se deben generar empleando un estimador de la incertidumbre de cada una de las componentes de cada punto experimental. En el capítulo 8, se observó que los indicadores propuestos en el método FFT cuantifican tanto el nivel de ruido, como los efectos no lineales. En este punto aparece una idea interesante: ¿por qué no emplear dichos indicadores para generar los pesos? Los puntos con valores elevados de los indicadores FFT (ya sea por nivel de ruido, o por efectos no lineales) recibirían un peso menor en el ajuste, que los puntos con valores bajos de los indicadores FFT. Por un lado, para comprobar la eficacia de la estrategia de pesado FFT para mejorar el ajuste en presencia de ruido, habría que considerar un sistema teórico sencillo (v.g. circuito Randles) con un modelo de ruido acoplado. Se simularía la respuesta EIS del sistema en presencia de diferentes niveles de ruido. Posteriormente, se ajustarían cada uno de los espectros EIS simulados empleando la metodología de generación de pesos tradicional. De esta manera, se obtendría el efecto del nivel de ruido sobre el valor ajustado (y por lo tanto, del error del valor ajustado frente al valor teórico) de cada uno de los parámetros del modelo, al emplear una estrategia de pesado tradicional. A continuación, se repetiría el ajuste de cada espectro simulado; pero esta vez, empleando la estrategia de pesado FFT. De este modo,

se obtendría el efecto del nivel de ruido sobre el valor ajustado (y por lo tanto, del error del valor ajustado frente al valor teórico) de cada uno de los parámetros del modelo, al emplear la estrategia de pesado FFT. Al comparar ambos resultados, se podría determinar si la estrategia de pesado FFT es capaz de paliar los efectos del ruido sobre el ajuste de espectros EIS. Por otro lado, para comprobar la eficacia de la estrategia de pesado FFT para mejorar el ajuste en presencia de efectos no lineales, se podrían emplear los resultados experimentales presentados en el capítulo 8. Los diferentes espectros EIS experimentales, se ajustarían empleando la metodología de generación de pesos tradicional y la estrategia de pesado FFT. De esta manera se podría determinar el efecto de la no linealidad sobre el error del valor ajustado frente al valor teórico (i.e. asociado al espectro obtenido con la amplitud óptima), al emplear cada una de las dos metodologías de generación de pesos. De esta manera, se puede deducir cual de las dos metodologías de generación de pesos es más sensible a los efectos no lineales.

16.5 Aplicación del modelo a la optimización

Otra línea que queda por explorar es el uso en tareas de optimización del modelo desarrollado en este trabajo. Así por ejemplo, el modelo elaborado en esta Tesis puede emplearse para determinar el punto de máxima eficiencia de la monocelda, y comprobar si dicho punto varía con las condiciones de operación. Este problema tiene una importancia crítica, puesto que de un punto de vista de la eficiencia energética, interesa operar la monocelda en las cercanías de su punto de máxima eficiencia. Para resolver el problema de la maximización de la eficiencia, habría que calcular la eficiencia eléctrica de la monocelda, empleando el modelo desarrollado. El modelo de eficiencia así obtenido, puede emplearse como función objetivo de un problema de maximización. La resolución de dicho problema da la corriente de operación a la que la eficiencia de la monocelda es máxima, para unas condiciones de operación dadas, y el valor de la eficiencia en dicho punto. Por las características del modelo elaborado en este trabajo, el algoritmo de optimización óptimo para resolver el problema de maximización corresponde con un algoritmo genético, cuya función de aptitud corresponda con el modelo de eficiencia definido a partir del modelo de la monocelda. Empleando el algoritmo genético mencionado anteriormente, se puede determinar el punto de máxima eficiencia de la monocelda para unas condiciones de operación dadas. Este proceso se debe repetir para diferentes condiciones de operación. De esta manera se determinaría si las condiciones de operación modifican el punto de máxima eficiencia de la monocelda de combustible; y en caso afirmativo, como evoluciona dicho punto con las condiciones de operación.

16.6 Aplicación del modelo al diagnóstico

Finalmente, otra línea importante que queda por explorar es el empleo del modelo desarrollado para el diagnóstico de la monocelda de combustible. El primer paso para conseguir este objetivo es considerar una lista de posibles fallos en la monocelda. Dicha lista contendrá fallos recuperables, como por ejemplo la inundación de las GDLs; y fallos catastróficos, como por ejemplo la rotura de la membrana. El único requisito que deben cumplir los fallos incorporados a la lista es que se debe poder provocar dichos fallos de forma experimental, a voluntad propia. Para cada uno de los fallos contemplados en la lista, se sigue el siguiente procedimiento: se provoca experimentalmente el fallo, y se repite el estudio descrito en el capítulo 14 a diferentes instantes de tiempo. De esta manera, se obtendría la evolución de cada uno de los parámetros del modelo con el tiempo, para cada uno de los fallos considerados en la lista. Posteriormente, se implementaría un algoritmo de clasificación (v.g. red neuronal) cuyo input sería la evolución temporal de los diferentes parámetros del modelo y cuyo output sería si el sistema presenta un fallo o no, y en caso afirmativo, cual es dicho fallo. Una vez entrenado el algoritmo de clasificación, dicho algoritmo puede emplearse como sistema de diagnóstico: a partir de medidas experimentales en tiempo real, el sistema determinaría los parámetros del modelo; obteniendo de esta manera la evolución temporal de cada uno de ellos. El algoritmo de clasificación permitiría determinar si hay fallo o no, y cual es el fallo, a partir de dichas evoluciones temporales. Un sistema de diagnóstico de este tipo permitiría un diagnóstico precoz de los fallos recuperables, permitiendo tomar medidas correctoras antes de que se produjeran fallos catastróficos.

Referencias

- [1] E. Glueckauf y G. P. Kitt. "The hydrogen content of atmospheric air at ground level". *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 83.358 (1957), págs. 522-528.
- [2] A. W. Van Herwaarden y P. M. Sarro. "Thermal sensors based on the Seebeck effect". *Sensors and Actuators* 10.3 (1986), págs. 321-346.
- [3] G. Guiochon y C. L. Guillemin. *Quantitative gas chromatography for laboratory analyses and on-line process control*. Paris: Elsevier, 1988.
- [4] H. M. Roder y D. E. Diller. "Thermal conductivity of gaseous and liquid hydrogen". *The Journal of Chemical Physics* 52.11 (1970), págs. 5928-5949.
- [5] L. A. Guildner. "Thermal Conductivity of Gases. III. Some Values of the Thermal Conductivities of Argon, Helium, and Nitrogen from 0 °C to 75 °C". *Journal of Research of the National Bureau of Standards A. Physics and Chemistry* 79A.2 (1975), págs. 407-413.

- [6] K. Domanský y col. “Development and calibration of field-effect transistor-based sensor array for measurement of hydrogen and ammonia gas mixtures in humid air”. *Analytical Chemistry* 70.3 (1998), págs. 473-481.
- [7] O. K. Varghese y col. “Hydrogen sensing using titania nanotubes”. *Sensors and Actuators B: Chemical* 93.1 (2003), págs. 338-344.
- [8] C. H. Han y col. “Catalytic combustion type hydrogen gas sensor using TiO₂ and UV-LED”. *Sensors and Actuators B: Chemical* 125.1 (2007), págs. 224-228.
- [9] H. Fukuoka y col. “Absolute concentration measurement for hydrogen”. *Energy Procedia* 29 (2012), págs. 283-290.
- [10] Q. Mao, U. Krewer y R. Hanke-Rauschenbach. “Total harmonic distortion analysis for direct methanol fuel cell anode”. *Electrochemistry Communications* 12.11 (2010), págs. 1517-1519.
- [11] Q. Mao y U. Krewer. “Total harmonic distortion analysis of oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells”. *Electrochimica Acta* 103 (2013), págs. 188-198.
- [12] Q. Mao y U. Krewer. “Sensing methanol concentration in direct methanol fuel cell with total harmonic distortion: Theory and application”. *Electrochimica Acta* 68 (2012), págs. 60-68.



Apéndices



“It’s easy to lie with statistics; it is easier to lie without them.”

Frederick Mosteller

Apéndice

A

Resultados completos de los estudios estadísticos

A.1 Introducción

En la presente Tesis se ha realizado un gran número de análisis estadísticos. Los resultados completos de dichos estudios son bastante repetitivos y engorrosos. Su inclusión en los capítulos correspondientes dificultaría la lectura, y distraería al lector del hilo principal del trabajo. Como dice el refranero español:

“No dejes que el árbol te impida ver el bosque.”

Siguiendo la máxima anterior, y por el bien de la fluidez de la lectura, se decidió agrupar todos los estudios estadísticos en el presente apéndice, y dejar únicamente los resultados finales en los capítulos correspondientes. Los análisis estadísticos detallados, y sus validaciones, se encuentran agrupados por capítulos en este apéndice.

A.2 Estudios estadísticos del capítulo 5

A.2.1 Análisis estadístico del efecto de las presiones sobre el coeficiente de permeabilidad

La tabla A.1 presenta los resultados del estudio ANOVA asociado al análisis estadístico del efecto de las presiones sobre el coeficiente de permeabilidad.

Antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Las hipótesis que deben validarse son: la hipótesis de independencia, la hipótesis de normalidad, la hipótesis de homocedasticidad y la hipótesis de conjunto estadísticamente significativo de datos [1].

En primer lugar, la hipótesis de independencia está asegurada por el diseño experimental seleccionado para este trabajo, descrito en el apartado 5.4.

En segundo lugar, la hipótesis de conjunto estadísticamente significativo de datos se cumple siempre y cuando los grados de libertad del residuo del estudio sean mayores que 4. En este caso, como se puede ver en la tabla A.1, el número de grados de libertad del residuo es de 7. Puesto que dicho valor es mayor que 4, se puede considerar que en este caso se cumple la hipótesis de conjunto estadísticamente significativo de datos.

Las hipótesis de normalidad y homocedasticidad se pueden verificar estudiando los residuos del modelo ANOVA. La tabla A.2 y la figura A.1 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. La tabla A.2a da el resumen de los parámetros estadísticos descriptivos univariantes de los residuos. En dicha tabla se observa como los coeficientes de asimetría y curtosis estandarizados se encuentran en el rango $[-2; +2]$. Esto es consistente con la hipótesis de normalidad de los residuos [2]. Además, se observa que la media muestral de los residuos es aproximadamente nula. Las figuras A.1a y A.1b corresponden con el diagrama de caja y bigotes de los residuos, y el gráfico probabilístico normal de dichos residuos. Ambos gráficos son consistentes con la hipótesis de normalidad de los residuos. Las pruebas citadas anteriormente se basan en el estudio muestral. Sin embargo, lo que realmente interesa es inferir a partir de la muestra una conclusión poblacional. Para ello las tablas A.2b y A.2c muestran los resultados de la aplicación del test de Shapiro-Wilk y del test de Kolmogorov-Smirnov a los residuos del estudio ANOVA. Se observa como el p-valor de ambos test es mayor a 0.05. De esto se deduce que no existen evidencias estadísticas suficientes, con un grado de confianza del 95 %, para rechazar la hipótesis nula (la normalidad de la población de los residuos). Este conjunto de pruebas de diagnóstico permiten concluir que en este caso sí que se cumple la hipótesis de la normalidad de los residuos.

Finalmente, para comprobar la hipótesis de homocedasticidad se emplea el gráfico de residuos frente a valores predichos. Dicho gráfico viene dado por la figura A.2. No se

Tabla A.1: Tabla ANOVA del efecto de la presión parcial de hidrógeno y la presión catódica sobre el coeficiente de permeabilidad

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	<i>F</i>	p-valor
Efectos principales					
P_{H_2}	12.21	3	4.07	3.65	0.0718
P_{cat}	1.45	1	1.45	1.30	0.2918
Residual	7.81	7	1.12		
Total	21.47	11			

Tabla A.2: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

Estadístico	Valor
Media	-5.00×10^{-7}
Mediana	-0.209
Desviación estándar	0.842
Sesgo estandarizado	0.782
Curtosis estandarizada	-0.505

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

Estadístico	Valor
Estadístico <i>W</i>	0.9412
p-valor	0.4781

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1499
D^-	0.1082
Estadístico <i>D</i>	0.1499
p-valor	0.9502

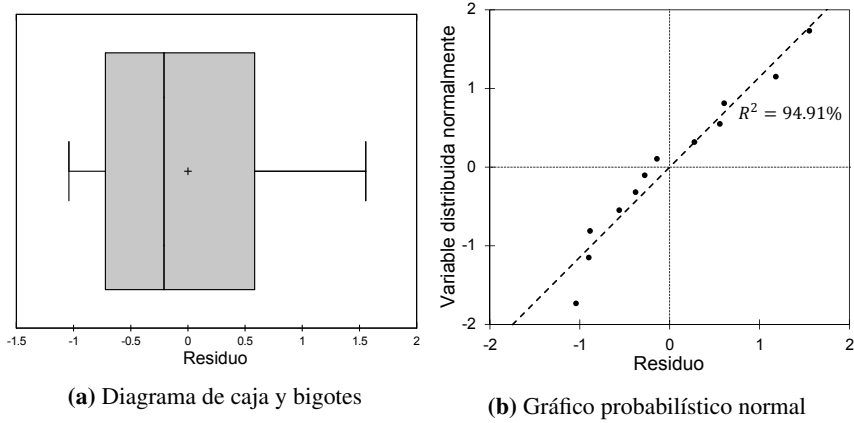


Figura A.1: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

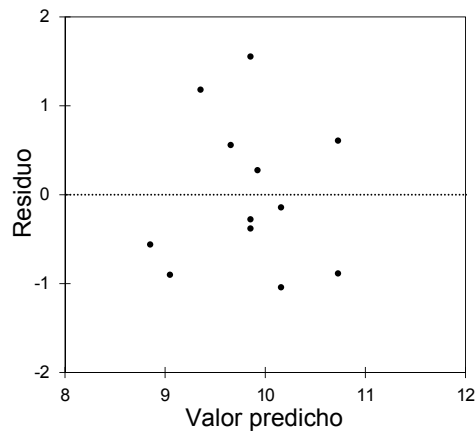


Figura A.2: Gráfico de residuos versus valores predichos

observa ningún patrón definido en dicha figura. Por ello se puede aceptar sin demasiado riesgo de error que se cumple la hipótesis de homocedasticidad.

Una vez verificado el cumplimiento de todas las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar como válido dicho análisis. En la tabla A.1 se observa como el p-valor de ninguno de los dos parámetros es inferior a 0.05, lo que implica que ninguno de los dos parámetros independientes tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el parámetro dependiente con un nivel de confianza del 95.0 %.

A.2.2 Análisis estadístico del efecto de las presiones sobre R_{CC}

La tabla A.3 presenta los resultados del estudio ANOVA asociado al análisis estadístico del efecto de las presiones sobre R_{CC} .

Como ya se hizo en el apartado A.2.1, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se validó dicho análisis. Por un lado, la tabla A.4 y la figura A.3 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.4 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.2.1 se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de las presiones sobre la resistencia de cortocircuito.

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido. En la tabla A.3 se observa como el p-valor de ambos factores es inferior a 0.05, lo que implica que ambos parámetros independientes tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el parámetro dependiente con un nivel de confianza del 95.0 %.

Tabla A.3: Tabla ANOVA del efecto de la presión anódica y la presión catódica sobre la resistencia de cortocircuito

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
P_{ano}	2.6269	3	0.8756	94.74	0.0000
P_{cat}	0.2408	1	0.2408	26.06	0.0009
Residual	0.0739	8	0.0092		
Total	2.9416	12			

Tabla A.4: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

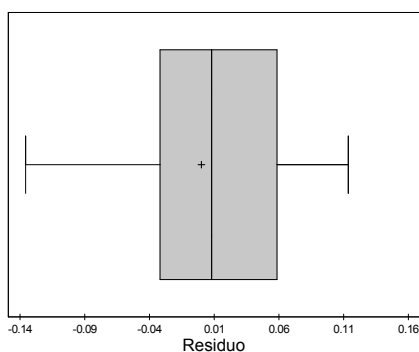
Estadístico	Valor
Media	-3.92×10^{-8}
Mediana	0.0080
Desviación estándar	0.0785
Sesgo estandarizado	-0.6003
Curtosis estandarizada	-0.5326

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

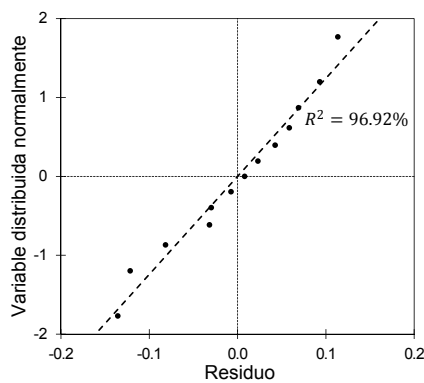
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9609
p-valor	0.7190

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.0931
D^-	0.1121
Estadístico D	0.1121
p-valor	0.9968



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.3: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

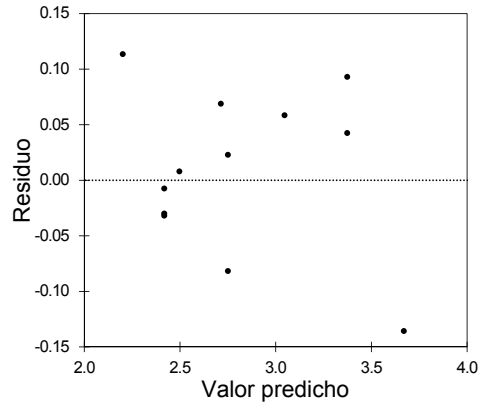


Figura A.4: Gráfico de residuos versus valores predichos

A.3 Estudios estadísticos del capítulo 10

A.3.1 Estudios estadísticos del efecto de los factores del diseño experimental

A.3.1.1 Estudio estadístico de MSE_{altas}

Por una parte, la tabla A.5 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable respuesta MSE_{altas} . Y por otra parte, la figura A.5 corresponde con el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. Dicho gráfico indica la magnitud de cada uno de los efectos considerados (longitud de la barra), y el signo de dicho efecto (color de la barra). La línea azul discontinua corresponde con el límite de significancia para un grado de confianza del 95.0 %. Si la magnitud de un efecto sobrepasa dicho límite, se puede deducir que hay evidencias estadísticas suficientes (con un nivel de confianza del 95.0 %) para considerar que dicho efecto es significativo.

En la tabla A.5, se observa que ninguno de los efectos principales ni sus interacciones tienen un p-valor menor al 0.05 (asociado a un nivel de confianza del 95.0 %). Esto indica que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones entre ellos tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente MSE_{altas} . Esto es consistente con las conclusiones que se extraen del gráfico de Pareto, en el que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones superan el límite de significancia del 95.0 %.

Como se explicó en el apartado A.2.1, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Las hipótesis que deben validarse son: la

Tabla A.5: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre MSE_{altas}

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
τ_I	5.95×10^{-13}	1	5.95×10^{-13}	0.35	0.5589
ν_I	4.78×10^{-14}	1	4.78×10^{-14}	0.03	0.8680
ν_S	4.70×10^{-13}	1	4.70×10^{-13}	0.28	0.6030
τ_S	4.91×10^{-12}	1	4.91×10^{-12}	2.88	0.0993
ξ_S	2.08×10^{-14}	1	2.08×10^{-14}	0.01	0.9128
Interacciones					
$\tau_I \cdot \nu_I$	5.66×10^{-12}	1	5.66×10^{-12}	3.32	0.0779
$\tau_I \cdot \nu_S$	2.22×10^{-12}	1	2.22×10^{-12}	1.30	0.2620
$\tau_I \cdot \tau_S$	7.81×10^{-13}	1	7.81×10^{-13}	0.46	0.5032
$\tau_I \cdot \xi_S$	5.62×10^{-12}	1	5.62×10^{-12}	3.30	0.0789
$\nu_I \cdot \nu_S$	1.44×10^{-13}	1	1.44×10^{-13}	0.08	0.7731
$\nu_I \cdot \tau_S$	2.89×10^{-12}	1	2.89×10^{-12}	1.69	0.2023
$\nu_I \cdot \xi_S$	9.17×10^{-16}	1	9.17×10^{-16}	0.00	0.9816
$\nu_S \cdot \tau_S$	7.52×10^{-13}	1	7.52×10^{-13}	0.44	0.5113
$\nu_S \cdot \xi_S$	1.44×10^{-15}	1	1.44×10^{-15}	0.00	0.9770
$\tau_S \cdot \xi_S$	1.85×10^{-12}	1	1.85×10^{-12}	1.09	0.3051
Residual	2.90×10^{-11}	17	1.70×10^{-12}		
Total	5.50×10^{-11}	32			

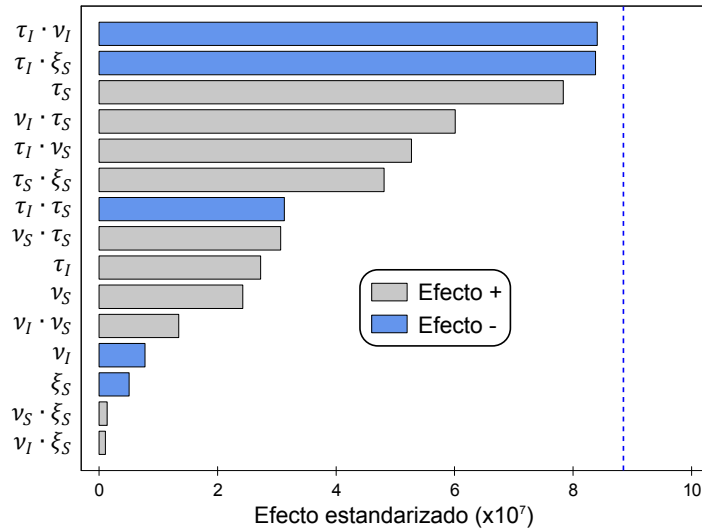


Figura A.5: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre MSE_{altas}

hipótesis de independencia, la hipótesis de normalidad, la hipótesis de homocedasticidad y la hipótesis de conjunto estadísticamente significativo de datos.

En primer lugar, como se explicó en el apartado 10.3.4, la hipótesis de independencia está asegurada por la selección de un diseño experimental completamente aleatorizado.

En segundo lugar, la hipótesis de conjunto estadísticamente significativo de datos se cumple siempre y cuando los grados de libertad del residuo del estudio sean mayores que 4. En este caso, como se puede ver en la tabla A.5, el número de grados de libertad del residuo es de 17. Puesto que dicho valor es mayor que 4, se puede considerar que en este caso se cumple la hipótesis de conjunto estadísticamente significativo de datos.

Las hipótesis de normalidad y homocedasticidad se pueden verificar estudiando los residuos del modelo ANOVA. La tabla A.6 y la figura A.6 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. La tabla A.6a da el resumen de los parámetros estadísticos descriptivos univariantes de los residuos. En dicha tabla se observa como los coeficientes de asimetría y curtosis estandarizados se encuentran en el rango $[-2; +2]$. Esto es consistente con la hipótesis de normalidad de los residuos [2]. Además, se observa que la media muestral de los residuos es aproximadamente nula. Las figuras A.6a y A.6b corresponden con el diagrama de caja y bigotes de los residuos, y el gráfico probabilístico normal de dichos residuos. Ambos gráficos son consistentes con la hipótesis de normalidad de los residuos. Las pruebas citadas anteriormente se basan en el estudio muestral. Sin embargo, lo que realmente interesa es inferir a partir de la muestra una conclusión poblacional. Para ello las tablas A.6b y A.6c muestran

Tabla A.6: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

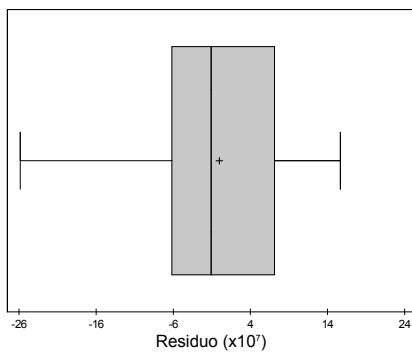
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	-1.08×10^{-7}
Desviación estándar	9.52×10^{-7}
Sesgo estandarizado	-1.17
Curtosis estandarizada	0.24

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

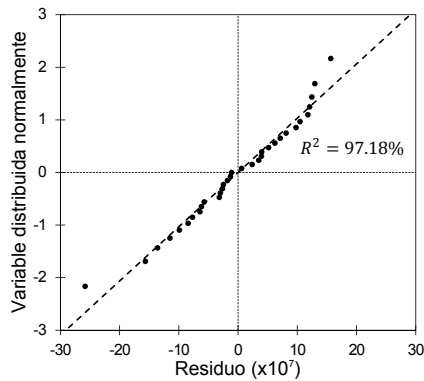
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9704
p-valor	0.5596

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.0604
D^-	0.0675
Estadístico D	0.0675
p-valor	0.9982



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.6: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

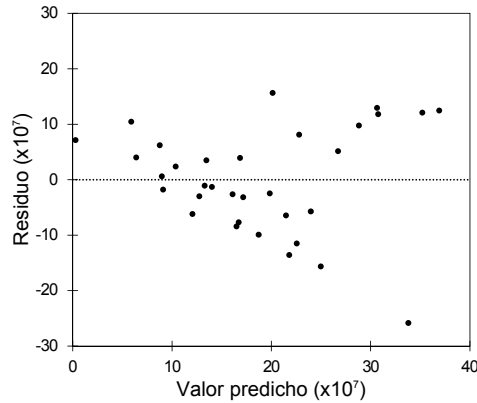


Figura A.7: Gráfico de residuos versus valores predichos

los resultados de la aplicación del test de Shapiro-Wilk y del test de Kolmogorov-Smirnov a los residuos del estudio ANOVA. Se observa como el p-valor de ambos test es mayor a 0.05. De esto se deduce que no existen evidencias estadísticas suficientes, con un grado de confianza del 95.0 %, para rechazar la hipótesis nula (la normalidad de la población de los residuos). Este conjunto de pruebas de diagnóstico permiten concluir que en este caso sí que se cumple la hipótesis de la normalidad de los residuos.

Finalmente, para comprobar la hipótesis de homocedasticidad se emplea el gráfico de residuos frente a valores predichos. Dicho gráfico viene dado por la figura A.7. No se observa ningún patrón definido en dicha figura. Por ello se puede aceptar sin demasiado riesgo de error que se cumple dicha hipótesis.

Una vez verificado el cumplimiento de todas las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar como válidas las conclusiones extraídas de la tabla ANOVA y del gráfico de Pareto: ninguno de los parámetros de medida tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la variable dependiente MSE_{altas} .

A.3.1.2 Estudio estadístico de MSE_{ajuste}

La tabla A.7 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable output MSE_{ajuste} , y la figura A.8 muestra el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. En la tabla A.7, se observa que los efectos principales asociados a los factores v_I , v_S y τ_S ; y las interacciones $\tau_I \cdot v_I$ y $\tau_S \cdot \xi_S$ tienen un p-valor menor o igual a 0.05 (asociado a un grado de confianza del 95.0 %). Se deduce que estos tres factores principales y estas dos interacciones tienen un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre el parámetro MSE_{ajuste} . En la figura A.8, se puede observar como los tres efectos principales y las dos interacciones

Tabla A.7: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre MSE_{ajuste}

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
τ_I	3.30×10^{-11}	1	3.30×10^{-11}	3.05	0.0986
ν_I	6.51×10^{-11}	1	6.51×10^{-11}	6.03	0.0252
ν_S	7.49×10^{-11}	1	7.49×10^{-11}	6.93	0.0174
τ_S	1.15×10^{-10}	1	1.15×10^{-10}	10.64	0.0046
ξ_S	6.37×10^{-12}	1	6.37×10^{-12}	0.59	0.4531
Interacciones					
$\tau_I \cdot \nu_I$	6.40×10^{-11}	1	6.40×10^{-11}	5.92	0.0263
$\tau_I \cdot \nu_S$	3.11×10^{-13}	1	3.11×10^{-13}	0.03	0.8673
$\tau_I \cdot \tau_S$	1.04×10^{-11}	1	1.04×10^{-11}	0.96	0.3414
$\tau_I \cdot \xi_S$	2.50×10^{-11}	1	2.50×10^{-11}	2.31	0.1468
$\nu_I \cdot \nu_S$	2.91×10^{-13}	1	2.91×10^{-13}	0.03	0.8715
$\nu_I \cdot \tau_S$	2.21×10^{-11}	1	2.21×10^{-11}	2.04	0.1709
$\nu_I \cdot \xi_S$	1.04×10^{-12}	1	1.04×10^{-12}	0.10	0.7599
$\nu_S \cdot \tau_S$	9.62×10^{-12}	1	9.62×10^{-12}	0.89	0.3585
$\nu_S \cdot \xi_S$	1.11×10^{-13}	1	1.11×10^{-13}	0.01	0.9205
$\tau_S \cdot \xi_S$	7.85×10^{-11}	1	7.85×10^{-11}	7.27	0.0153
Residual	1.84×10^{-10}	17	1.08×10^{-11}		
Total	6.90×10^{-10}	32			

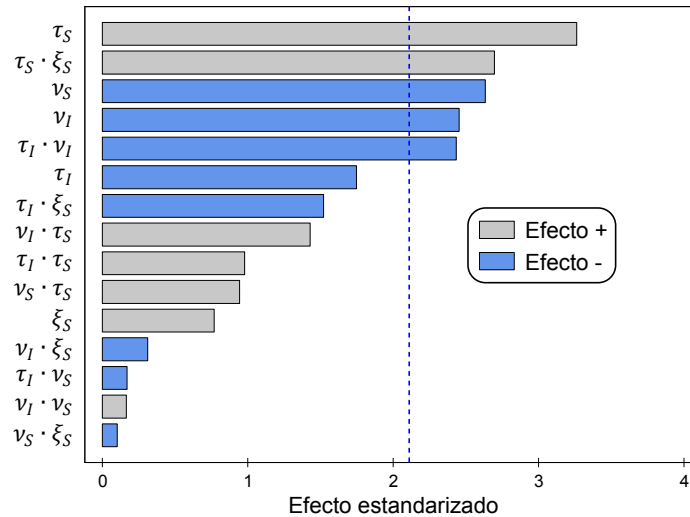


Figura A.8: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre MSE_{ajuste}

identificadas en la tabla ANOVA superan el límite de significancia. En consecuencia, se obtienen las mismas conclusiones del gráfico de Pareto que las que se obtuvieron de la tabla ANOVA.

Además, del gráfico de Pareto se deduce que los factores τ_I , ν_I y ν_S tienen un efecto negativo sobre la variable dependiente: un aumento en estos factores provoca una disminución de MSE_{ajuste} . Por el contrario, los otros dos factores tienen un efecto positivo sobre la variable dependiente: aumentos de dichos factores se traducen en aumentos de MSE_{ajuste} . También se observa que la interacción $\tau_I \cdot \nu_I$ tiene un efecto negativo sobre MSE_{ajuste} ; mientras que la interacción $\tau_S \cdot \xi_S$ tiene un efecto positivo sobre dicha variable.

Finalmente, el gráfico de Pareto permite ordenar los factores en función de la magnitud de su efecto sobre la variable dependiente. En este caso, el factor con el mayor efecto sobre MSE_{ajuste} es el factor τ_S , seguido del factor ξ_S (debido a la interacción $\tau_S \cdot \xi_S$). A continuación, se encuentran los factores ν_S y ν_I , en este orden. Y finalmente, el factor con el efecto de menor magnitud sobre la variable dependiente es el factor τ_I (debido a la interacción $\tau_I \cdot \nu_I$).

Como ya se hizo en el apartado A.3.1.1, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.8 y la figura A.9 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.10 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.3.1.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre MSE_{ajuste} .

Tabla A.8: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

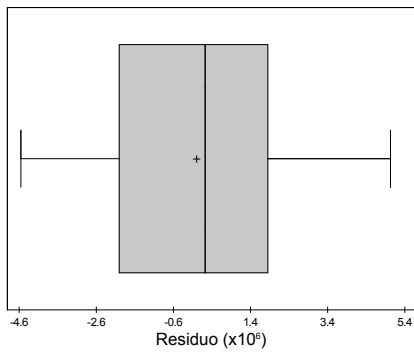
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	2.26×10^{-7}
Desviación estándar	2.40×10^{-6}
Sesgo estandarizado	0.36
Curtosis estandarizada	-0.43

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

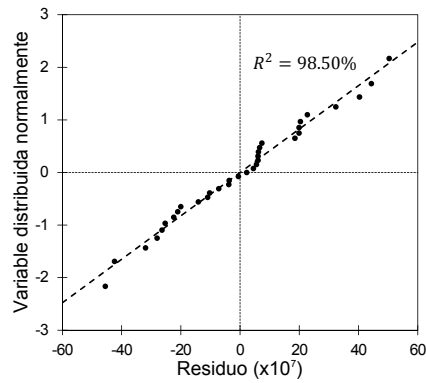
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9770
p-valor	0.7481

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1059
D^-	0.0596
Estadístico D	0.1059
p-valor	0.8531



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.9: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

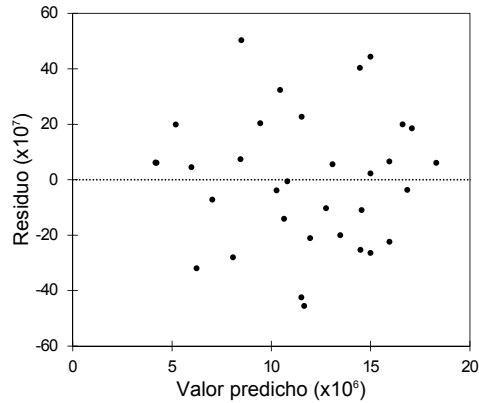


Figura A.10: Gráfico de residuos versus valores predichos

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: los factores v_I , v_S y τ_S , y las interacciones $\tau_I \cdot v_I$ y $\tau_S \cdot \xi_S$, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente MSE_{ajuste} .

A.3.2 Estudios estadísticos del efecto de los factores día y orden

A.3.2.1 Estudio estadístico de MSE_{altas}

La tabla A.9 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores día y orden sobre la variable respuesta MSE_{altas} . En el caso de los factores día y orden sólo se quiere saber si tienen un efecto estadísticamente significativo sobre MSE_{altas} , y no la magnitud y el signo de dichos efectos. Por este motivo, en este caso, no se empleó el gráfico de Pareto correspondiente. En la tabla A.9 se observa que el factor día tiene un p-valor menor o igual a 0.05 (asociado a un grado de confianza del 95.0 %). Se deduce que el factor día tiene un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre el parámetro MSE_{altas} .

Como ya se hizo en los apartados A.3.1.1 y A.3.1.2, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.10 y la figura A.11 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.12 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.3.1.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los día y orden sobre MSE_{altas} .

Tabla A.9: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores día y orden sobre MSE_{altas}

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
Día	2.57×10^{-11}	7	3.67×10^{-12}	20.64	0.0000
Orden	3.06×10^{-12}	8	3.83×10^{-13}	2.15	0.0955
Residual	2.66×10^{-12}	15	1.77×10^{-13}		
Total	3.14×10^{-11}	30			

Tabla A.10: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	0.00
Desviación estándar	2.98×10^{-7}
Sesgo estandarizado	0.64
Curtosis estandarizada	-0.23

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9637
p-valor	0.4164

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1047
D^-	0.0785
Estadístico D	0.1047
p-valor	0.8859

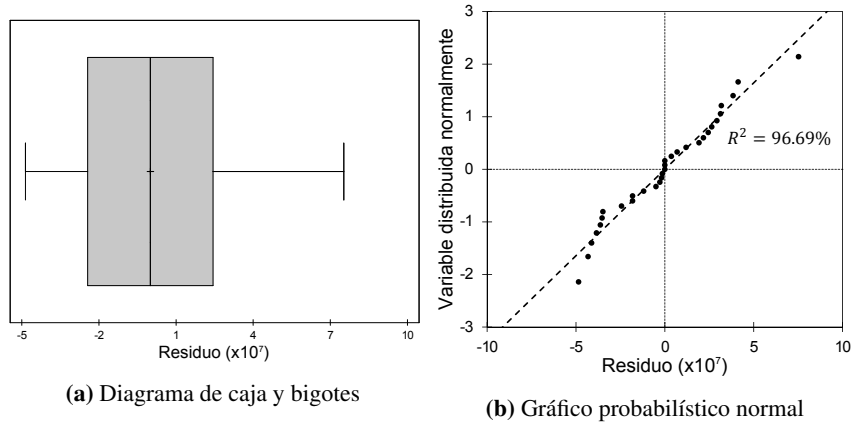


Figura A.11: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

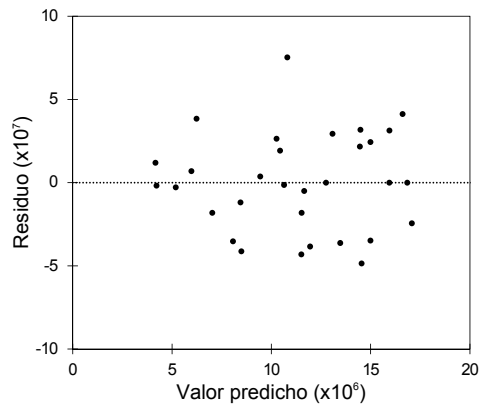


Figura A.12: Gráfico de residuos versus valores predichos

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: el factor día tiene un efecto significativo sobre la variable dependiente MSE_{altas} ; mientras que la variable orden no tiene un efecto estadísticamente significativo sobre dicha variable.

A.3.2.2 Estudio estadístico de MSE_{ajuste}

La tabla A.11 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores día y orden sobre la variable respuesta MSE_{ajuste} . Al igual que en el apartado A.3.2.1, en este caso el gráfico de Pareto no tiene interés puesto que sólo se quiere identificar si los factores día y orden tienen un efecto significativo sobre MSE_{ajuste} . En la tabla ANOVA se observa que ninguno de los dos factores tienen un p-valor menor al 0.05 (asociado a un grado de confianza del 95.0 %). Se deduce que ni la variable día ni la variable orden tienen un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente MSE_{ajuste} .

Como ya se hizo en los apartados A.3.1.1, A.3.1.2 y A.3.2.2, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.12 y la figura A.13 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.14 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.3.1.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los día y orden sobre MSE_{ajuste} .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: ni el factor día ni el factor orden tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente MSE_{ajuste} .

Tabla A.11: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores día y orden sobre MSE_{ajuste}

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
Día	4.04×10^{-8}	7	5.77×10^{-9}	1.01	0.3578
Orden	1.77×10^{-8}	8	2.21×10^{-9}	0.39	0.9287
Residual	9.68×10^{-8}	17	5.69×10^{-9}		
Total	1.55×10^{-7}	32			

Tabla A.12: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

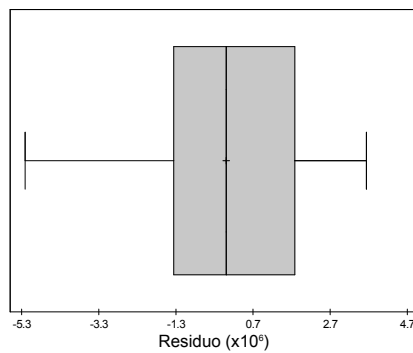
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	0.00
Desviación estándar	2.07×10^{-6}
Sesgo estandarizado	-1.29
Curtosis estandarizada	0.29

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

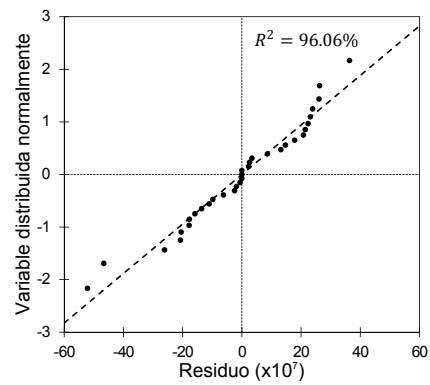
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9579
p-valor	0.2755

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.0725
D^-	0.0896
Estadístico D	0.0896
p-valor	0.9539



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.13: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

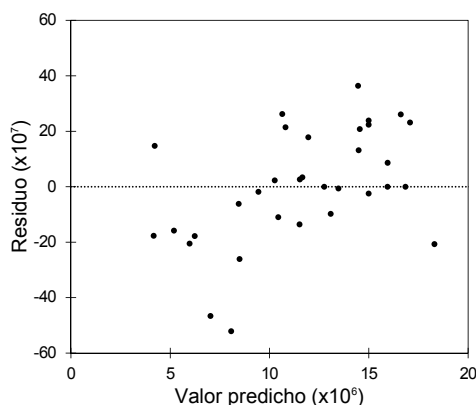


Figura A.14: Gráfico de residuos versus valores predichos

A.4 Estudios estadísticos del capítulo 14

A.4.1 Parámetro β_1

Por una parte, la tabla A.13 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable respuesta β_1 . Y por otra parte, la figura A.15 corresponde con el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. Como se explicó en el apartado A.3.1.1, dicho gráfico indica la magnitud de cada uno de los efectos considerados (longitud de la barra), y el signo de dicho efecto (color de la barra). La línea azul discontinua corresponde con el límite de significancia para un grado de confianza del 95.0 %. Si la magnitud de un efecto sobrepasa dicho límite, se puede deducir que hay evidencias estadísticas suficientes (con un nivel de confianza del 95.0 %) para considerar que dicho efecto es significativo.

En la tabla A.13, se observa que ninguno de los efectos principales ni sus interacciones tienen un p-valor menor al 0.05 (i.e. nivel de confianza del 95.0 %). Esto indica que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones entre ellos tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente β_1 . Esto es consistente con las conclusiones que se extraen del gráfico de Pareto, en el que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones superan el límite de significancia del 95.0 %.

Como se explicó en el apartado A.2.1, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Las hipótesis que deben validarse son: la hipótesis de independencia, la hipótesis de normalidad, la hipótesis de homocedasticidad y la hipótesis de conjunto estadísticamente significativo de datos.

Tabla A.13: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre β_1

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	1.76×10^{-8}	1	1.76×10^{-8}	0.72	0.4344
H_{H_2}	4.66×10^{-8}	1	4.66×10^{-8}	1.91	0.2257
H_{aire}	7.98×10^{-10}	1	7.98×10^{-10}	0.03	0.8636
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	6.04×10^{-8}	1	6.04×10^{-8}	2.47	0.1765
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	8.03×10^{-8}	1	8.03×10^{-8}	3.29	0.1295
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	9.10×10^{-8}	1	9.10×10^{-8}	3.73	0.1114
Residual	2.44×10^{-7}	10	2.44×10^{-8}		
Total	5.41×10^{-7}	16			

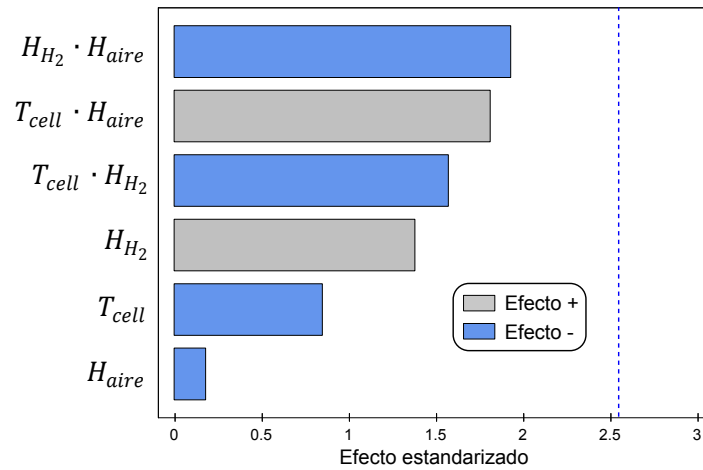


Figura A.15: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre β_1

En primer lugar, como se explicó en el apartado A.4.8, la hipótesis de independencia está asegurada por la selección de un diseño experimental aleatorizado.

En segundo lugar, la hipótesis de conjunto estadísticamente significativo de datos se cumple siempre y cuando el número de grados de libertad del residuo del estudio sea mayor que 4. En este caso, como se puede ver en la tabla A.13, el número de grados de libertad del residuo es de 10. Puesto que dicho valor es mayor que 4, se puede considerar que en este caso se cumple la hipótesis de conjunto estadísticamente significativo de datos.

Como se explicó en el apartado A.3.1.1, las hipótesis de normalidad y homocedasticidad se pueden verificar estudiando los residuos del modelo ANOVA. La tabla A.14 y la figura A.16 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. La tabla A.14a da el resumen de los parámetros estadísticos descriptivos univariantes de los residuos. En dicha tabla se observa como los coeficientes de asimetría y curtosis estandarizados se encuentran en el rango $[-2; +2]$. Esto es consistente con la hipótesis de normalidad de los residuos. Además, se observa que la media muestral de los residuos es nula. Las figuras A.16a y A.16b corresponden con el diagrama de caja y bigotes de los residuos, y el gráfico probabilístico normal de dichos residuos. Ambos gráficos son consistentes con la hipótesis de normalidad de los residuos. Las pruebas citadas anteriormente se basan en el estudio muestral. Sin embargo, lo que realmente interesa es inferir a partir de la muestra una conclusión poblacional. Para ello las tablas A.14b y A.14c muestran los resultados de la aplicación del test de Shapiro-Wilk y del test de Kolmogorov-Smirnov a los residuos del estudio ANOVA. Se observa como el p-valor de ambos test es mayor a 0.05. De esto se deduce que no existen evidencias estadísticas suficientes, con un grado de confianza del 95.0 %, para rechazar la hipótesis nula (la normalidad de la población de los residuos). Este conjunto de pruebas de diagnóstico permiten concluir que en este caso sí que se cumple la hipótesis de la normalidad de los residuos.

Finalmente, para comprobar la hipótesis de homocedasticidad se emplea el gráfico de residuos frente a valores predichos. Dicho gráfico viene dado por la figura A.17. No se observa ningún patrón definido en dicha figura. Por ello se puede aceptar sin demasiado riesgo de error que se cumple dicha hipótesis.

Una vez verificado el cumplimiento de todas las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se pueden considerar como válidas las conclusiones extraídas de la tabla ANOVA y del gráfico de Pareto: ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la variable dependiente β_1 , al menos en el rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro β_1 , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$\beta_1 = \beta_{1_{cte}} \tag{A.1}$$

Tabla A.14: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

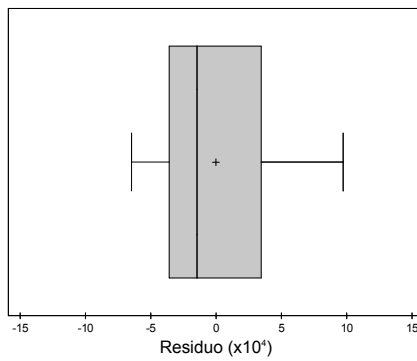
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	1.43×10^{-4}
Desviación estándar	5.37×10^{-4}
Sesgo estandarizado	0.76
Curtosis estandarizada	-0.79

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

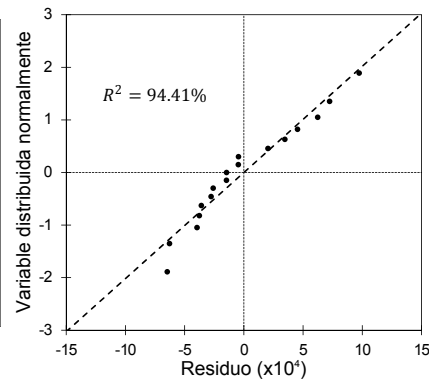
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9412
p-valor	0.3331

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1644
D^-	0.1115
Estadístico D	0.1644
p-valor	0.7475



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.16: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

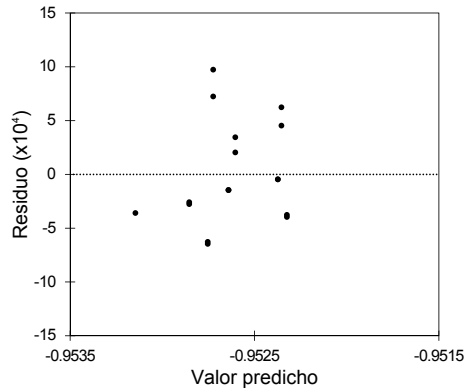


Figura A.17: Gráfico de residuos versus valores predichos

Donde $\beta_{1_{cte}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\beta_1 = (-0.9528 \pm 0.0021) \text{ V (95.0 \%)}$$

La figura A.18 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo ajustado, frente a los valores de β_1 obtenidos experimentalmente. Al tratarse de un modelo constante, los puntos de la gráfica anterior forman una recta horizontal. En dicha figura se puede observar como los puntos se agrupan en las cercanías de la diagonal del primer cuadrante. Se deduce que los valores experimentales de β_1 , obtenidos en los diferentes experimentos, son muy similares entre sí; y en consecuencia, son muy similares al modelo constante ajustado.

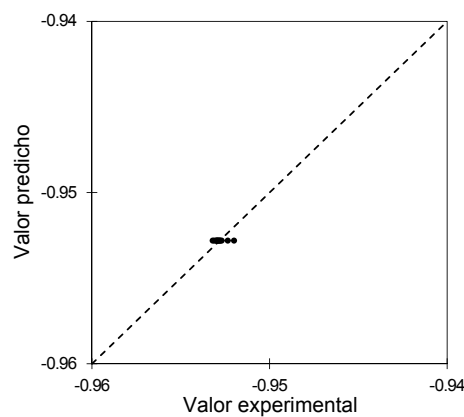


Figura A.18: Gráfico de valores predichos versus valores observados

A.4.2 Parámetro β_2

La tabla A.15 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable output β_2 , y la figura A.19 muestra el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. En la tabla A.15, se observa que el efecto principal asociado al factor T_{cell} , y la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un p-valor menor o igual a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %). Se deduce que este factor principal y esta interacción tienen un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre el parámetro β_2 . En la figura A.19, se puede observar como el efecto principal y la interacción identificados en la tabla ANOVA superan el límite de significancia. En consecuencia, se obtienen las mismas conclusiones del gráfico de Pareto que las que se obtuvieron de la tabla ANOVA.

Además, del gráfico de Pareto se deduce que el factor T_{cell} tiene un efecto negativo sobre la variable dependiente: un aumento de T_{cell} causa una disminución de β_2 . Por el contrario, la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$ tiene un efecto positivo sobre β_2 : un aumento de $T_{cell} \cdot H_{aire}$ se traduce en un aumento de β_2 . Cabe notar que el efecto neto de T_{cell} sobre β_2 viene dado por la combinación del efecto principal de T_{cell} y de la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$.

Finalmente, el gráfico de Pareto permite ordenar los factores en función de la magnitud de su efecto sobre la variable dependiente. En este caso, el factor con el mayor efecto sobre β_2 es la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$, seguido del factor T_{cell} .

Como ya se hizo en el apartado A.4.1, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.16 y la figura A.20 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.21 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre β_2 .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: el factor T_{cell} y la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$ tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente β_2 . Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 2 términos: el factor principal T_{cell} , y la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$. Es recomendable incluir en un modelo de regresión todos los factores que aparecen en las interacciones significativas, aún cuando los efectos principales de dichos factores no son significativos. Por este motivo, se decidió incluir también en el modelo de regresión al factor H_{aire} ; puesto que pese a tener un efecto principal no significativo, está presente en la interacción significativa.

Tabla A.15: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre β_2

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	2.61×10^{-9}	1	2.61×10^{-9}	6.08	0.0487
H_{H_2}	8.49×10^{-11}	1	8.49×10^{-11}	0.20	0.6722
H_{aire}	2.57×10^{-12}	1	2.57×10^{-12}	0.01	0.9409
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	1.31×10^{-11}	1	1.31×10^{-11}	0.03	0.8671
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	6.76×10^{-9}	1	6.76×10^{-9}	15.73	0.0074
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	2.37×10^{-9}	1	2.37×10^{-9}	5.52	0.0571
Residual	4.30×10^{-9}	10	4.30×10^{-10}		
Total	1.61×10^{-8}	16			

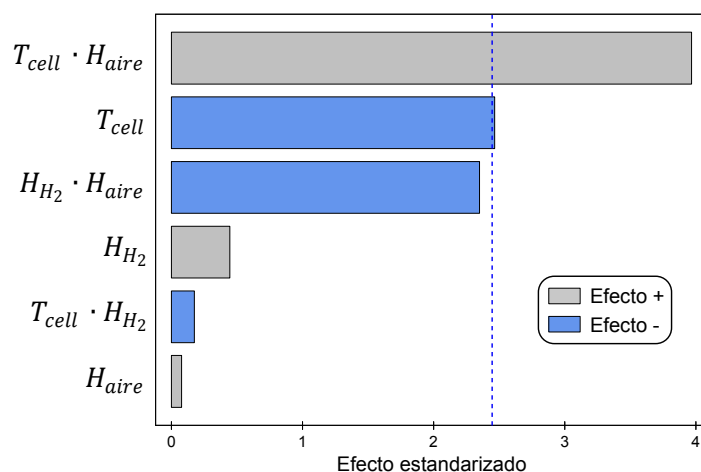


Figura A.19: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre β_2

Tabla A.16: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

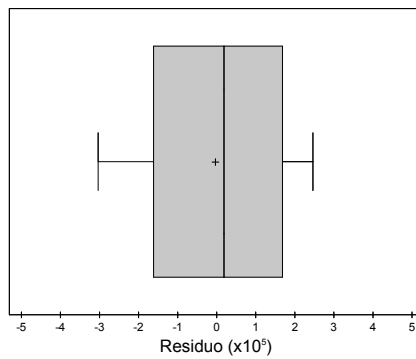
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	2.01×10^{-6}
Desviación estándar	2.24×10^{-5}
Sesgo estandarizado	-0.20
Curtosis estandarizada	0.59

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

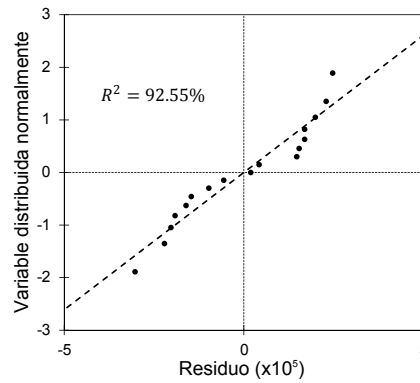
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9758
p-valor	0.9157

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.0922
D^-	0.1298
Estadístico D	0.1298
p-valor	0.9808



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.20: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

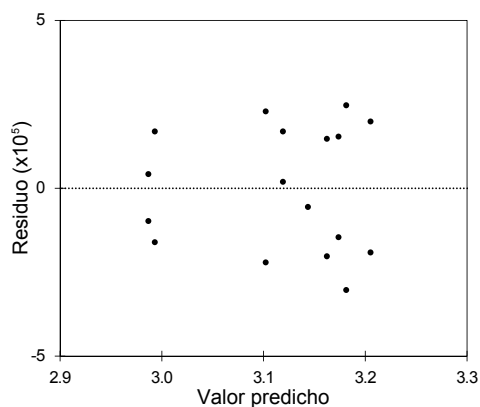


Figura A.21: Gráfico de residuos versus valores predichos

El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente β_2 corresponde con:

$$\beta_2 = \beta_{2_{cte}} + \beta_{2_{T_{cell}}} \cdot T_{cell} + \beta_{2_{H_{aire}}} \cdot H_{aire} + \beta_{2_{T_{cell} \cdot H_{aire}}} \cdot T_{cell} \cdot H_{aire} \quad (A.2)$$

Donde $\beta_{2_{cte}}$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\beta_{2_{T_{cell}}}$ y $\beta_{2_{H_{aire}}}$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal del factor T_{cell} y del factor H_{aire} . Finalmente, $\beta_{2_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}$ es el coeficiente de regresión asociado a la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$. La tabla A.17 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión. Dichos valores se obtuvieron mediante la aplicación de una técnica de regresión a los resultados de β_2 . Como se puede observar en la tabla anteriormente citada, el modelo ajustado tiene un coeficiente de determinación del 93.94 %, lo que implica que el modelo ajustado es capaz de explicar el 93.94 % de la variabilidad observada en la variable dependiente β_2 . Generalmente, se considera que un modelo de regresión modela lo suficientemente bien una nube de puntos experimental cuando es capaz de explicar al menos $\frac{3}{4}$ de la variabilidad de la variable dependiente, lo que equivale a que tenga un coeficiente de determinación mayor o igual al 75.00 %. Según este criterio, se puede deducir que el modelo de regresión construido en el presente apartado es aceptable de un punto de vista del porcentaje de variabilidad de la variable dependiente que es capaz de explicar.

La figura A.22 corresponde con el gráfico de valores predichos por el modelo en función de los valores experimentales. En dicho tipo de gráfico, un ajuste perfecto se traduce por una nube de puntos sobre la diagonal del primer cuadrante; mientras que una nube de puntos muy dispersa alrededor de la diagonal es indicador de un ajuste malo. En este caso, se observa como los puntos se encuentran bastante próximos a la diagonal. Se deduce que

Tabla A.17: Coeficientes del modelo de regresión de β_2

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\beta_{2_{cte}}$	$\text{mV} \cdot \text{K}^{-1}$	3.322	± 0.042
$\beta_{2_{T_{cell}}}$	$\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	-5.53	± 0.71
$\beta_{2_{H_{\text{aire}}}}$	$\text{mV} \cdot \text{g}_{\text{aire}} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	-9.6	± 3.7
$\beta_{2_{T_{cell} \cdot H_{\text{aire}}}}$	$\mu\text{V} \cdot \text{g}_{\text{aire}} \cdot \text{K}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	359	± 63
R^2	%	93.94	

el modelo construido es capaz de modelar convenientemente los datos experimentales. Esta observación es consistente con el valor del coeficiente de determinación del modelo.

Una vez comprobado que el modelo es capaz de explicar gran parte de la variabilidad experimental de la variable dependiente, el siguiente paso es comprobar que el modelo construido es significativo. Para ello se considera el contraste de hipótesis presentado en el apartado 10.5.4. Dicho test puede realizarse mediante el test ANOVA para el contraste de regresión, cuya tabla de resultados viene dada por la tabla A.18. Puesto que el p-valor asociado al presente test es menor a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %), se puede deducir que hay suficientes evidencias estadísticas para desestimar la hipótesis nula, con dicho grado de confianza. Esto implica, que hay suficientes evidencias estadísticas para considerar que el modelo construido es significativo.

Antes de aceptar el modelo hay que verificar que las hipótesis en las que se basa el método de regresión (empleado para obtener el modelo) se cumplen. Las hipótesis sobre las que se basa el análisis de regresión son las mismas que las hipótesis en las que se basan los estudios ANOVA. Anteriormente se ha comprobado que se cumplen las hipótesis para el estudio ANOVA de la variable dependiente β_2 . Se deduce que también se cumplen las hipótesis del presente estudio de regresión, y en consecuencia, que se puede considerar que el modelo está validado.

Tabla A.18: Tabla ANOVA del contraste de regresión

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Modelo	1.48×10^{-8}	3	4.94×10^{-9}	50.12	0.0000
Residual	1.28×10^{-9}	13	9.85×10^{-11}		
Total	1.61×10^{-8}	16			

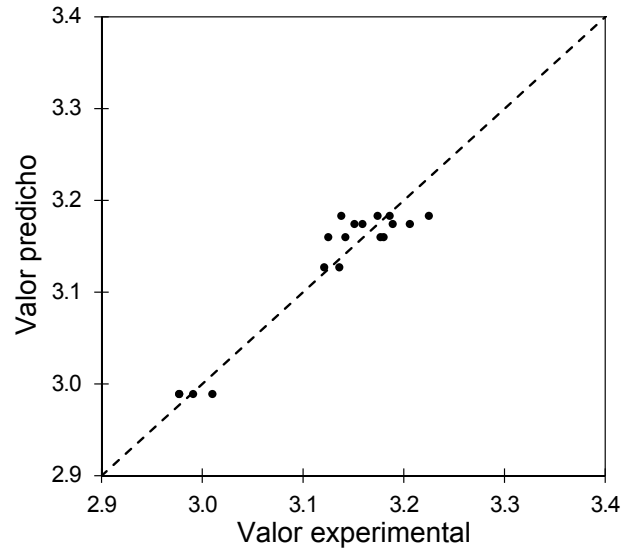


Figura A.22: Gráfico de valores predichos versus valores observados

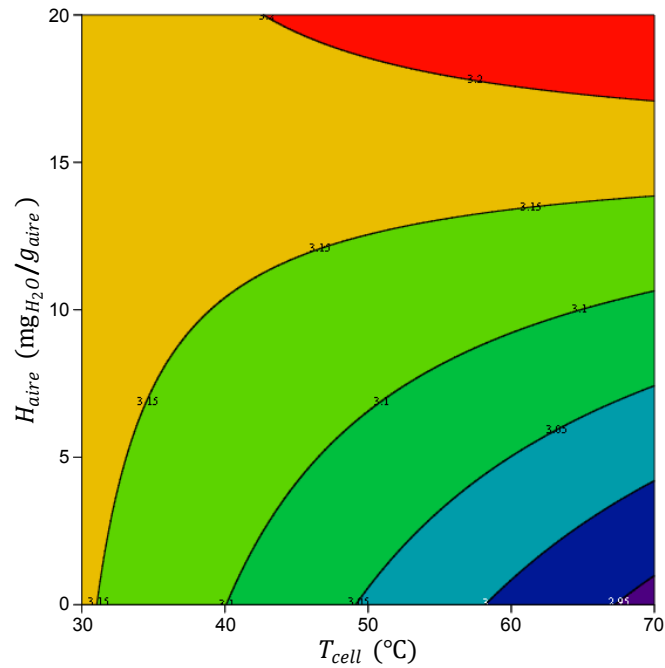


Figura A.23: Gráfico de contornos del modelo de regresión de β_2 , expresado en $mV \cdot K^{-1}$

En resumen, se ha demostrado que el modelo de regresión construido para β_2 en el presente apartado es válido (se cumplen las hipótesis en las que se basa el análisis de regresión), de calidad aceptable (consigue representar una proporción suficiente de la variabilidad de la variable dependiente) y significativo (la explicación que proporciona el modelo de los datos es significativa). La figura A.23 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de β_2 .

A.4.3 Parámetro α_{cat}

La tabla A.19 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable respuesta α_{cat} , y la figura A.24 muestra el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. En la tabla A.19, se observa que ninguno de los efectos principales ni sus interacciones tienen un p-valor menor al 0.05 (asociado a un nivel de confianza del 95.0 %). Esto indica que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones entre ellos tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente α_{cat} . Esto es consistente con las conclusiones que se extraen del gráfico de Pareto, en el que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones superan el límite de significancia del 95.0 %.

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 y A.4.2, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.20 y la figura A.25 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.26 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre α_{cat} .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la variable dependiente α_{cat} , al menos en el rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro α_{cat} , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$\alpha_{cat} = \alpha_{cat_{cte}} \quad (A.3)$$

En la expresión anterior, $\alpha_{cat_{cte}}$ denota el término constante (y único) del modelo.

Tabla A.19: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre α_{cat}

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	3.42×10^{-7}	1	3.42×10^{-7}	0.05	0.8308
H_{H_2}	8.90×10^{-7}	1	8.90×10^{-7}	0.13	0.7311
H_{aire}	9.94×10^{-6}	1	9.94×10^{-6}	1.43	0.2708
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	2.25×10^{-6}	1	2.25×10^{-6}	0.32	0.5870
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	4.49×10^{-8}	1	4.49×10^{-8}	0.01	0.9382
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	1.17×10^{-5}	1	1.17×10^{-5}	1.69	0.2351
Residual	7.66×10^{-5}	11	6.96×10^{-6}		
Total	1.02×10^{-4}	17			

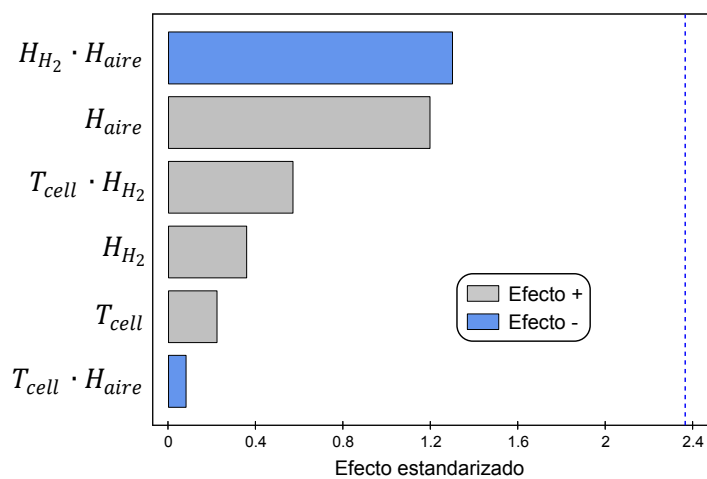


Figura A.24: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre α_{cat}

Tabla A.20: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

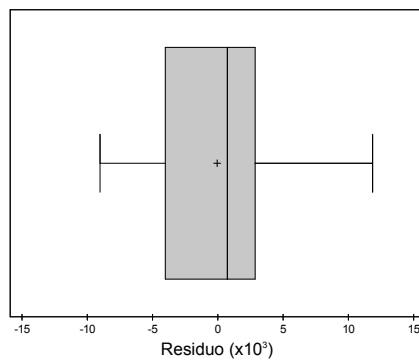
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	6.25×10^{-4}
Desviación estándar	1.78×10^{-3}
Sesgo estandarizado	0.46
Curtosis estandarizada	-1.05

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

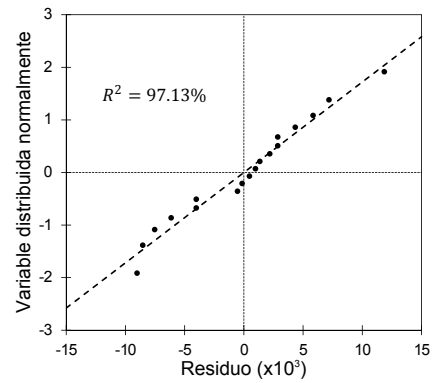
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9152
p-valor	0.1845

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.2358
D^-	0.1478
Estadístico D	0.2358
p-valor	0.4237



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.25: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

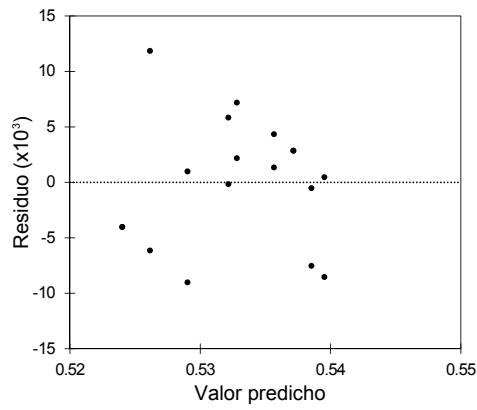


Figura A.26: Gráfico de residuos versus valores predichos

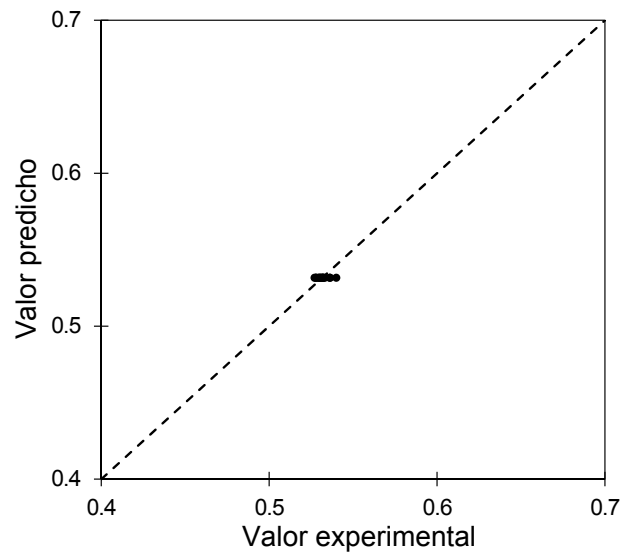


Figura A.27: Gráfico de valores predichos versus valores observados

Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\alpha_{cat} = 0.5317 \pm 0.0019 (95.0 \%)$$

La figura A.27 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo ajustado, frente a los valores de α_{cat} obtenidos experimentalmente. Al tratarse de un modelo constante, los puntos de la gráfica anterior forman una recta horizontal. En dicha figura se puede observar como los puntos se agrupan en las cercanías de la diagonal del primer cuadrante. Se deduce que los valores experimentales de α_{cat} , obtenidos en los diferentes experimentos, son muy similares entre sí; y en consecuencia, son muy similares al modelo constante ajustado.

A.4.4 Parámetro η_{mixed}

La tabla A.21 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable output η_{mixed} , y la figura A.28 muestra el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. En la tabla A.21, se observa que el efecto principal asociado al factor T_{cell} es el único que tiene un p-valor menor o igual a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %). Se deduce que este factor principal tiene un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre el parámetro η_{mixed} . En la figura A.28, se puede observar como el efecto principal identificado en la tabla ANOVA es el único que supera el límite de significancia. En consecuencia, se obtienen las mismas conclusiones del gráfico de Pareto que las que se obtuvieron de la tabla ANOVA.

Como ya se hizo en los apartados A.4.1, A.4.2 y A.4.3, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.22 y la figura A.29 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.30 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre η_{mixed} .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: el factor T_{cell} es el único de los factores considerados en el diseño experimental que tiene un efecto significativo sobre la variable dependiente η_{mixed} . Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 1 único término: el factor principal T_{cell} .

Tabla A.21: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre η_{mixed}

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	8.51×10^{-4}	1	8.51×10^{-4}	3118.63	0.0000
H_{H_2}	4.41×10^{-7}	1	4.41×10^{-7}	1.61	0.2301
H_{aire}	6.75×10^{-7}	1	6.75×10^{-7}	2.47	0.1440
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	2.71×10^{-8}	1	2.71×10^{-8}	0.10	0.7588
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	2.59×10^{-7}	1	2.59×10^{-7}	0.95	0.3509
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	9.57×10^{-7}	1	9.57×10^{-7}	3.51	0.0879
Residual	3.00×10^{-6}	11	2.73×10^{-7}		
Total	8.56×10^{-4}	17			

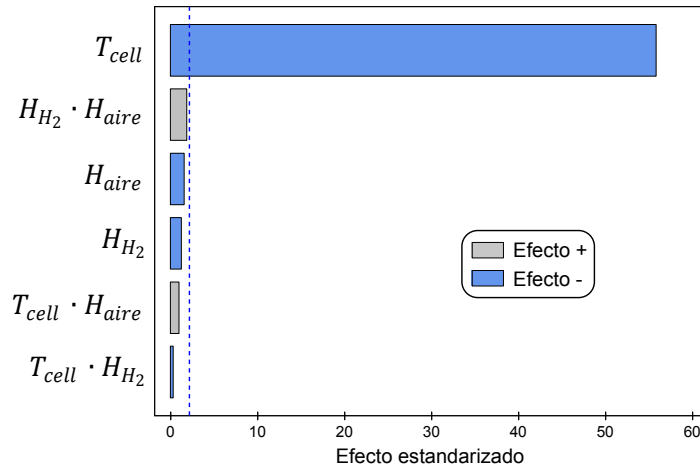


Figura A.28: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre η_{mixed}

Tabla A.22: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

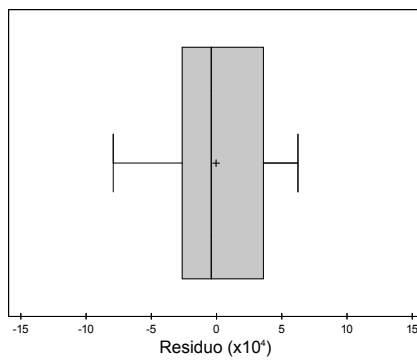
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	-6.25×10^{-5}
Desviación estándar	5.51×10^{-4}
Sesgo estandarizado	0.17
Curtosis estandarizada	-0.32

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

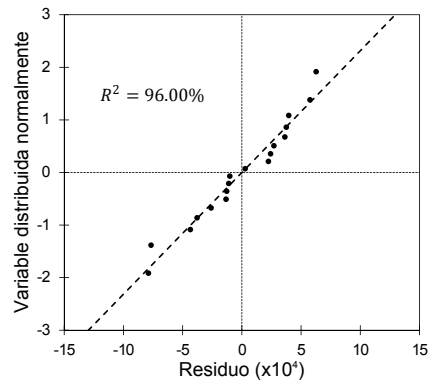
Estadístico	Valor
Estadístico <i>W</i>	0.9423
p-valor	0.3215

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1356
D^-	0.1214
Estadístico <i>D</i>	0.1356
p-valor	0.8953



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.29: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

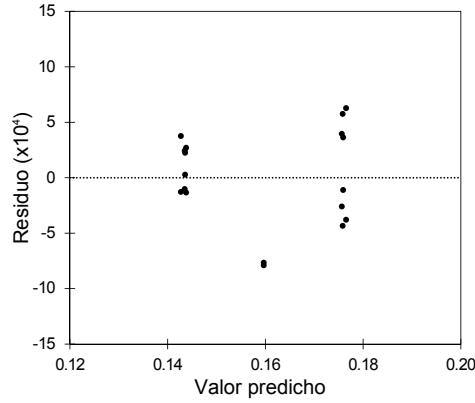


Figura A.30: Gráfico de residuos versus valores predichos

El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente η_{mixed} corresponde con:

$$\eta_{mixed} = \eta_{mixed_{cte}} + \eta_{mixed_{r_{cell}}} \cdot T_{cell} \quad (A.4)$$

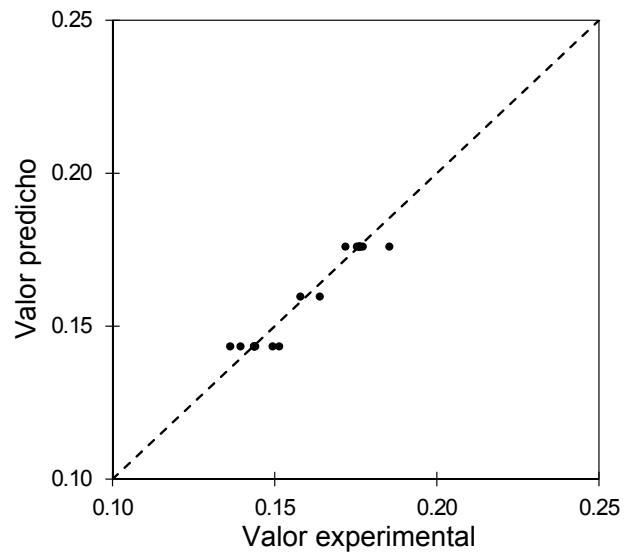
Donde $\eta_{mixed_{cte}}$ denota el término constante del modelo y $\eta_{mixed_{r_{cell}}}$ corresponde con el coeficiente de regresión asociado al efecto principal del factor T_{cell} . La tabla A.23 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión. Dichos valores se obtuvieron mediante la aplicación de una técnica de regresión a los resultados de η_{mixed} . Como se puede observar en la tabla anteriormente citada, el modelo ajustado tiene un coeficiente de determinación del 94.35 %, lo que implica que el modelo ajustado es capaz de explicar el 94.35 % de la variabilidad observada en la variable dependiente η_{mixed} . Según el criterio introducido en el apartado A.4.2, se puede deducir que el modelo de regresión construido en el presente apartado es aceptable de un punto de vista del porcentaje de variabilidad de la variable dependiente que es capaz de explicar.

La figura A.31 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo en función de los valores experimentales. En este caso, se observa como los puntos se encuentran bastante próximos a la diagonal. Se deduce que el modelo construido es capaz de modelar convenientemente los datos experimentales. Esta observación es consistente con el valor del coeficiente de determinación del modelo.

Una vez comprobado que el modelo es capaz de explicar gran parte de la variabilidad experimental de la variable dependiente, el siguiente paso es comprobar que el modelo construido es significativo. Para ello se considera el contraste de hipótesis presentado en el apartado 10.5.4. Dicho test puede realizarse mediante el test ANOVA para el contraste de regresión, cuya tabla de resultados viene dada por la tabla A.24. Puesto que el p-valor asociado al presente test es menor a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %), se puede

Tabla A.23: Coeficientes del modelo de regresión de η_{mixed}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\eta_{mixed_{cte}}$	V	0.200	± 0.038
$\eta_{mixed_{r_{cell}}}$	$\mu\text{V} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	-815	± 71
R^2	%	94.35	

**Figura A.31:** Gráfico de valores predichos versus valores observados**Tabla A.24:** Tabla ANOVA del contraste de regresión

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Modelo	8.51×10^{-4}	1	8.51×10^{-4}	2638.26	0.0000
Residual	5.16×10^{-6}	16	3.23×10^{-7}		
Total	8.56×10^{-4}	17			

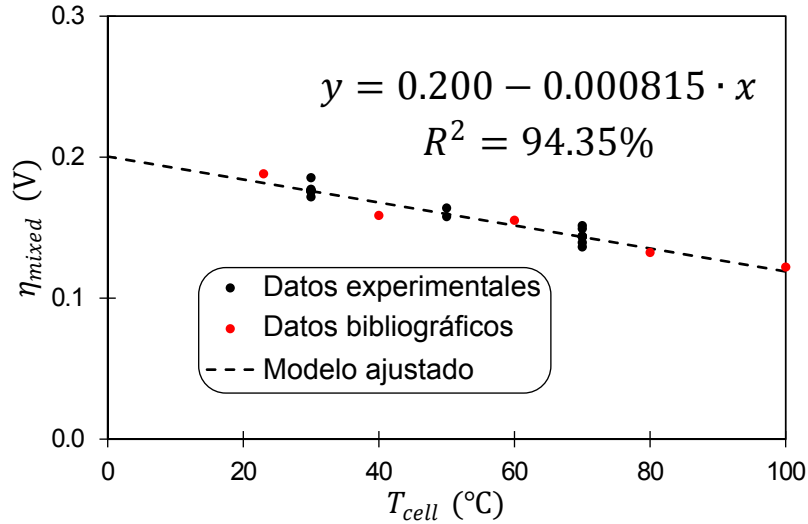


Figura A.32: Modelo de regresión de η_{mixed}

deducir que hay suficientes evidencias estadísticas para desestimar la hipótesis nula, con dicho grado de confianza. Esto implica, que hay suficientes evidencias estadísticas para considerar que el modelo construido es significativo.

Antes de aceptar el modelo hay que verificar que las hipótesis en las que se basa el método de regresión (empleado para obtener el modelo) se cumplen. Siguiendo un razonamiento similar al presentado en el apartado A.4.2, se comprobó que en este caso se cumplen las hipótesis en las que se basa el método de regresión, y en consecuencia, que se puede considerar que el modelo está validado.

En resumen, se ha demostrado que el modelo de regresión construido para η_{mixed} en el presente apartado es válido (se cumplen las hipótesis en las que se basa el análisis de regresión), de calidad aceptable (consigue representar una proporción suficiente de la variabilidad de la variable dependiente) y significativo (la explicación que proporciona el modelo de los datos es significativa). La figura A.32 muestra el gráfico de la evolución de η_{mixed} con la temperatura de operación, pronosticada por el modelo de regresión ajustado de η_{mixed} .

A.4.5 Parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$

La tabla A.25 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable output $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$, y la figura A.33 muestra el gráfico de Pareto asociado a dicho análisis ANOVA. En la tabla A.25, se observa que los efectos principales asociados a los 3 factores, y las interacciones $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{H}_2}$ y $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$, tienen un p-valor menor o igual a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %). Se deduce que los 3 factores principales y las 2 interacciones mencionadas tienen un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre el parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$. En la figura A.33, se puede observar como los 3 efectos principales, y las 2 interacciones identificadas en la tabla ANOVA, superan el límite de significancia. Únicamente la interacción $H_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{aire}}$ no supera dicho límite de significancia. Por lo tanto, se obtienen las mismas conclusiones del gráfico de Pareto que las que se obtuvieron de la tabla ANOVA.

Además, del gráfico de Pareto se deduce que los factores H_{H_2} y H_{aire} tienen un efecto positivo sobre la variable dependiente: un aumento de dichos factores se traduce en un aumento de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$. Por el contrario, el factor T_{cell} presenta un efecto negativo sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$: un aumento de T_{cell} causa una disminución de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$. Finalmente, las dos interacciones que tienen un efecto significativo sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$, $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{H}_2}$ y $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$, tienen un efecto positivo sobre la variable dependiente. No se debe olvidar que el efecto neto de cada uno de los factores sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ viene determinado por la combinación del efecto principal correspondiente y de las interacciones en las que aparece el factor en cuestión.

Finalmente, como se expuso en el apartado A.4.2, el gráfico de Pareto permite ordenar los factores en función de la magnitud de su efecto sobre la variable dependiente. En este caso, el factor con el mayor efecto sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ es el factor T_{cell} , seguido del factor H_{aire} . Y por último, el factor con el efecto de menor magnitud sobre la variable dependiente es el factor H_{H_2} .

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.4, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.26 y la figura A.34 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.35 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$.

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: los 3 factores (T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire}), y las interacciones $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{H}_2}$ y $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$. Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 5 términos: los factores principales T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} , y las interacciones $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{H}_2}$ y $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$. Además, se determinó que los factores T_{cell} y H_{aire} tienen

Tabla A.25: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	6.66×10^1	1	6.66×10^1	947.87	0.0000
H_{H_2}	1.21	1	1.21	17.27	0.0016
H_{aire}	1.72×10^1	1	1.72×10^1	244.76	0.0000
Interacciones					
$T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{H}_2}$	1.11	1	1.11	15.75	0.0022
$T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$	1.13×10^1	1	1.13×10^1	161.39	0.0000
$H_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{aire}}$	6.36×10^{-3}	1	6.36×10^{-3}	0.09	0.7692
Residual	6.32×10^{-1}	9	7.02×10^{-2}		
Total	9.81×10^1	15			

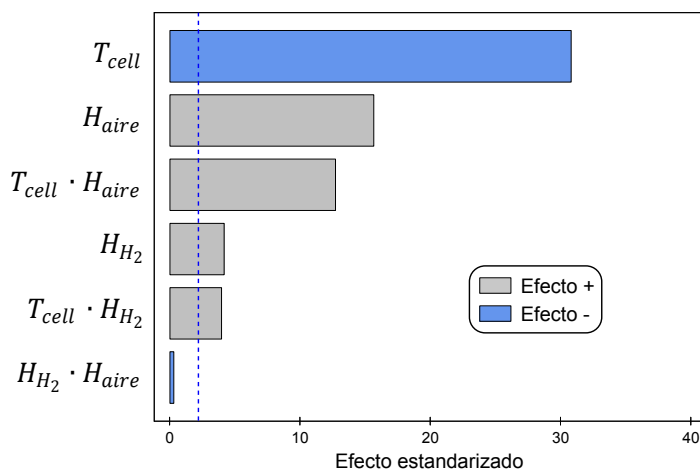


Figura A.33: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$

Tabla A.26: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

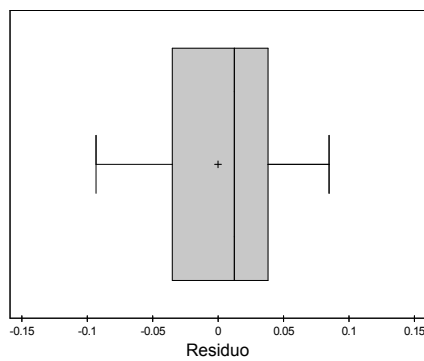
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	9.38×10^{-3}
Desviación estándar	5.08×10^{-2}
Sesgo estandarizado	0.69
Curtosis estandarizada	-0.58

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

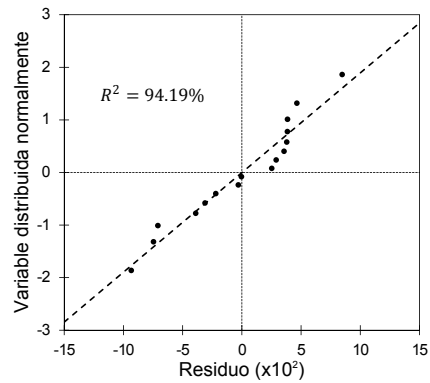
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9383
p-valor	0.3257

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1894
D^-	0.1186
Estadístico D	0.1894
p-valor	0.6144



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.34: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

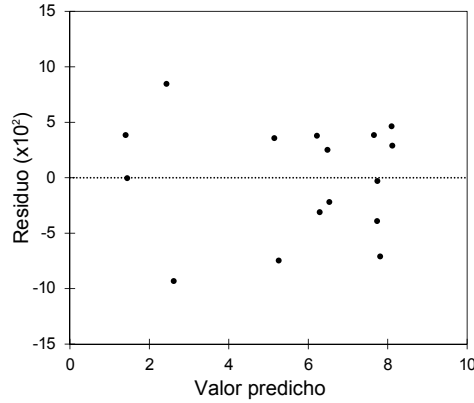


Figura A.35: Gráfico de residuos versus valores predichos

un efecto significativo sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ de orden cuadrático. Por este motivo, se incluyeron en el modelo de regresión, los efectos cuadráticos asociados a T_{cell} y H_{aire} . El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ corresponde con el modelo siguiente:

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0 = \lambda_{\text{cte}}^0 + \lambda_{T_{\text{cell}}}^0 \cdot T_{\text{cell}} + \lambda_{H_{\text{H}_2}}^0 \cdot H_{\text{H}_2} + \lambda_{H_{\text{aire}}}^0 \cdot H_{\text{aire}} + \lambda_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{H}_2}}^0 \cdot T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{H}_2} + \lambda_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}}^0 \cdot T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}} + \lambda_{T_{\text{cell}}^2}^0 \cdot T_{\text{cell}}^2 + \lambda_{H_{\text{aire}}^2}^0 \cdot H_{\text{aire}}^2 \quad (\text{A.5})$$

Donde λ_{cte}^0 denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\lambda_{T_{\text{cell}}}^0$, $\lambda_{H_{\text{H}_2}}^0$ y $\lambda_{H_{\text{aire}}}^0$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} . Los coeficientes $\lambda_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{H}_2}}^0$ y $\lambda_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}}^0$ son los coeficientes de regresión asociados a las interacciones $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{H}_2}$ y $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$. Y finalmente, $\lambda_{T_{\text{cell}}^2}^0$ y $\lambda_{H_{\text{aire}}^2}^0$ corresponden con los coeficientes de regresión asociados a los efectos cuadráticos de los factores T_{cell} y H_{aire} . La tabla A.27 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión. Dichos valores se obtuvieron mediante la aplicación de una técnica de regresión a los resultados de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$. Como se puede observar en la tabla anteriormente citada, el modelo ajustado tiene un coeficiente de determinación del 99.87 %, lo que implica que el modelo ajustado es capaz de explicar el 99.87 % de la variabilidad observada en la variable dependiente $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$. Según el criterio introducido en el apartado A.4.2, se puede deducir que el modelo de regresión construido en el presente apartado es aceptable de un punto de vista del porcentaje de variabilidad de la variable dependiente que es capaz de explicar.

La figura A.36 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo en función de los valores experimentales. En este caso, se observa como los puntos se encuentran prácticamente sobre la diagonal. Se deduce que el modelo construido es capaz de modelar

Tabla A.27: Coeficientes del modelo de regresión de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
λ_{cte}^0		9.856	± 0.036
$\lambda_{T_{\text{cell}}}^0$	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	-0.0301	± 0.0027
$\lambda_{H_{\text{H}_2}}^0$	$g_{\text{H}_2} \cdot g_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	-0.371	± 0.066
$\lambda_{H_{\text{aire}}}^0$	$g_{\text{aire}} \cdot g_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	-167.34	± 0.85
$\lambda_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{H}_2}}^0$	$g_{\text{H}_2} \cdot g_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	0.0131	± 0.0043
$\lambda_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}}^0$	$g_{\text{aire}} \cdot g_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	6.66	± 0.10
$\lambda_{T_{\text{cell}}^2}^0$	$^{\circ}\text{C}^{-2}$	-0.00153	± 0.00052
$\lambda_{H_{\text{aire}}^2}^0$	$g_{\text{aire}}^2 \cdot g_{\text{H}_2\text{O}}^{-2}$	-3.15	± 0.12
R^2	%	99.87	

convenientemente los datos experimentales. Esta observación es consistente con el valor del coeficiente de determinación del modelo.

Una vez comprobado que el modelo es capaz de explicar gran parte de la variabilidad experimental de la variable dependiente, el siguiente paso es comprobar que el modelo construido es significativo. Para ello se considera el contraste de hipótesis presentado en el apartado 10.5.4. Dicho test puede realizarse mediante el test ANOVA para el contraste de regresión, cuya tabla de resultados viene dada por la tabla A.28. Puesto que el p-valor asociado al presente test es menor a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %), se puede deducir que hay suficientes evidencias estadísticas para desestimar la hipótesis nula, con dicho grado de confianza. Esto implica, que hay suficientes evidencias estadísticas para considerar que el modelo construido es significativo.

Antes de aceptar el modelo hay que verificar que las hipótesis en las que se basa el método de regresión (empleado para obtener el modelo) se cumplen. Siguiendo un razonamiento similar al presentado en el apartado A.4.2, se comprobó que en este caso se cumplen las hipótesis en las que se basa el método de regresión, y en consecuencia, que se puede considerar que el modelo está validado.

En resumen, se ha demostrado que el modelo de regresión construido para $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$ en el presente apartado es válido (se cumplen las hipótesis en las que se basa el análisis de regresión), de calidad aceptable (consigue representar una proporción suficiente de la variabilidad de la variable dependiente) y significativo (la explicación que proporciona el modelo de los datos es significativa). La figura A.37 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^0$.

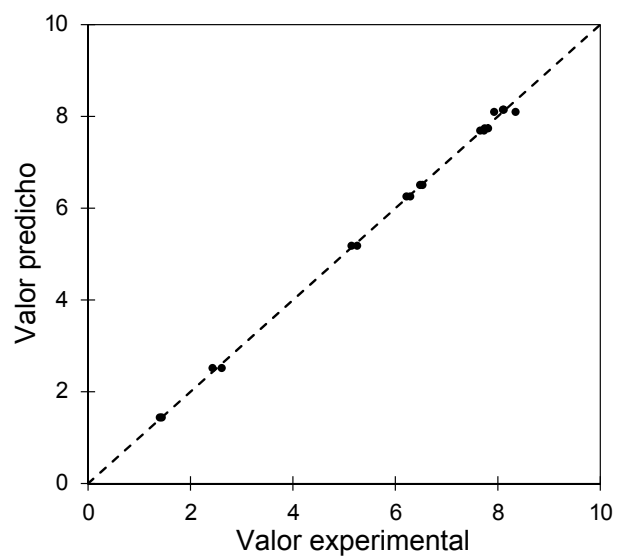
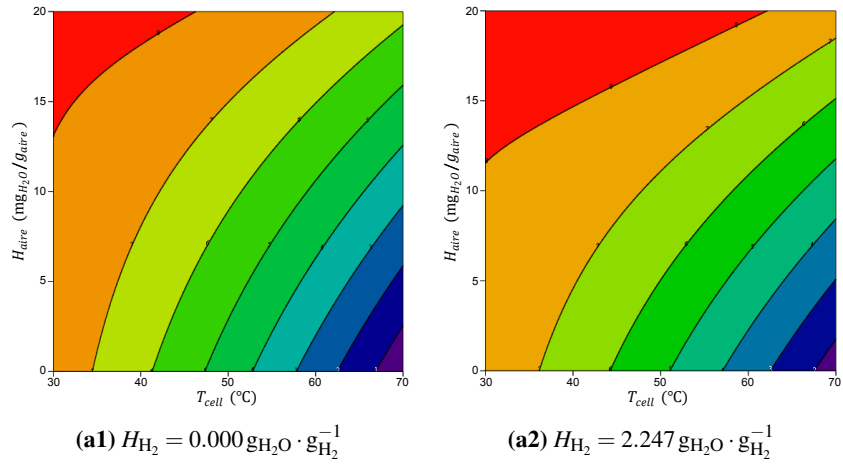


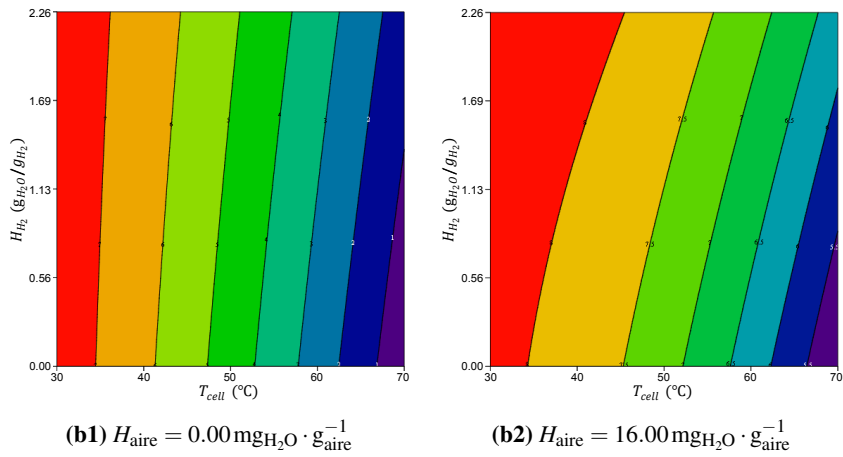
Figura A.36: Gráfico de valores predichos versus valores observados

Tabla A.28: Tabla ANOVA del contraste de regresión

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Modelo	9.74×10^1	7	1.39×10^1	163.73	0.0000
Residual	6.80×10^{-1}	8	8.50×10^{-2}		
Total	9.81×10^1	15			



(a) Plano $T_{cell} - H_{aire}$



(b) Plano $T_{cell} - H_{H_2}$

Figura A.37: Gráfico de contornos del modelo de regresión de λ_{H_2O/SO_3}^0

A.4.6 Parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$

La tabla A.29 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable output $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$, y la figura A.38 muestra el gráfico de Pareto asociado a dicho análisis ANOVA. En la tabla A.29, se observa que los efectos principales asociados a los factores T_{cell} y H_{aire} , y la interacción $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$, tienen un p-valor menor o igual a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %). Se deduce que los 2 factores principales y la interacción mencionados, tienen un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre el parámetro $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$. En la figura A.38, se puede observar como los 2 efectos principales, y la interacción identificados en la tabla ANOVA, superan el límite de significancia. Se obtienen, por lo tanto, las mismas conclusiones del gráfico de Pareto que las que se obtuvieron de la tabla ANOVA.

Además, del gráfico de Pareto se deduce que el factor H_{aire} tiene un efecto positivo sobre la variable dependiente: un aumento de dicho factor se traduce en un aumento de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$. Por el contrario, el factor T_{cell} presenta un efecto negativo sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$: un aumento de T_{cell} causa una disminución de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$. Finalmente, la interacción $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$ tiene un efecto positivo sobre la variable dependiente. Nótese que el efecto neto de cada uno de los dos factores sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$ viene determinado por la combinación del efecto principal correspondiente y el de la interacción.

Finalmente, como se expuso en el apartado A.4.2, el gráfico de Pareto permite ordenar los factores en función de la magnitud de su efecto sobre la variable dependiente. En este caso, el factor con el mayor efecto sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$ es el factor T_{cell} , seguido del factor H_{aire} .

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.5, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.30 y la figura A.39 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.40 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$.

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: los factores T_{cell} y H_{aire} , y la interacción $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$. Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 3 términos: los factores principales T_{cell} y H_{aire} , y la interacción $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$.

Tabla A.29: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	4.61×10^1	1	4.61×10^1	173.33	0.0000
H_{H_2}	9.97×10^{-1}	1	9.97×10^{-1}	3.75	0.0849
H_{aire}	7.15	1	7.15	26.86	0.0006
Interacciones					
$T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{H}_2}$	5.31×10^{-1}	1	5.31×10^{-1}	1.99	0.1915
$T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$	1.99	1	1.99	7.50	0.0229
$H_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{aire}}$	2.26×10^{-1}	1	2.26×10^{-1}	0.85	0.3811
Residual	1.60	6	2.66×10^{-1}		
Total	5.86×10^1	12			

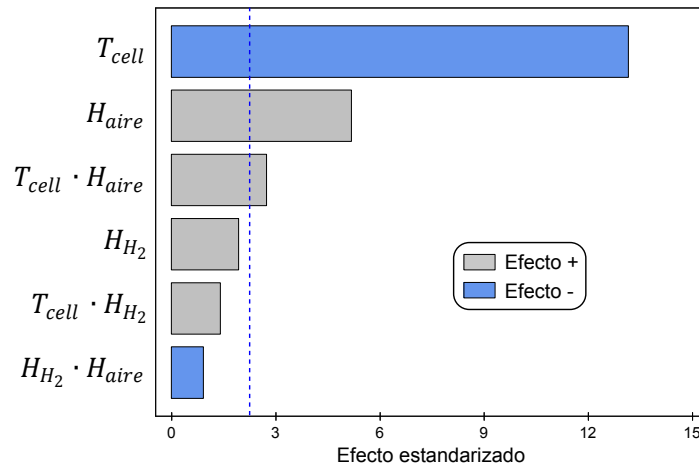


Figura A.38: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}^\infty$

Tabla A.30: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

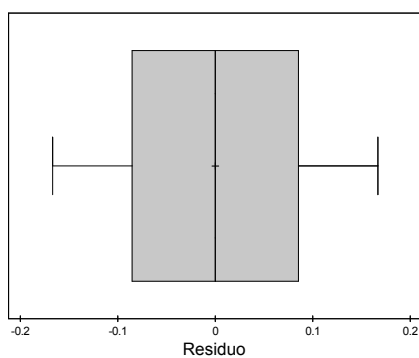
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	2.44×10^{-8}
Desviación estándar	4.85×10^{-1}
Sesgo estandarizado	0.04
Curtosis estandarizada	-1.04

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

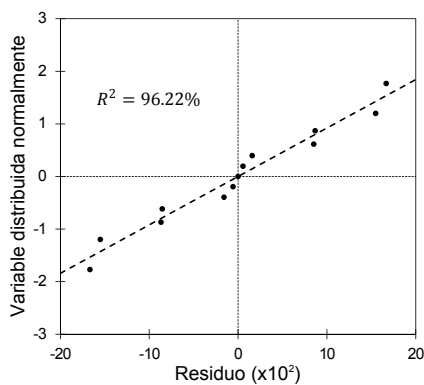
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9487
p-valor	0.4579

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1028
D^-	0.1355
Estadístico D	0.1355
p-valor	0.9305



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.39: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

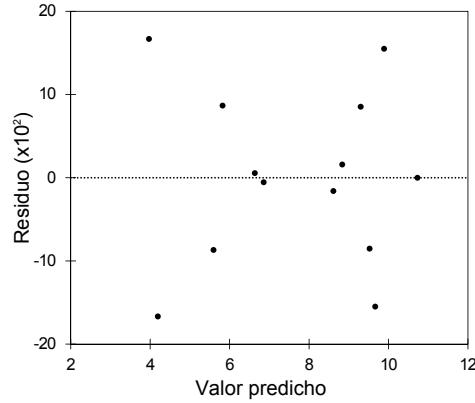


Figura A.40: Gráfico de residuos versus valores predichos

El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3}^\infty$ corresponde con el modelo siguiente:

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3}^\infty = \lambda_{\text{cte}}^\infty + \lambda_{T_{\text{cell}}}^\infty \cdot T_{\text{cell}} + \lambda_{H_{\text{aire}}}^\infty \cdot H_{\text{aire}} + \lambda_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}}^\infty \cdot T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}} \quad (\text{A.6})$$

Donde $\lambda_{\text{cte}}^\infty$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\lambda_{T_{\text{cell}}}^\infty$ y $\lambda_{H_{\text{aire}}}^\infty$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} y H_{aire} . Finalmente, el coeficiente $\lambda_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}}^\infty$ es el coeficiente de regresión asociado a la interacción $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$. La tabla A.31 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión. Dichos valores se obtuvieron mediante la aplicación de una técnica de regresión a los resultados de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3}^\infty$. Como se puede observar en la tabla anteriormente citada, el modelo ajustado tiene un coeficiente de determinación del 94.64 %, lo que implica que el modelo ajustado es capaz de explicar el 94.64 % de la variabilidad observada en la variable dependiente $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3}^\infty$. Según el criterio introducido en el apartado A.4.2, se puede deducir que el modelo de regresión construido en el presente apartado es aceptable de un punto de vista del porcentaje de variabilidad de la variable dependiente que es capaz de explicar.

La figura A.41 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo en función de los valores experimentales. En este caso, se observa como los puntos se encuentran prácticamente sobre la diagonal. Se deduce que el modelo construido es capaz de modelar convenientemente los datos experimentales. Esta observación es consistente con el valor del coeficiente de determinación del modelo.

Una vez comprobado que el modelo es capaz de explicar gran parte de la variabilidad experimental de la variable dependiente, el siguiente paso es comprobar que el modelo construido es significativo. Para ello se considera el contraste de hipótesis presentado en

Tabla A.31: Coeficientes del modelo de regresión de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3}^\infty$

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\lambda_{\text{cte}}^\infty$		12.83	± 0.72
$\lambda_{T_{\text{cell}}}^\infty$	$^\circ\text{C}^{-1}$	-0.131	± 0.015
$\lambda_{H_{\text{aire}}}^\infty$	$\text{g}_{\text{aire}} \cdot \text{g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	-2.92	± 0.60
$\lambda_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}}^\infty$	$\text{g}_{\text{aire}} \cdot \text{g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	2.42	± 0.12
R^2	%	94.64	

el apartado 10.5.4. Dicho test puede realizarse mediante el test ANOVA para el contraste de regresión, cuya tabla de resultados viene dada por la tabla A.32. Puesto que el p-valor asociado al presente test es menor a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %), se puede deducir que hay suficientes evidencias estadísticas para desestimar la hipótesis nula, con dicho grado de confianza. Esto implica, que hay suficientes evidencias estadísticas para considerar que el modelo construido es significativo.

Antes de aceptar el modelo hay que verificar que las hipótesis en las que se basa el método de regresión (empleado para obtener el modelo) se cumplen. Siguiendo un razonamiento similar al presentado en el apartado A.4.2, se comprobó que en este caso se cumplen las hipótesis en las que se basa el método de regresión, y en consecuencia, que se puede considerar que el modelo está validado.

En resumen, se ha demostrado que el modelo de regresión construido para $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3}^\infty$ en el presente apartado es válido (se cumplen las hipótesis en las que se basa el análisis de regresión), de calidad aceptable (consigue representar una proporción suficiente de la variabilidad de la variable dependiente) y significativo (la explicación que proporciona el modelo de los datos es significativa). La figura A.42 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3}^\infty$.

Tabla A.32: Tabla ANOVA del contraste de regresión

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Modelo	5.59×10^1	3	1.86×10^1	61.63	0.0000
Residual	2.72	9	3.02×10^{-1}		
Total	5.86×10^1	12			

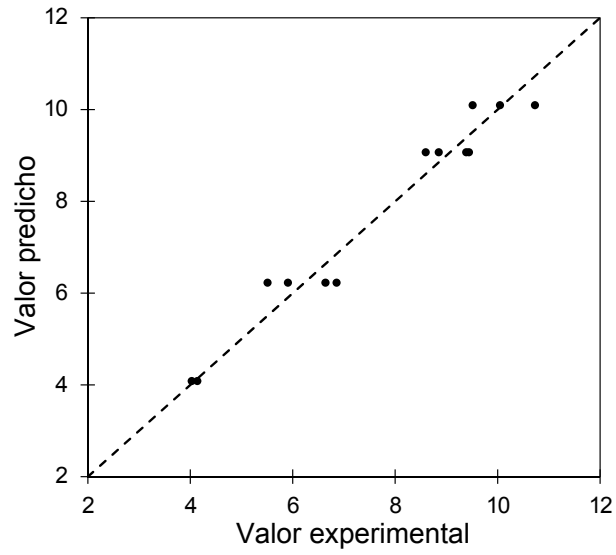


Figura A.41: Gráfico de valores predichos versus valores observados

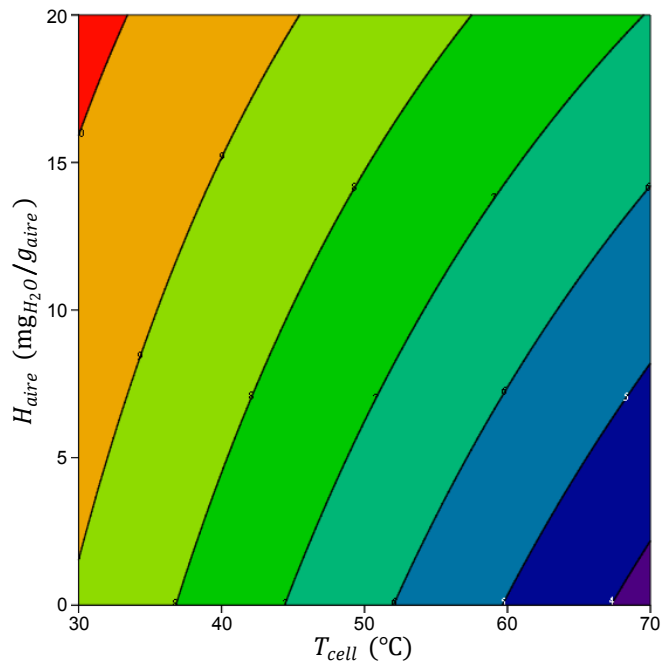


Figura A.42: Gráfico de contornos del modelo de regresión de $\lambda_{H_2O/SO_3^{2-}}^\infty$

A.4.7 Parámetro κ_λ

La tabla A.33 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable output κ_λ , y la figura A.43 muestra el gráfico de Pareto asociado a dicho análisis ANOVA. En la tabla A.33, se observa que los efectos principales asociados a los factores T_{cell} y H_{H_2} tienen un p-valor menor o igual a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %). Se deduce que dichos 2 factores principales tienen un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre el parámetro κ_λ . En la figura A.43, se puede observar como los 2 efectos principales identificados en la tabla ANOVA, superan el límite de significancia. Por lo tanto, las conclusiones extraídas del gráfico de Pareto son las mismas que las que se obtuvieron de la tabla ANOVA.

Además, en el gráfico de Pareto se observa que el factor T_{cell} tiene un efecto positivo sobre la variable dependiente: un aumento de dicho factor se traduce en un aumento de κ_λ . Por el contrario, el factor H_{H_2} presenta un efecto negativo sobre κ_λ : un aumento de H_{H_2} causa una disminución de κ_λ . En este caso, el efecto neto de cada uno de los factores sobre κ_λ coincide con el efecto principal correspondiente, puesto que no hay ninguna interacción que tenga un efecto significativo sobre κ_λ .

Finalmente, como se expuso en el apartado A.4.2, el gráfico de Pareto permite ordenar los factores en función de la magnitud de su efecto sobre la variable dependiente. En este caso, el factor con el mayor efecto sobre κ_λ es el factor T_{cell} , seguido del factor H_{H_2} .

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.6, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.34 y la figura A.44 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.45 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre κ_λ .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: los factores T_{cell} y H_{H_2} tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente κ_λ . Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 2 términos: los factores principales T_{cell} y H_{H_2} . El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente κ_λ corresponde con el modelo siguiente:

$$\kappa_\lambda = \kappa_{\lambda_{cte}} + \kappa_{\lambda_{T_{cell}}} \cdot T_{cell} + \kappa_{\lambda_{H_{H_2}}} \cdot H_{H_2} \quad (A.7)$$

Donde $\kappa_{\lambda_{cte}}$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\kappa_{\lambda_{T_{cell}}}$ y $\kappa_{\lambda_{H_{H_2}}}$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} y H_{H_2} . La tabla A.35 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión. Dichos valores se obtuvieron mediante la aplicación de

Tabla A.33: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre κ_λ

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	4.70×10^{-2}	1	4.70×10^{-2}	10.33	0.0106
H_{H_2}	3.42×10^{-2}	1	3.42×10^{-2}	7.53	0.0227
H_{aire}	9.22×10^{-6}	1	9.22×10^{-6}	0.00	0.9651
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	8.22×10^{-3}	1	8.22×10^{-3}	1.81	0.2117
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	3.29×10^{-3}	1	3.29×10^{-3}	0.72	0.4169
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	7.15×10^{-3}	1	7.15×10^{-3}	1.57	0.2414
Residual	4.09×10^{-2}	9	4.55×10^{-3}		
Total	1.41×10^{-1}	15			

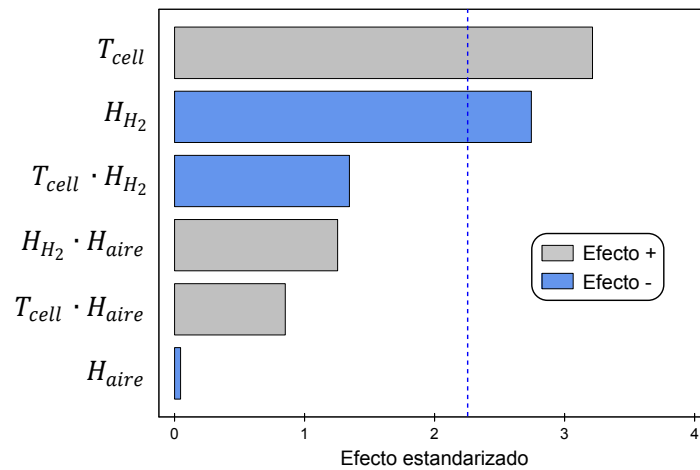


Figura A.43: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre κ_λ

Tabla A.34: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

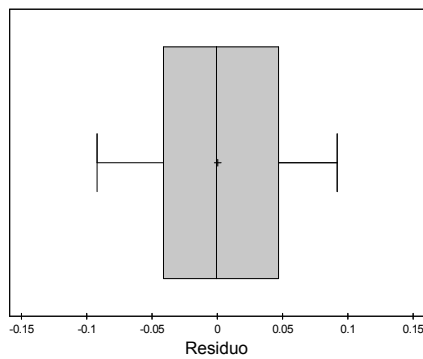
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	-3.12×10^{-3}
Desviación estándar	5.13×10^{-2}
Sesgo estandarizado	0.06
Curtosis estandarizada	-0.27

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

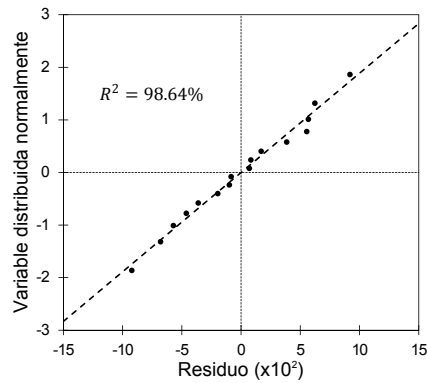
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9833
p-valor	0.9714

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1313
D^-	0.0983
Estadístico D	0.1313
p-valor	0.9582



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.44: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

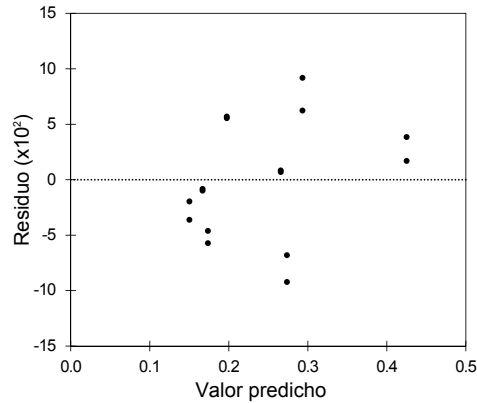


Figura A.45: Gráfico de residuos versus valores predichos

una técnica de regresión a los resultados de κ_λ . Como se puede observar en la tabla anteriormente citada, el modelo ajustado tiene un coeficiente de determinación del 89.59 %, lo que implica que el modelo ajustado es capaz de explicar el 89.59 % de la variabilidad observada en la variable dependiente κ_λ . Según el criterio introducido en el apartado A.4.2, se puede deducir que el modelo de regresión construido en el presente apartado es aceptable de un punto de vista del porcentaje de variabilidad de la variable dependiente que es capaz de explicar.

La figura A.46 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo en función de los valores experimentales. En este caso, se observa como los puntos se encuentran cerca de la diagonal. Se deduce que el modelo construido es capaz de modelar convenientemente los datos experimentales. Esta observación es consistente con el valor del coeficiente de determinación del modelo.

Una vez comprobado que el modelo es capaz de explicar gran parte de la variabilidad experimental de la variable dependiente, el siguiente paso es comprobar que el modelo construido es significativo. Para ello se considera el contraste de hipótesis presentado en el apartado 10.5.4. Dicho test puede realizarse mediante el test ANOVA para el contraste de regresión, cuya tabla de resultados viene dada por la tabla A.36. Puesto que el p-valor asociado al presente test es menor a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %), se puede deducir que hay suficientes evidencias estadísticas para desestimar la hipótesis nula, con dicho grado de confianza. Esto implica, que hay suficientes evidencias estadísticas para considerar que el modelo construido es significativo.

Antes de aceptar el modelo hay que verificar que las hipótesis en las que se basa el método de regresión (empleado para obtener el modelo) se cumplen. Siguiendo un razonamiento similar al presentado en el apartado A.4.2, se comprobó que en este caso se cumplen las hipótesis en las que se basa el método de regresión, y en consecuencia, que se puede considerar que el modelo está validado.

Tabla A.35: Coeficientes del modelo de regresión de κ_λ

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\kappa_{\lambda_{cte}}$	A^{-1}	0.223	± 0.045
$\kappa_{\lambda_{T_{cell}}}$	$A^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$	0.00279	± 0.00077
$\kappa_{\lambda_{H_2}}$	$g_{H_2} \cdot A^{-1} \cdot g_{H_2O}^{-1}$	-0.0719	± 0.0016
R^2	%	89.59	

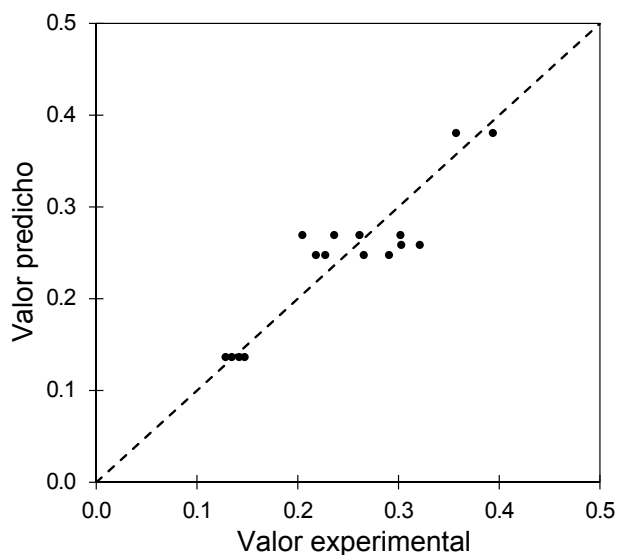


Figura A.46: Gráfico de valores predichos versus valores observados

Tabla A.36: Tabla ANOVA del contraste de regresión

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Modelo	9.90×10^{-2}	2	4.95×10^{-2}	15.32	0.0005
Residual	4.20×10^{-2}	13	3.23×10^{-3}		
Total	1.41×10^{-1}	15			

En resumen, se ha demostrado que el modelo de regresión construido para κ_λ en el presente apartado es válido (se cumplen las hipótesis en las que se basa el análisis de regresión), de calidad aceptable (consigue representar una proporción suficiente de la variabilidad de la variable dependiente) y significativo (la explicación que proporciona el modelo de los datos es significativa). La figura A.47 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de κ_λ .

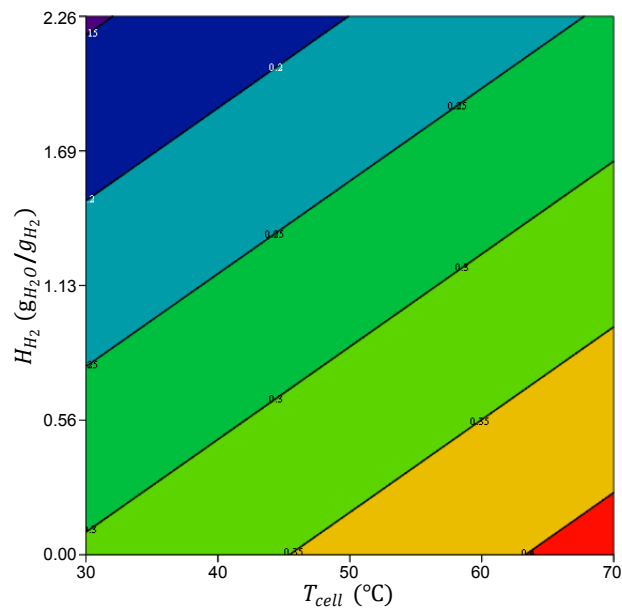


Figura A.47: Gráfico de contornos del modelo de regresión de κ_λ , expresado en A^{-1}

A.4.8 Parámetro L_{cables}

La tabla A.37 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable respuesta L_{cables} , y la figura A.48 muestra el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. En la tabla A.37, se observa que ninguno de los efectos principales ni sus interacciones tienen un p-valor menor al 0.05 (asociado a un nivel de confianza del 95.0 %). Esto indica que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones entre ellos tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente L_{cables} . Esto es consistente con las conclusiones que se extraen del gráfico de Pareto, en el que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones superan el límite de significancia del 95.0 %.

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.7, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.38 y la figura A.49 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.50 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre L_{cables} .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la variable dependiente L_{cables} , al menos en el rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro L_{cables} , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$L_{\text{cables}} = L_{\text{cables}_{\text{cte}}} \quad (\text{A.8})$$

En la expresión anterior, $L_{\text{cables}_{\text{cte}}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$L_{\text{cables}} = (52.5 \pm 1.5) \text{ nH} (95.0 \%)$$

La figura A.51 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo ajustado, frente a los valores de L_{cables} obtenidos experimentalmente. Al tratarse de un modelo constante, los puntos de la gráfica anterior forman una recta horizontal. En dicha figura se puede observar como los puntos se agrupan en las cercanías de la diagonal del primer cuadrante. Se deduce que los valores experimentales de L_{cables} , obtenidos en los diferentes experimen-

Tabla A.37: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre L_{cables}

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	1.23×10^{-1}	1	1.23×10^{-1}	0.20	0.6606
H_{H_2}	9.47×10^{-2}	1	9.47×10^{-2}	0.16	0.6994
H_{aire}	4.85×10^{-2}	1	4.85×10^{-2}	0.08	0.7817
Interacciones					
$T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{H}_2}$	3.25×10^{-1}	1	3.25×10^{-1}	0.54	0.4784
$T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$	9.31×10^{-1}	1	9.31×10^{-1}	1.55	0.2409
$H_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{aire}}$	1.23×10^{-1}	1	1.23×10^{-1}	0.21	0.6597
Residual	6.59	11	5.99×10^{-1}		
Total	8.24	17			

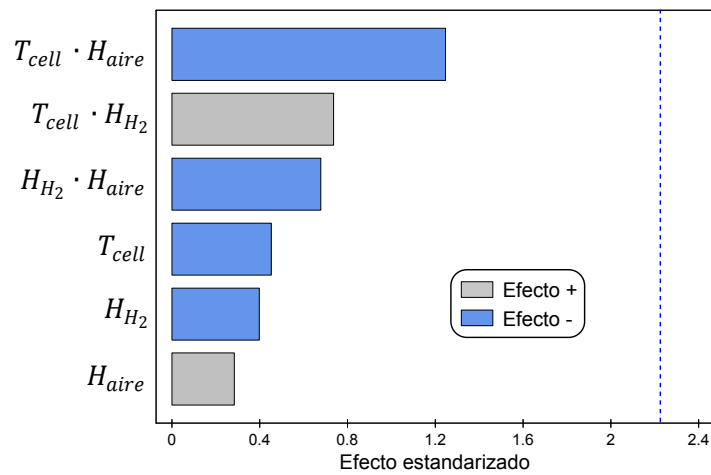


Figura A.48: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre L_{cables}

Tabla A.38: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

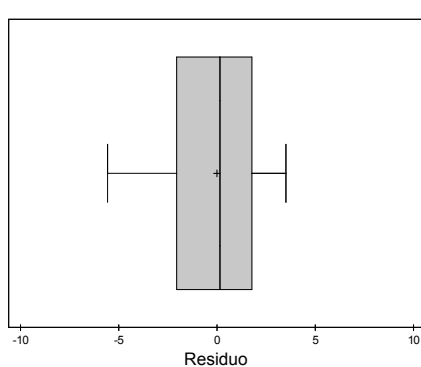
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	2.08×10^{-1}
Desviación estándar	2.85
Sesgo estandarizado	-0.41
Curtosis estandarizada	-0.59

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

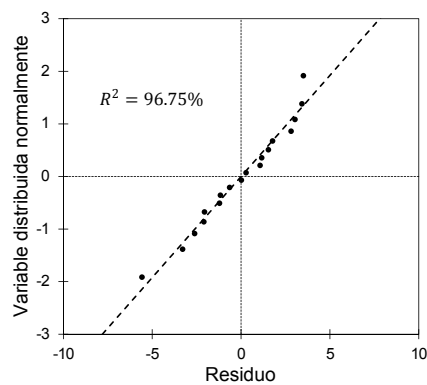
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9753
p-valor	0.8693

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.0794
D^-	0.1158
Estadístico D	0.1158
p-valor	0.9692



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.49: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

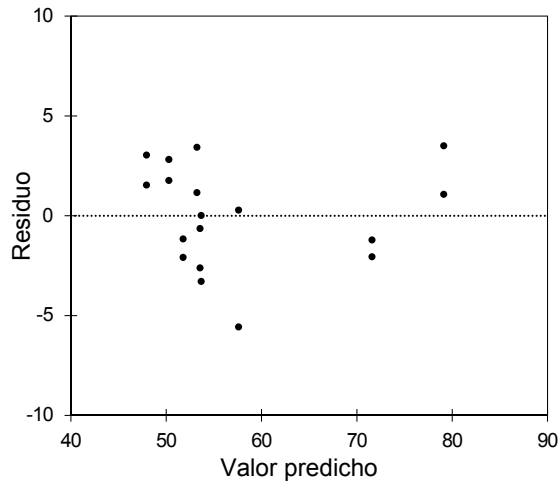


Figura A.50: Gráfico de residuos versus valores predichos

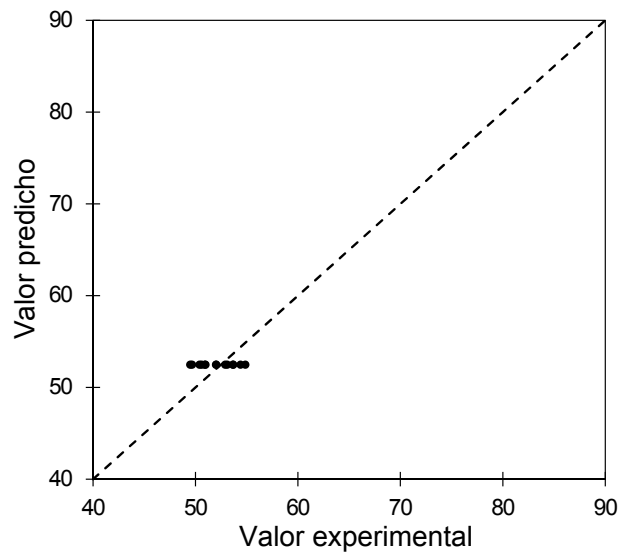


Figura A.51: Gráfico de valores predichos versus valores observados

tos, son muy similares entre sí; y en consecuencia, son muy similares al modelo constante ajustado.

A.4.9 Parámetro R_{dr}^0

La tabla A.39 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable output R_{dr}^0 , y la figura A.52 muestra el gráfico de Pareto asociado a dicho análisis ANOVA. En la tabla A.39, se observa que los efectos principales asociados a los factores T_{cell} y H_{aire} , y la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un p-valor menor o igual a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %). Se deduce que los 2 factores principales y la interacción mencionados, tienen un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre el parámetro R_{dr}^0 . En la figura A.52, se puede observar como los 2 efectos principales, y la interacción identificados en la tabla ANOVA, superan el límite de significancia. Se obtienen, por lo tanto, las mismas conclusiones del gráfico de Pareto que las que se obtuvieron de la tabla ANOVA.

Además, del gráfico de Pareto se deduce que los factores T_{cell} y H_{aire} tienen un efecto positivo sobre la variable dependiente R_{dr}^0 . Por su parte, la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$ tiene un efecto negativo sobre la variable dependiente. Nótese que el efecto neto de cada uno de los dos factores sobre R_{dr}^0 corresponde con la combinación del efecto principal correspondiente y el efecto de la interacción.

Finalmente, como se expuso en el apartado A.4.2, el gráfico de Pareto permite ordenar los factores en función de la magnitud de su efecto sobre la variable dependiente. En este caso, el factor con el mayor efecto sobre R_{dr}^0 es el factor H_{aire} , seguido del factor T_{cell} .

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.8, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.40 y la figura A.53 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.54 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre R_{dr}^0 .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: los factores T_{cell} y H_{aire} , y la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente R_{dr}^0 . Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 3 términos: los factores principales T_{cell} y H_{aire} , y la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$.

Tabla A.39: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre R_{dr}^0

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	1.87×10^{-5}	1	1.87×10^{-5}	98.02	0.0006
H_{H_2}	1.83×10^{-8}	1	1.83×10^{-8}	0.10	0.7723
H_{aire}	3.55×10^{-5}	1	3.55×10^{-5}	185.85	0.0002
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	4.10×10^{-7}	1	4.10×10^{-7}	2.15	0.2168
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	1.21×10^{-4}	1	1.21×10^{-4}	632.47	0.0000
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	2.48×10^{-8}	1	2.48×10^{-8}	0.13	0.7367
Residual	1.72×10^{-6}	9	1.91×10^{-7}		
Total	1.77×10^{-4}	15			

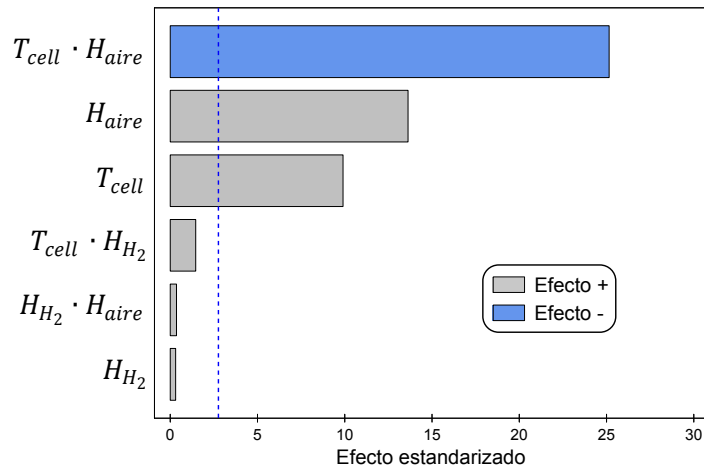


Figura A.52: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre R_{dr}^0

Tabla A.40: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

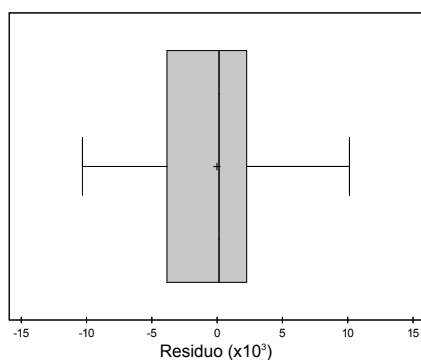
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	3.13×10^{-4}
Desviación estándar	8.27×10^{-4}
Sesgo estandarizado	0.29
Curtosis estandarizada	-0.49

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

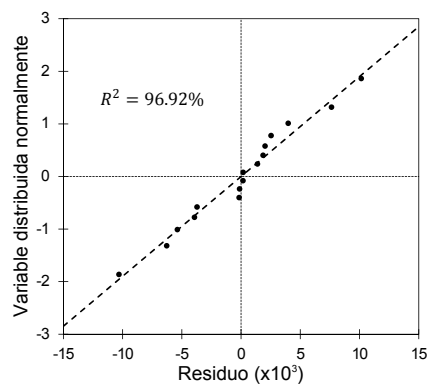
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9533
p-valor	0.6647

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1203
D^-	0.1181
Estadístico D	0.1203
p-valor	0.9973



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.53: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

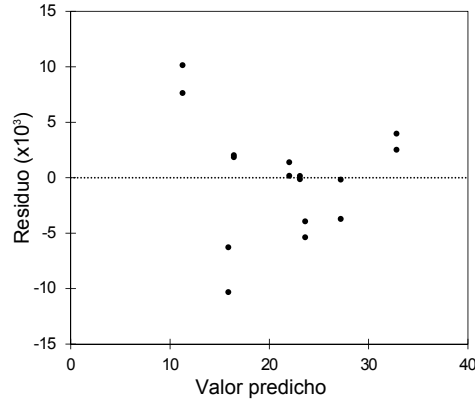


Figura A.54: Gráfico de residuos versus valores predichos

El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente R_{dr}^0 corresponde con el modelo siguiente:

$$R_{dr}^0 = R_{dr_{cte}}^0 + R_{dr_{T_{cell}}}^0 \cdot T_{cell} + R_{dr_{H_{aire}}}^0 \cdot H_{aire} + R_{dr_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^0 \cdot T_{cell} \cdot H_{aire} \quad (A.9)$$

Donde $R_{dr_{cte}}^0$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $R_{dr_{T_{cell}}}^0$ y $R_{dr_{H_{aire}}}^0$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} y H_{aire} . Finalmente, el coeficiente $R_{dr_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^0$ es el coeficiente de regresión asociado a la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$. La tabla A.41 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión. Dichos valores se obtuvieron mediante la aplicación de una técnica de regresión a los resultados de R_{dr}^0 . Como se puede observar en la tabla anteriormente citada, el modelo ajustado tiene un coeficiente de determinación del 98.48 %, lo que implica que el modelo ajustado es capaz de explicar el 98.48 % de la variabilidad observada en la variable dependiente R_{dr}^0 . Según el criterio introducido en el apartado A.4.2, se puede deducir que el modelo de regresión construido en el presente apartado es aceptable de un punto de vista del porcentaje de variabilidad de la variable dependiente que es capaz de explicar.

La figura A.55 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo en función de los valores experimentales. En este caso, se observa como los puntos se encuentran prácticamente sobre la diagonal. Se deduce que el modelo construido es capaz de modelar convenientemente los datos experimentales. Esta observación es consistente con el valor del coeficiente de determinación del modelo.

Una vez comprobado que el modelo es capaz de explicar gran parte de la variabilidad experimental de la variable dependiente, el siguiente paso es comprobar que el modelo construido es significativo. Para ello se considera el contraste de hipótesis presentado en

Tabla A.41: Coeficientes del modelo de regresión de R_{dr}^0

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$R_{dr_{cte}}^0$	mΩ	17.7	±1.5
$R_{dr_{T_{cell}}}^0$	mΩ · °C ⁻¹	0.326	±0.029
$R_{dr_{H_{aire}}}^0$	mΩ · g _{aire} · g _{H₂O} ⁻¹	902	±12
$R_{dr_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^0$	mΩ · g _{aire} · g _{H₂O} ⁻¹ · °C ⁻¹	-36.6	±2.5
R^2	%	98.48	

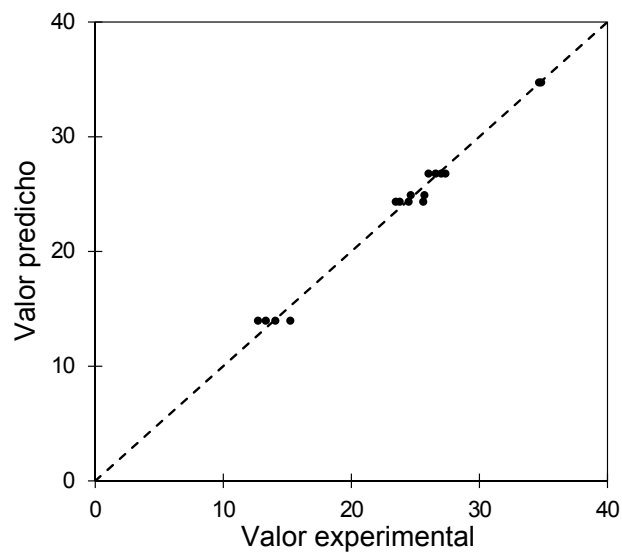


Figura A.55: Gráfico de valores predichos versus valores observados

Tabla A.42: Tabla ANOVA del contraste de regresión

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Modelo	1.73×10^{-4}	3	5.750×10^{-5}	151.47	0.0000
Residual	4.56×10^{-6}	12	3.80×10^{-7}		
Total	1.77×10^{-4}	15			

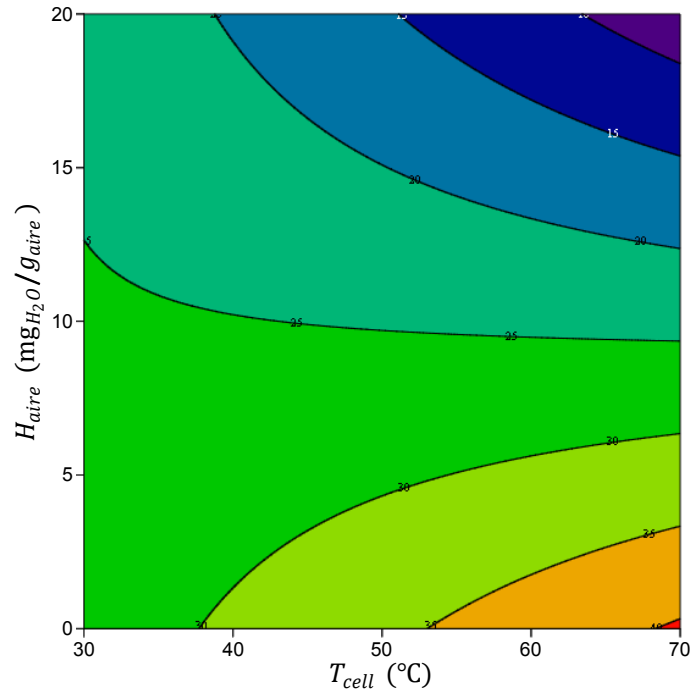


Figura A.56: Gráfico de contornos del modelo de regresión de R_{dr}^0 , expresado en $m\Omega$

el apartado 10.5.4. Dicho test puede realizarse mediante el test ANOVA para el contraste de regresión, cuya tabla de resultados viene dada por la tabla A.42. Puesto que el p-valor asociado al presente test es menor a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %), se puede deducir que hay suficientes evidencias estadísticas para desestimar la hipótesis nula, con dicho grado de confianza. Esto implica, que hay suficientes evidencias estadísticas para considerar que el modelo construido es significativo.

Antes de aceptar el modelo hay que verificar que las hipótesis en las que se basa el método de regresión (empleado para obtener el modelo) se cumplen. Siguiendo un razonamiento similar al presentado en el apartado A.4.2, se comprobó que en este caso se cumplen las hipótesis en las que se basa el método de regresión, y en consecuencia, que se puede considerar que el modelo está validado.

En resumen, se ha demostrado que el modelo de regresión construido para R_{dr}^0 en el presente apartado es válido (se cumplen las hipótesis en las que se basa el análisis de regresión), de calidad aceptable (consigue representar una proporción suficiente de la variabilidad de la variable dependiente) y significativo (la explicación que proporciona el modelo de los datos es significativa). La figura A.56 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de R_{dr}^0 .

A.4.10 Parámetro R_{dr}^{∞}

La tabla A.43 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable output R_{dr}^{∞} , y la figura A.57 muestra el gráfico de Pareto asociado a dicho análisis ANOVA. En la tabla A.43, se observa que el efecto principal asociado al factor H_{H_2} , y las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un p-valor menor o igual a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %). Se deduce que el factor principal y las 2 interacciones mencionadas tienen un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre el parámetro R_{dr}^{∞} . En la figura A.57, se puede observar como el efecto principal, y las 2 interacciones identificadas en la tabla ANOVA, superan el límite de significancia. Por lo tanto, se obtienen las mismas conclusiones del gráfico de Pareto que las que se obtuvieron de la tabla ANOVA.

Además, del gráfico de Pareto se deduce que los factores H_{H_2} y H_{aire} tienen un efecto positivo sobre la variable dependiente: un aumento de dichos factores se traduce en un aumento de R_{dr}^{∞} . Por el contrario, el factor T_{cell} presenta un efecto negativo sobre R_{dr}^{∞} : un aumento de T_{cell} causa un descenso de R_{dr}^{∞} . Finalmente, las dos interacciones que tienen un efecto significativo sobre R_{dr}^{∞} , $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un efecto negativo sobre la variable dependiente. No se debe olvidar que el efecto neto de cada uno de los factores sobre R_{dr}^{∞} viene determinado por la combinación del efecto principal correspondiente y de las interacciones en las que aparece el factor en cuestión.

Finalmente, como se expuso en el apartado A.4.2, el gráfico de Pareto permite ordenar los factores en función de la magnitud de su efecto sobre la variable dependiente. En este caso, el factor con el mayor efecto sobre R_{dr}^{∞} es el factor T_{cell} , que aparece en la interacción $T_{cell} \cdot H_{H_2}$; seguido del factor H_{H_2} , que también aparece en dicha interacción. Y por último, el factor con el efecto de menor magnitud sobre la variable dependiente es el factor H_{aire} , que aparece en la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$.

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.9, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.44 y la figura A.58 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.59 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre R_{dr}^{∞} .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: el factor principal H_{H_2} , y las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente R_{dr}^{∞} . Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 3 términos: el factor principal H_{H_2} , y las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$. Como se explicó en el apartado 10.5.4, es recomendable incluir en un modelo de regresión todos los factores que aparecen en las interacciones significativas, aún cuando los efectos principales de dichos factores no son significativos. Por este motivo, se decidió incluir también

Tabla A.43: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre R_{dr}^{∞}

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	1.88×10^{-7}	1	1.88×10^{-7}	2.24	0.2089
H_{H_2}	1.02×10^{-6}	1	1.02×10^{-6}	12.18	0.0251
H_{aire}	2.83×10^{-7}	1	2.83×10^{-7}	3.37	0.1403
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	9.53×10^{-6}	1	9.53×10^{-6}	113.48	0.0004
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	3.35×10^{-6}	1	3.35×10^{-6}	39.81	0.0032
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	9.10×10^{-8}	1	9.10×10^{-8}	1.08	0.3569
Residual	6.72×10^{-7}	8	8.40×10^{-8}		
Total	1.51×10^{-5}	14			

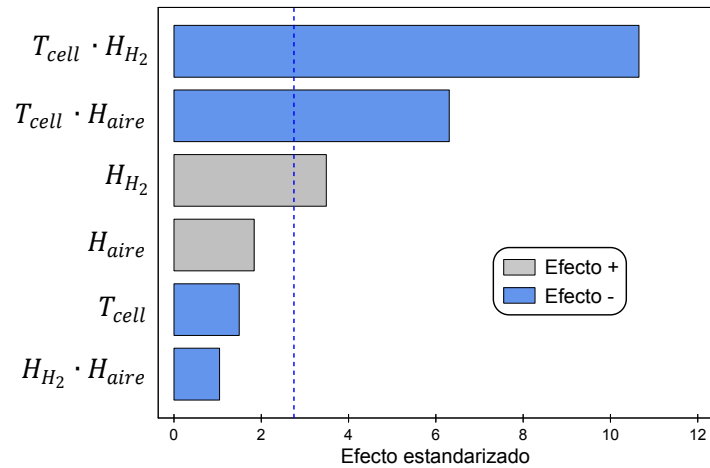


Figura A.57: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre R_{dr}^{∞}

Tabla A.44: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

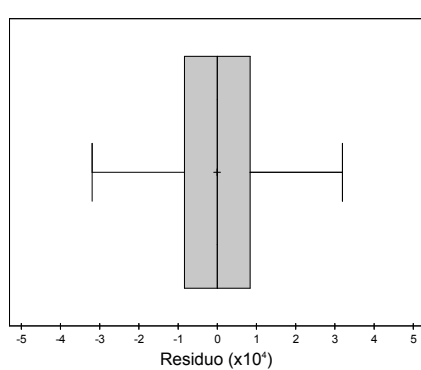
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	-1.27×10^{-8}
Desviación estándar	2.07×10^{-4}
Sesgo estandarizado	0.24
Curtosis estandarizada	-0.38

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

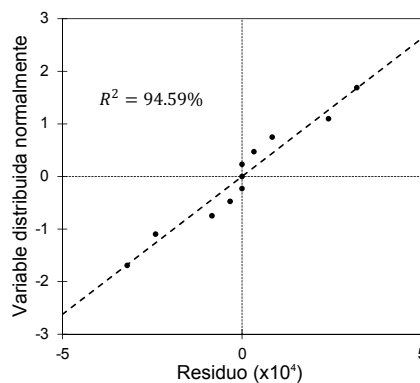
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9474
p-valor	0.5880

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1599
D^-	0.1096
Estadístico D	0.1599
p-valor	0.9409



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.58: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

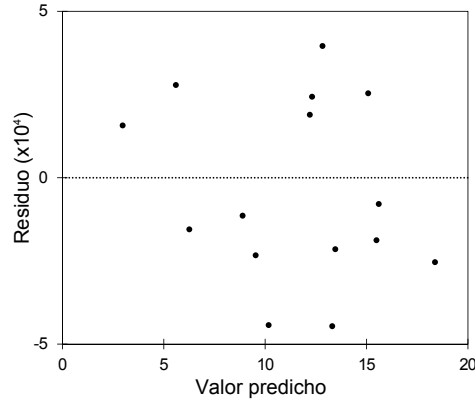


Figura A.59: Gráfico de residuos versus valores predichos

los factores T_{cell} y H_{aire} en el modelo de regresión; puesto que a pesar de tener efectos principales no significativos, están presentes en interacciones significativas. El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente R_{dr}^{∞} corresponde con el modelo siguiente:

$$R_{dr}^{\infty} = R_{dr_{cte}}^{\infty} + R_{dr_{T_{cell}}}^{\infty} \cdot T_{cell} + R_{dr_{H_{H_2}}}^{\infty} \cdot H_{H_2} + R_{dr_{H_{aire}}}^{\infty} \cdot H_{aire} + R_{dr_{T_{cell} \cdot H_{H_2}}}^{\infty} \cdot T_{cell} \cdot H_{H_2} + R_{dr_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^{\infty} \cdot T_{cell} \cdot H_{aire} \quad (A.10)$$

Donde $R_{dr_{cte}}^{\infty}$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $R_{dr_{T_{cell}}}^{\infty}$, $R_{dr_{H_{H_2}}}^{\infty}$ y $R_{dr_{H_{aire}}}^{\infty}$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} . Y finalmente, los coeficientes $R_{dr_{T_{cell} \cdot H_{H_2}}}^{\infty}$ y $R_{dr_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^{\infty}$ son los coeficientes de regresión asociados a las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$. La tabla A.45 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión. Dichos valores se obtuvieron mediante la aplicación de una técnica de regresión a los resultados de R_{dr}^{∞} . Como se puede observar en la tabla anteriormente citada, el modelo ajustado tiene un coeficiente de determinación del 97.11 %, lo que implica que el modelo ajustado es capaz de explicar el 97.11 % de la variabilidad observada en la variable dependiente R_{dr}^{∞} . Según el criterio introducido en el apartado A.4.2, se puede deducir que el modelo de regresión construido en el presente apartado es aceptable de un punto de vista del porcentaje de variabilidad de la variable dependiente que es capaz de explicar.

La figura A.60 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo en función de los valores experimentales. En este caso, se observa como los puntos se encuentran prácticamente sobre la diagonal. Se deduce que el modelo construido es capaz de modelar

Tabla A.45: Coeficientes del modelo de regresión de R_{dr}^{∞}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$R_{dr_{cte}}^{\infty}$	mΩ	15.780	±0.057
$R_{dr_{T_{cell}}}^{\infty}$	μΩ · °C ⁻¹	27.86	±0.34
$R_{dr_{H_2}}^{\infty}$	mΩ · g _{H₂} · g _{H₂O} ⁻¹	2.15	±0.10
$R_{dr_{H_{aire}}}^{\infty}$	mΩ · g _{aire} · g _{H₂O} ⁻¹	111.1	±8.8
$R_{dr_{T_{cell}^{H_2}}}^{\infty}$	μΩ · g _{H₂} · g _{H₂O} ⁻¹ · °C ⁻¹	-55.5	±1.6
$R_{dr_{T_{cell}^{H_{aire}}}}^{\infty}$	mΩ · g _{aire} · g _{H₂O} ⁻¹ · °C ⁻¹	6.331	±0.015
R^2	%	97.11	

convenientemente los datos experimentales. Esta observación es consistente con el valor del coeficiente de determinación del modelo.

Una vez comprobado que el modelo es capaz de explicar gran parte de la variabilidad experimental de la variable dependiente, el siguiente paso es comprobar que el modelo construido es significativo. Para ello se considera el contraste de hipótesis presentado en el apartado 10.5.4. Dicho test puede realizarse mediante el test ANOVA para el contraste de regresión, cuya tabla de resultados viene dada por la tabla A.46. Puesto que el p-valor asociado al presente test es menor a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %), se puede deducir que hay suficientes evidencias estadísticas para desestimar la hipótesis nula, con dicho grado de confianza. Esto implica, que hay suficientes evidencias estadísticas para considerar que el modelo construido es significativo.

Antes de aceptar el modelo hay que verificar que las hipótesis en las que se basa el método de regresión (empleado para obtener el modelo) se cumplen. Siguiendo un razonamiento similar al presentado en el apartado A.4.2, se comprobó que en este caso se cumplen las hipótesis en las que se basa el método de regresión, y en consecuencia, que se puede considerar que el modelo está validado.

En resumen, se ha demostrado que el modelo de regresión construido para R_{dr}^{∞} en el presente apartado es válido (se cumplen las hipótesis en las que se basa el análisis de regresión), de calidad aceptable (consigue representar una proporción suficiente de la variabilidad de la variable dependiente) y significativo (la explicación que proporciona el modelo de los datos es significativa). La figura A.61 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de R_{dr}^{∞} .

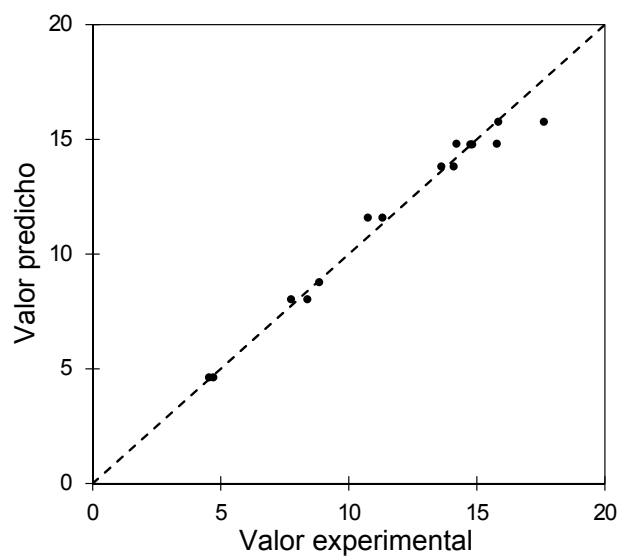


Figura A.60: Gráfico de valores predichos versus valores observados

Tabla A.46: Tabla ANOVA del contraste de regresión

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Modelo	1.47×10^{-5}	5	2.94×10^{-6}	60.54	0.0000
Residual	4.37×10^{-7}	9	4.86×10^{-8}		
Total	1.51×10^{-5}	14			

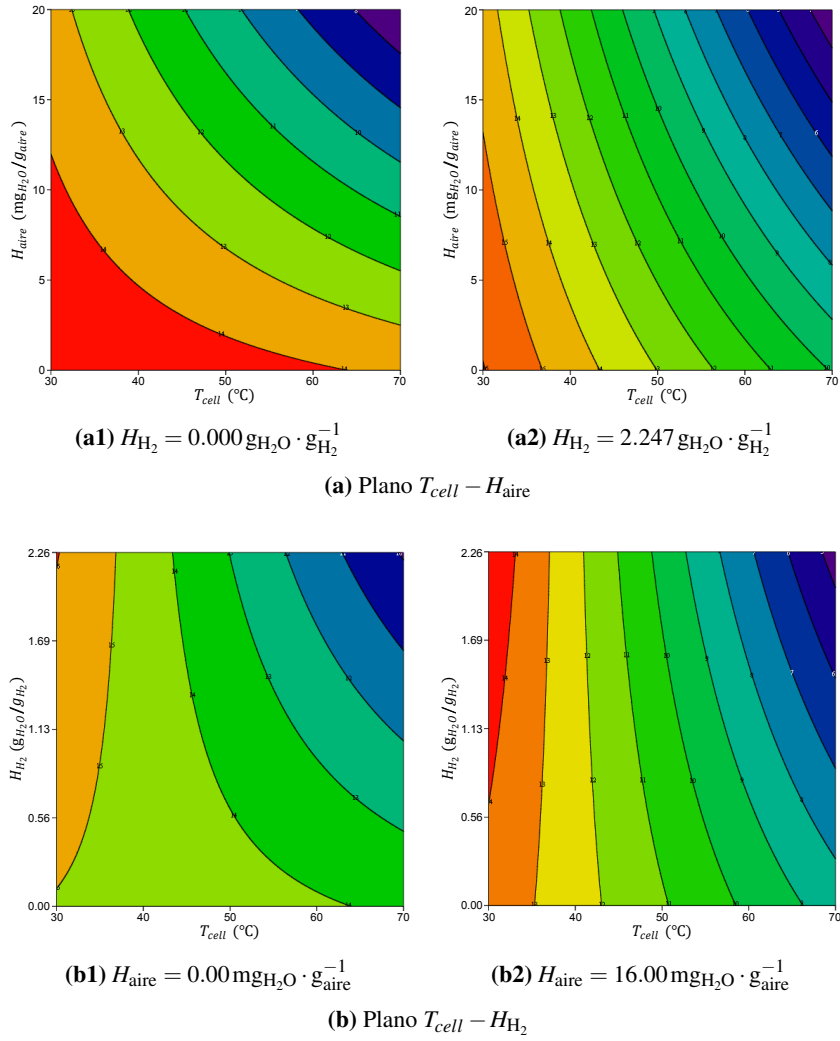


Figura A.61: Gráfico de contornos del modelo de regresión de R_{dr}^{∞} , expresado en $\text{m}\Omega$

A.4.11 Parámetro $\kappa_{R_{dr}}$

La tabla A.47 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable respuesta $\kappa_{R_{dr}}$, y la figura A.62 muestra el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. En la tabla A.47, se observa que ninguno de los efectos principales ni sus interacciones tienen un p-valor menor al 0.05 (asociado a un nivel de confianza del 95.0 %). Esto indica que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones entre ellos tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente $\kappa_{R_{dr}}$. Esto es consistente con las conclusiones que se extraen del gráfico de Pareto, en el que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones superan el límite de significancia del 95.0 %.

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.10, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.48 y la figura A.63 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.64 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre $\kappa_{R_{dr}}$.

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la variable dependiente $\kappa_{R_{dr}}$, al menos en el rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro $\kappa_{R_{dr}}$, se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$\kappa_{R_{dr}} = \kappa_{R_{drcte}} \quad (A.11)$$

En la expresión anterior, $\kappa_{R_{drcte}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\kappa_{R_{dr}} = (0.54 \pm 0.21) \text{ A}^{-1} (95.0 \%)$$

Tabla A.47: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre $\kappa_{R_{dr}}$

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	9.18×10^{-2}	1	9.18×10^{-2}	0.11	0.7484
H_{H_2}	2.63	1	2.63	3.23	0.1224
H_{aire}	7.18×10^{-2}	1	7.18×10^{-2}	0.09	0.7765
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	2.02	1	2.02	2.48	0.1661
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	4.51×10^{-3}	1	4.51×10^{-3}	0.01	0.9431
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	2.49×10^{-1}	1	2.49×10^{-1}	0.31	0.6000
Residual	4.07	5	8.14×10^{-1}		
Total	9.14	11			

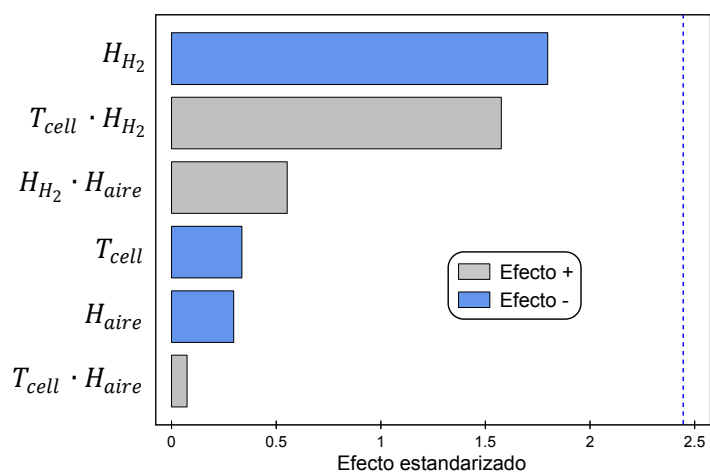


Figura A.62: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre $\kappa_{R_{dr}}$

Tabla A.48: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

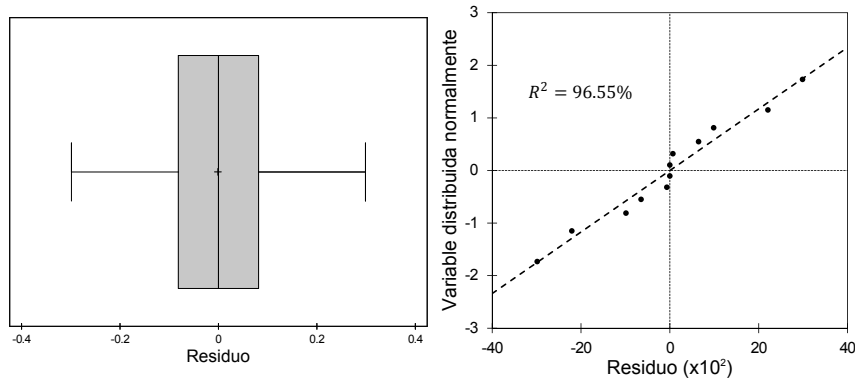
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	-5.25×10^{-5}
Desviación estándar	3.04×10^{-1}
Sesgo estandarizado	-0.27
Curtosis estandarizada	-1.06

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9657
p-valor	0.8068

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1503
D^-	0.1503
Estadístico D	0.1503
p-valor	0.9491



(a) Diagrama de caja y bigotes

(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.63: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

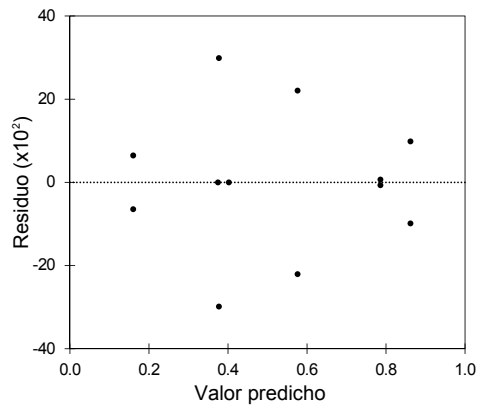


Figura A.64: Gráfico de residuos versus valores predichos

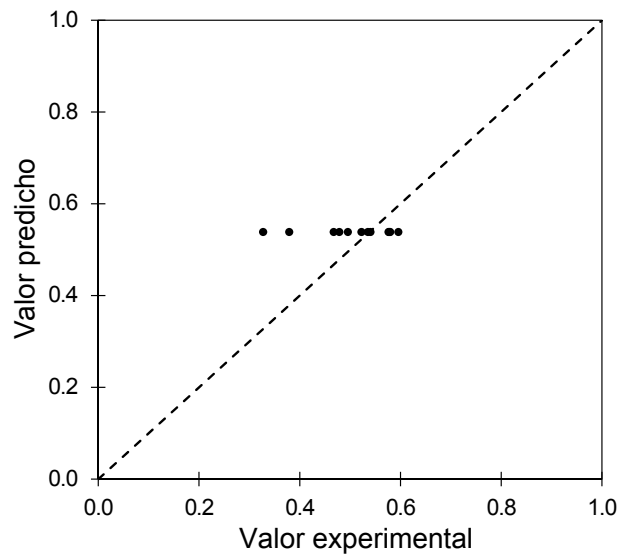


Figura A.65: Gráfico de valores predichos versus valores observados

La figura A.65 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo ajustado, frente a los valores de $\kappa_{R_{dr}}$ obtenidos experimentalmente. Al tratarse de un modelo constante, los puntos de la gráfica anterior forman una recta horizontal. En dicha figura se puede observar como la mayoría de los puntos se agrupan en las cercanías de la diagonal del primer cuadrante. Se deduce que los valores experimentales de $\kappa_{R_{dr}}$, obtenidos en los diferentes experimentos, son similares entre sí; y en consecuencia, son similares al modelo constante ajustado.

A.4.12 Parámetro τ_{dr}^0

La tabla A.49 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable output τ_{dr}^0 , y la figura A.66 muestra el gráfico de Pareto asociado a dicho análisis ANOVA. En la tabla A.49, se observa que los efectos principales asociados a los 3 factores, y la interacción $T_{cell} \cdot H_{H_2}$, tienen un p-valor menor o igual a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %). Se deduce que los 3 factores principales, y la interacción mencionada, tienen un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre el parámetro τ_{dr}^0 . En la figura A.66, se puede observar como los 3 efectos principales, y la interacción identificada en la tabla ANOVA, superan el límite de significancia. Por lo tanto, se obtienen las mismas conclusiones del gráfico de Pareto que las que se obtuvieron de la tabla ANOVA.

Además, del gráfico de Pareto se deduce que los factores T_{cell} y H_{H_2} tienen un efecto positivo sobre la variable dependiente: un aumento de dichos factores se traduce en un aumento de τ_{dr}^0 . Por el contrario, el factor H_{aire} presenta un efecto negativo sobre τ_{dr}^0 : un aumento de H_{aire} causa un descenso de τ_{dr}^0 . Finalmente, la interacción que tiene un efecto significativo sobre τ_{dr}^0 , $T_{cell} \cdot H_{H_2}$, tiene un efecto negativo sobre la variable dependiente. No se debe olvidar que el efecto neto de los factores T_{cell} y H_{H_2} sobre τ_{dr}^0 viene determinado por la combinación del efecto principal correspondiente y de la interacción $T_{cell} \cdot H_{H_2}$.

Finalmente, como se expuso en el apartado A.4.2, el gráfico de Pareto permite ordenar los factores en función de la magnitud de su efecto sobre la variable dependiente. En este caso, el factor con el mayor efecto sobre τ_{dr}^0 es el factor H_{H_2} , seguido del factor T_{cell} . Y por último, el factor con el efecto de menor magnitud sobre la variable dependiente es el factor H_{aire} .

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.11, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.50 y la figura A.67 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.68 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre τ_{dr}^0 .

Tabla A.49: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre τ_{dr}^0

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	1.80×10^{-5}	1	1.80×10^{-5}	14.34	0.0323
H_{H_2}	9.49×10^{-5}	1	9.49×10^{-5}	75.52	0.0032
H_{aire}	1.66×10^{-5}	1	1.66×10^{-5}	13.24	0.0358
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	2.08×10^{-4}	1	2.08×10^{-4}	165.27	0.0010
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	5.79×10^{-6}	1	5.79×10^{-6}	4.61	0.1211
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	7.12×10^{-7}	1	7.12×10^{-7}	0.57	0.5062
Residual	5.02×10^{-6}	4	1.26×10^{-6}		
Total	3.49×10^{-4}	10			

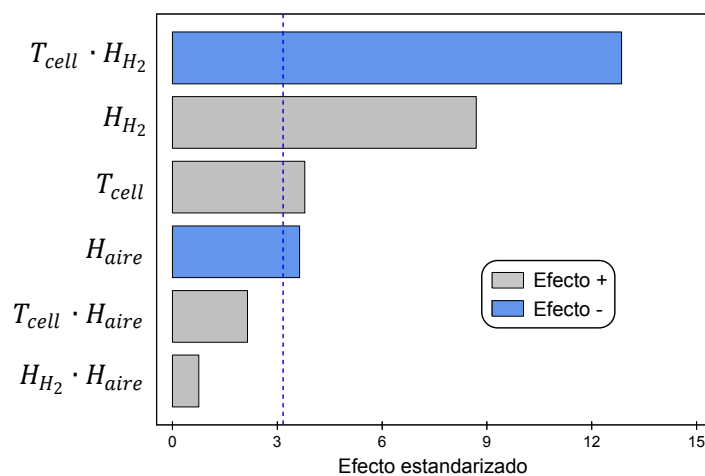


Figura A.66: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre τ_{dr}^0

Tabla A.50: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

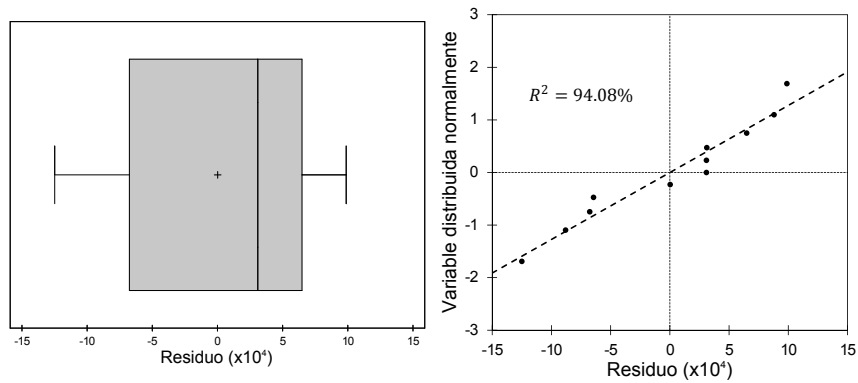
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	3.04×10^{-4}
Desviación estándar	1.20×10^{-3}
Sesgo estandarizado	0.01
Curtosis estandarizada	-0.77

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9664
p-valor	0.8450

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1218
D^-	0.1320
Estadístico D	0.1320
p-valor	0.9949



(a) Diagrama de caja y bigotes

(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.67: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

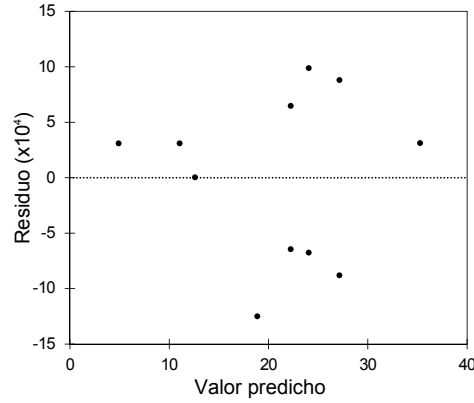


Figura A.68: Gráfico de residuos versus valores predichos

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: los 3 factores principales, y la interacción $T_{cell} \cdot H_{H_2}$, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente τ_{dr}^0 . Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 4 términos: los 3 factores principales, y la interacción $T_{cell} \cdot H_{H_2}$. El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente τ_{dr}^0 corresponde con el modelo siguiente:

$$\tau_{dr}^0 = \tau_{dr_{cte}}^0 + \tau_{dr_{T_{cell}}}^0 \cdot T_{cell} + \tau_{dr_{H_{H_2}}}^0 \cdot H_{H_2} + \tau_{dr_{H_{aire}}}^0 \cdot H_{aire} + \tau_{dr_{T_{cell} \cdot H_{H_2}}}^0 \cdot T_{cell} \cdot H_{H_2} \quad (A.12)$$

Donde $\tau_{dr_{cte}}^0$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\tau_{dr_{T_{cell}}}^0$, $\tau_{dr_{H_{H_2}}}^0$ y $\tau_{dr_{H_{aire}}}^0$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} . Y finalmente, el coeficiente $\tau_{dr_{T_{cell} \cdot H_{H_2}}}^0$ denota al coeficiente de regresión asociado a la interacción $T_{cell} \cdot H_{H_2}$. La tabla A.51 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión. Dichos valores se obtuvieron mediante la aplicación de una técnica de regresión a los resultados de τ_{dr}^0 . Como se puede observar en la tabla anteriormente citada, el modelo ajustado tiene un coeficiente de determinación del 97.15 %, lo que implica que el modelo ajustado es capaz de explicar el 97.15 % de la variabilidad observada en la variable dependiente τ_{dr}^0 . Según el criterio introducido en el apartado A.4.2, se puede deducir que el modelo de regresión construido en el presente apartado es aceptable de un punto de vista del porcentaje de variabilidad de la variable dependiente que es capaz de explicar.

Tabla A.51: Coeficientes del modelo de regresión de τ_{dr}^0

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\tau_{dr_{cte}}^0$	ms	13.30	± 0.24
$\tau_{dr_{T_{cell}}}^0$	$\text{ms} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	0.412	± 0.054
$\tau_{dr_{H_2}}^0$	$\text{ms} \cdot \text{g}_{H_2} \cdot \text{g}_{H_2O}^{-1}$	10.9	± 1.3
$\tau_{dr_{H_{aire}}}^0$	$\text{ms} \cdot \text{g}_{aire} \cdot \text{g}_{H_2O}^{-1}$	-190	± 88
$\tau_{dr_{T_{cell} \cdot H_2}}^0$	$\text{ms} \cdot \text{g}_{H_2} \cdot \text{g}_{H_2O}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	-0.336	± 0.030
R^2	%	97.15	

La figura A.69 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo en función de los valores experimentales. En este caso, se observa como los puntos se encuentran prácticamente sobre la diagonal. Se deduce que el modelo construido es capaz de modelar convenientemente los datos experimentales. Esta observación es consistente con el valor del coeficiente de determinación del modelo.

Una vez comprobado que el modelo es capaz de explicar gran parte de la variabilidad experimental de la variable dependiente, el siguiente paso es comprobar que el modelo construido es significativo. Para ello se considera el contraste de hipótesis presentado en el apartado 10.5.4. Dicho test puede realizarse mediante el test ANOVA para el contraste de regresión, cuya tabla de resultados viene dada por la tabla A.52. Puesto que el p-valor asociado al presente test es menor a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %), se puede deducir que hay suficientes evidencias estadísticas para desestimar la hipótesis nula, con dicho grado de confianza. Esto implica, que hay suficientes evidencias estadísticas para considerar que el modelo construido es significativo.

Antes de aceptar el modelo hay que verificar que las hipótesis en las que se basa el método de regresión (empleado para obtener el modelo) se cumplen. Siguiendo un razonamiento similar al presentado en el apartado A.4.2, se comprobó que en este caso se cumplen las hipótesis en las que se basa el método de regresión, y en consecuencia, que se puede considerar que el modelo está validado.

En resumen, se ha demostrado que el modelo de regresión construido para τ_{dr}^0 en el presente apartado es válido (se cumplen las hipótesis en las que se basa el análisis de regresión), de calidad aceptable (consigue representar una proporción suficiente de la variabilidad de la variable dependiente) y significativo (la explicación que proporciona el modelo de los datos es significativa). La figura A.70 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de τ_{dr}^0 .

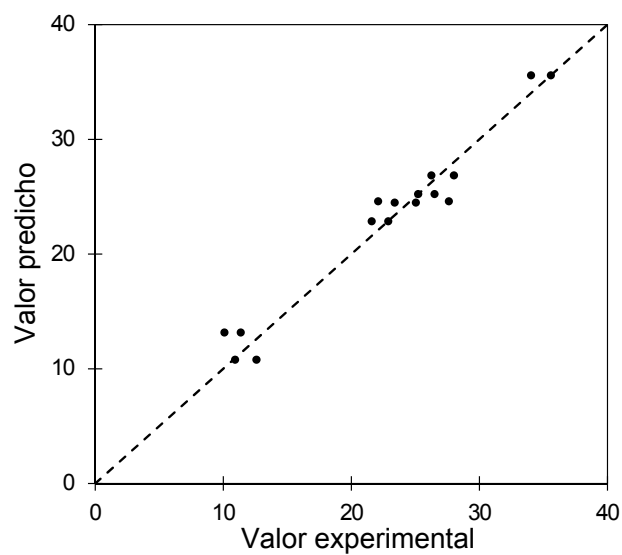
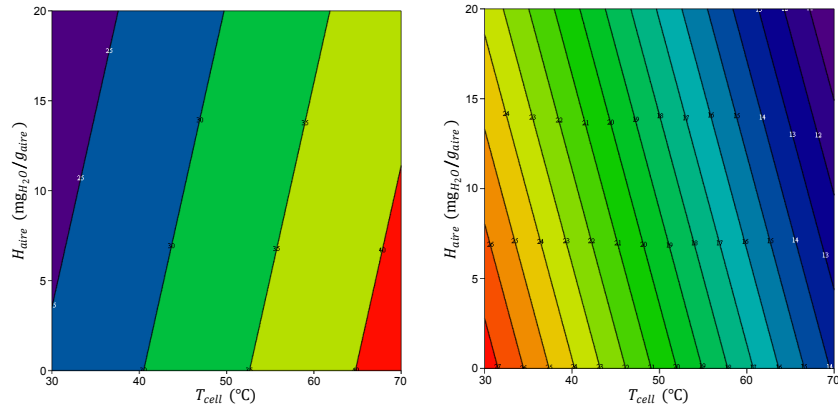


Figura A.69: Gráfico de valores predichos versus valores observados

Tabla A.52: Tabla ANOVA del contraste de regresión

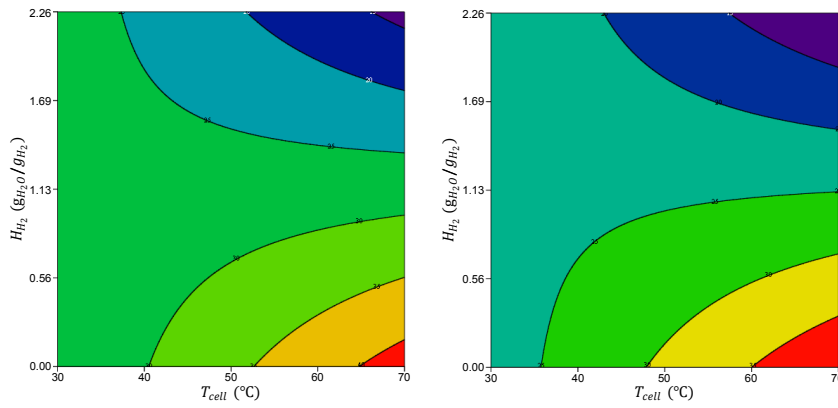
Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Modelo	3.37×10^{-4}	4	8.43×10^{-5}	42.94	0.0005
Residual	1.18×10^{-5}	6	1.96×10^{-6}		
Total	3.49×10^{-4}	10			



(a1) $H_{H_2} = 0.000 \text{ g}_{H_2O} \cdot \text{g}_{H_2}^{-1}$

(a2) $H_{H_2} = 2.247 \text{ g}_{H_2O} \cdot \text{g}_{H_2}^{-1}$

(a) Plano $T_{cell} - H_{aire}$



(b1) $H_{aire} = 0.00 \text{ mg}_{H_2O} \cdot \text{g}_{H_2}^{-1}$

(b2) $H_{aire} = 16.00 \text{ mg}_{H_2O} \cdot \text{g}_{H_2}^{-1}$

(b) Plano $T_{cell} - H_{H_2}$

Figura A.70: Gráfico de contornos del modelo de regresión de τ_{dr}^0 , expresado en ms

A.4.13 Parámetro τ_{dr}^{∞}

La tabla A.53 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable output τ_{dr}^{∞} , y la figura A.71 muestra el gráfico de Pareto asociado a dicho análisis ANOVA. En la tabla A.53, se observa que el efecto principal asociado a los factores T_{cell} y H_{H_2} , y las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un p-valor menor o igual a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %). Se deduce que los 2 factores principales y las 2 interacciones mencionadas tienen un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre el parámetro τ_{dr}^{∞} . En la figura A.71, se puede observar como los 2 efectos principales, y las 2 interacciones identificadas en la tabla ANOVA, superan el límite de significancia. Por lo tanto, se obtienen las mismas conclusiones del gráfico de Pareto que las que se obtuvieron de la tabla ANOVA.

Además, del gráfico de Pareto se deduce que los 3 factores tienen un efecto positivo sobre la variable dependiente: un aumento de los factores se traduce en un aumento de τ_{dr}^{∞} . Por el contrario, las dos interacciones que tienen un efecto significativo sobre τ_{dr}^{∞} , $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un efecto negativo sobre la variable dependiente. No se debe olvidar que el efecto neto de cada uno de los factores sobre τ_{dr}^{∞} viene determinado por la combinación del efecto principal correspondiente y de las interacciones en las que aparece el factor en cuestión.

Finalmente, como se expuso en el apartado A.4.2, el gráfico de Pareto permite ordenar los factores en función de la magnitud de su efecto sobre la variable dependiente. En este caso, el factor con el mayor efecto sobre τ_{dr}^{∞} es el factor H_{H_2} , seguido del factor T_{cell} . Y por último, el factor con el efecto de menor magnitud sobre la variable dependiente es el factor H_{aire} , que aparece en la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$.

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.12, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.54 y la figura A.72 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.73 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre τ_{dr}^{∞} .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: los factores principales T_{cell} y H_{H_2} , y las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente τ_{dr}^{∞} . Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 4 términos: los factores principales T_{cell} y H_{H_2} , y las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$. Como se explicó en el apartado 10.5.4, es recomendable incluir en un modelo de regresión todos los factores que aparecen en las interacciones significativas, aún cuando los efectos principales de dichos factores no son significativos. Por este motivo, se decidió incluir también el factor H_{aire} en el modelo de regresión; puesto que a pesar de tener un efecto principal no significativo, está presente en una de las interacciones sig-

Tabla A.53: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre τ_{dr}^{∞}

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	1.87×10^{-5}	1	1.87×10^{-5}	112.03	0.0005
H_{H_2}	2.90×10^{-5}	1	2.90×10^{-5}	173.69	0.0002
H_{aire}	9.71×10^{-7}	1	9.71×10^{-7}	5.81	0.0734
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	5.68×10^{-5}	1	5.68×10^{-5}	340.32	0.0001
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	7.85×10^{-6}	1	7.85×10^{-6}	46.99	0.0024
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	3.31×10^{-7}	1	3.31×10^{-7}	1.98	0.2322
Residual	1.34×10^{-6}	8	1.70×10^{-7}		
Total	1.15×10^{-4}	14			

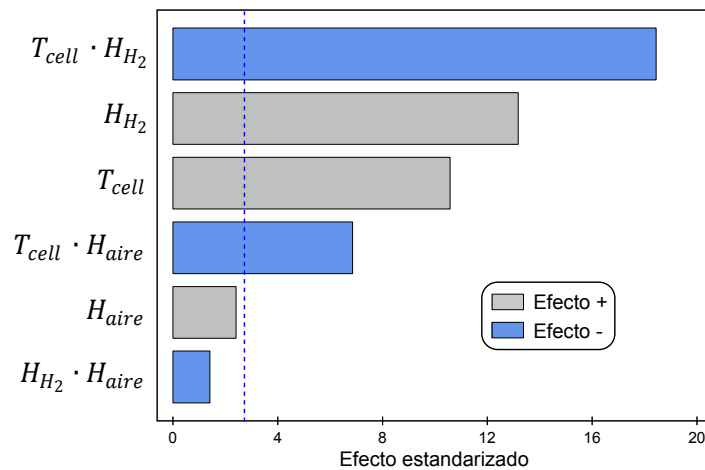


Figura A.71: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre τ_{dr}^{∞}

Tabla A.54: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

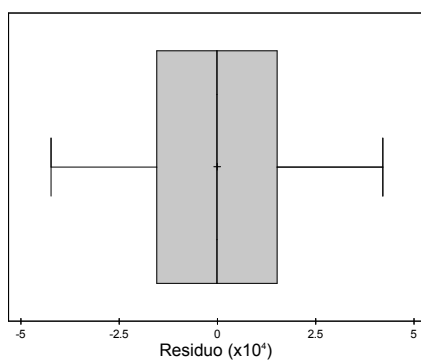
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	-5.37×10^{-7}
Desviación estándar	3.16×10^{-4}
Sesgo estandarizado	0.15
Curtosis estandarizada	0.21

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

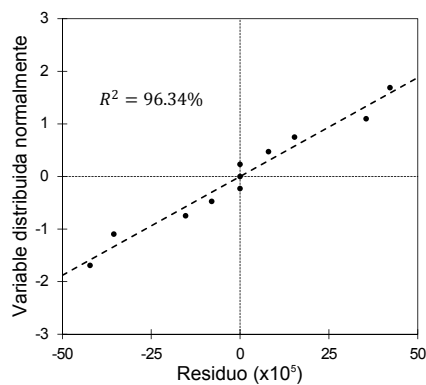
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9818
p-valor	0.9701

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1128
D^-	0.1364
Estadístico D	0.1364
p-valor	0.9867



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.72: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

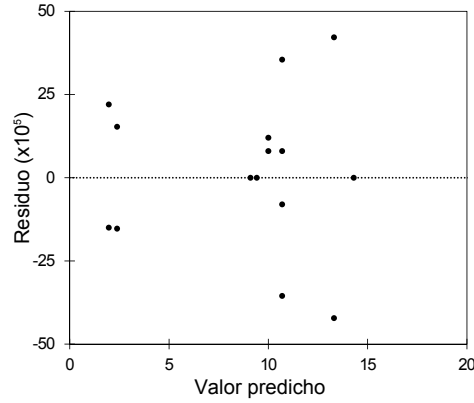


Figura A.73: Gráfico de residuos versus valores predichos

nificativas. El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente τ_{dr}^∞ corresponde con el modelo siguiente:

$$\begin{aligned} \tau_{dr}^\infty = & \tau_{dr_{cte}}^\infty + \tau_{dr_{T_{cell}}}^\infty \cdot T_{cell} + \tau_{dr_{H_{H_2}}}^\infty \cdot H_{H_2} + \tau_{dr_{H_{aire}}}^\infty \cdot H_{aire} \\ & + \tau_{dr_{T_{cell} \cdot H_{H_2}}}^\infty \cdot T_{cell} \cdot H_{H_2} + \tau_{dr_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^\infty \cdot T_{cell} \cdot H_{aire} \end{aligned} \quad (A.13)$$

Donde $\tau_{dr_{cte}}^\infty$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\tau_{dr_{T_{cell}}}^\infty$, $\tau_{dr_{H_{H_2}}}^\infty$ y $\tau_{dr_{H_{aire}}}^\infty$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} . Y finalmente, los coeficientes $\tau_{dr_{T_{cell} \cdot H_{H_2}}}^\infty$ y $\tau_{dr_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^\infty$ son los coeficientes de regresión asociados a las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$. La tabla A.55 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión. Dichos valores se obtuvieron mediante la aplicación de una técnica de regresión a los resultados de τ_{dr}^∞ . Como se puede observar en la tabla anteriormente citada, el modelo ajustado tiene un coeficiente de determinación del 98.40 %, lo que implica que el modelo ajustado es capaz de explicar el 98.40 % de la variabilidad observada en la variable dependiente τ_{dr}^∞ . Según el criterio introducido en el apartado A.4.2, se puede deducir que el modelo de regresión construido en el presente apartado es aceptable de un punto de vista del porcentaje de variabilidad de la variable dependiente que es capaz de explicar.

La figura A.74 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo en función de los valores experimentales. En este caso, se observa como los puntos se encuentran prácticamente sobre la diagonal. Se deduce que el modelo construido es capaz de modelar convenientemente los datos experimentales. Esta observación es consistente con el valor del coeficiente de determinación del modelo.

Tabla A.55: Coeficientes del modelo de regresión de τ_{dr}^{∞}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\tau_{dr_{cte}}^{\infty}$	ms	4.58	± 0.10
$\tau_{dr_{r_{cell}}}^{\infty}$	$\text{ms} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	0.292	± 0.025
$\tau_{dr_{H_2}}^{\infty}$	$\text{ms} \cdot \text{g}_{H_2} \cdot \text{g}_{H_2O}^{-1}$	4.87	± 0.37
$\tau_{dr_{H_{aire}}}^{\infty}$	$\text{ms} \cdot \text{g}_{aire} \cdot \text{g}_{H_2O}^{-1}$	108.1	± 5.8
$\tau_{dr_{r_{cell} \cdot H_2}}^{\infty}$	$\text{ms} \cdot \text{g}_{H_2} \cdot \text{g}_{H_2O}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	-0.1562	± 0.0082
$\tau_{dr_{r_{cell} \cdot H_{aire}}}^{\infty}$	$\text{ms} \cdot \text{g}_{aire} \cdot \text{g}_{H_2O}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	-9.6	± 1.3
R^2	%	98.40	

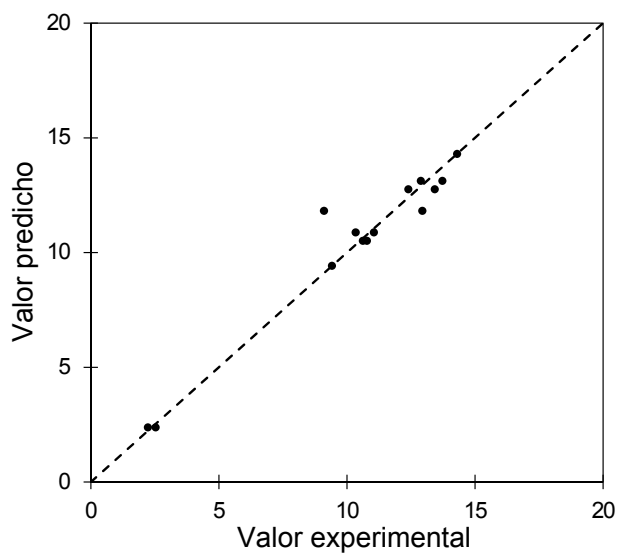


Figura A.74: Gráfico de valores predichos versus valores observados

Tabla A.56: Tabla ANOVA del contraste de regresión

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Modelo	1.14×10^{-4}	5	2.28×10^{-5}	163.80	0.0000
Residual	1.25×10^{-6}	13	1.39×10^{-7}		
Total	1.15×10^{-4}	14			

Una vez comprobado que el modelo es capaz de explicar gran parte de la variabilidad experimental de la variable dependiente, el siguiente paso es comprobar que el modelo construido es significativo. Para ello se considera el contraste de hipótesis presentado en el apartado 10.5.4. Dicho test puede realizarse mediante el test ANOVA para el contraste de regresión, cuya tabla de resultados viene dada por la tabla A.56. Puesto que el p-valor asociado al presente test es menor a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %), se puede deducir que hay suficientes evidencias estadísticas para desestimar la hipótesis nula, con dicho grado de confianza. Esto implica, que hay suficientes evidencias estadísticas para considerar que el modelo construido es significativo.

Antes de aceptar el modelo hay que verificar que las hipótesis en las que se basa el método de regresión (empleado para obtener el modelo) se cumplen. Siguiendo un razonamiento similar al presentado en el apartado A.4.2, se comprobó que en este caso se cumplen las hipótesis en las que se basa el método de regresión, y en consecuencia, que se puede considerar que el modelo está validado.

En resumen, se ha demostrado que el modelo de regresión construido para τ_{dr}^{∞} en el presente apartado es válido (se cumplen las hipótesis en las que se basa el análisis de regresión), de calidad aceptable (consigue representar una proporción suficiente de la variabilidad de la variable dependiente) y significativo (la explicación que proporciona el modelo de los datos es significativa). La figura A.75 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de τ_{dr}^{∞} .

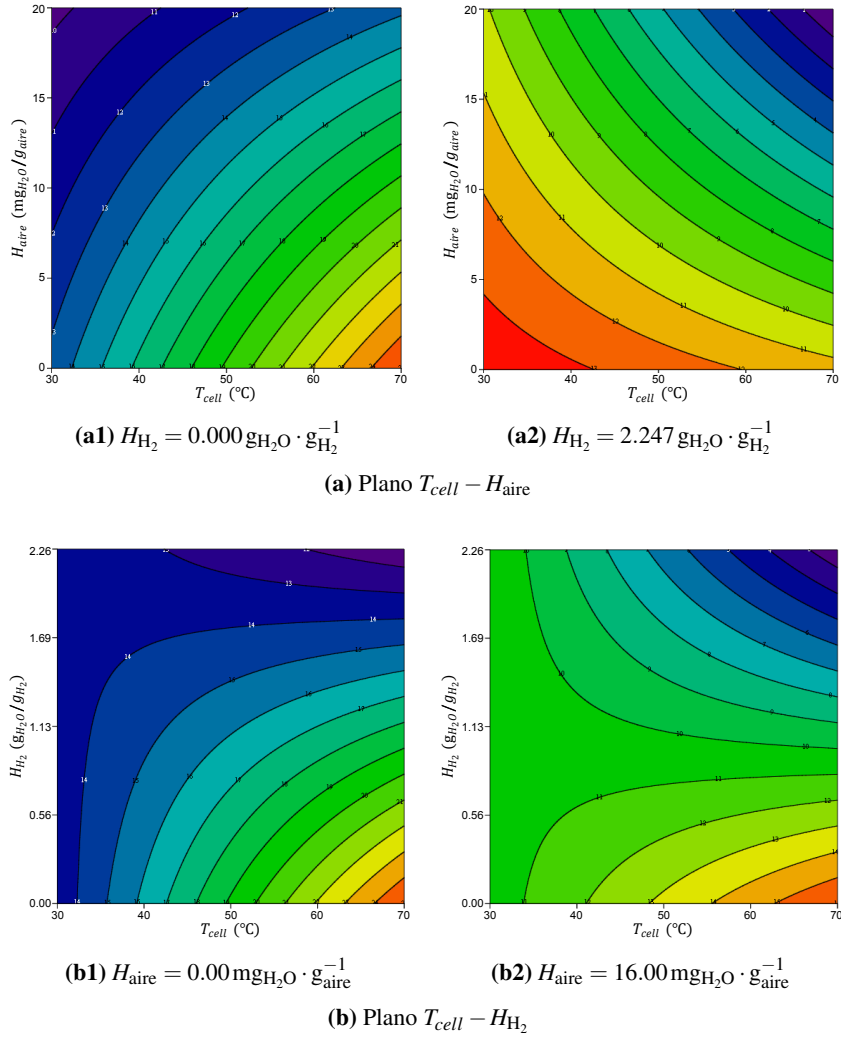


Figura A.75: Gráfico de contornos del modelo de regresión de τ_{dr}^{∞} , expresado en ms

A.4.14 Parámetro $\kappa_{\tau_{dr}}$

La tabla A.57 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable respuesta $\kappa_{\tau_{dr}}$, y la figura A.76 muestra el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. En la tabla A.57, se observa que ninguno de los efectos principales ni sus interacciones tienen un p-valor menor al 0.05 (asociado a un nivel de confianza del 95.0 %). Esto indica que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones entre ellos tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente $\kappa_{\tau_{dr}}$. Esto es consistente con las conclusiones que se extraen del gráfico de Pareto, en el que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones superan el límite de significancia del 95.0 %.

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.13, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.58 y la figura A.77 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.78 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre $\kappa_{\tau_{dr}}$.

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la variable dependiente $\kappa_{\tau_{dr}}$, al menos en el rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro $\kappa_{\tau_{dr}}$, se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$\kappa_{\tau_{dr}} = \kappa_{\tau_{drcte}} \quad (A.14)$$

En la expresión anterior, $\kappa_{\tau_{drcte}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\kappa_{\tau_{dr}} = (1.37 \pm 0.10) \text{ A}^{-1} (95.0 \%)$$

Tabla A.57: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre $\kappa_{\tau_{dr}}$

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	8.44×10^{-3}	1	8.44×10^{-3}	0.45	0.5409
H_{H_2}	1.35×10^{-2}	1	1.35×10^{-2}	0.71	0.4455
H_{aire}	3.67×10^{-5}	1	3.67×10^{-5}	0.00	0.9670
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	1.13×10^{-2}	1	1.13×10^{-2}	0.60	0.4832
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	1.72×10^{-2}	1	1.72×10^{-2}	0.91	0.3949
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	2.96×10^{-2}	1	2.96×10^{-2}	1.56	0.2795
Residual	1.51×10^{-1}	8	1.89×10^{-2}		
Total	2.31×10^{-1}	14			

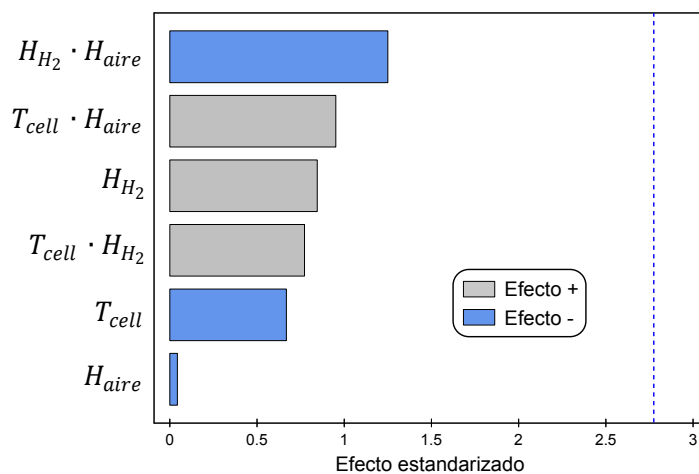


Figura A.76: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre $\kappa_{\tau_{dr}}$

Tabla A.58: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

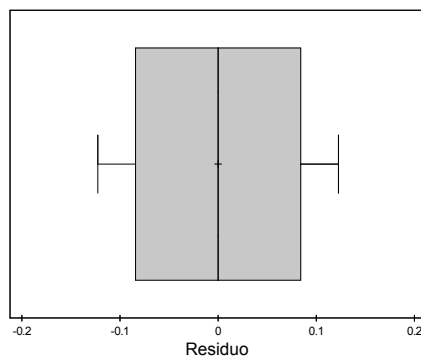
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	-1.22×10^{-5}
Desviación estándar	8.70×10^{-2}
Sesgo estandarizado	0.00
Curtosis estandarizada	-0.97

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

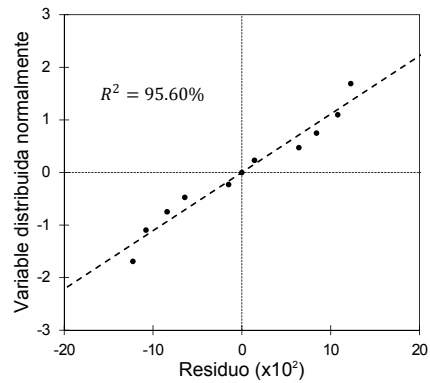
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9337
p-valor	0.4297

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1364
D^-	0.1364
Estadístico D	0.1364
p-valor	0.9867



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.77: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

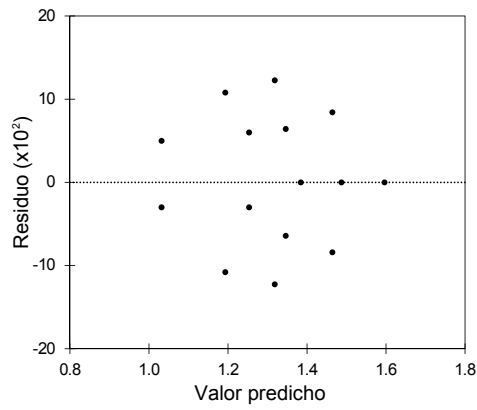


Figura A.78: Gráfico de residuos versus valores predichos

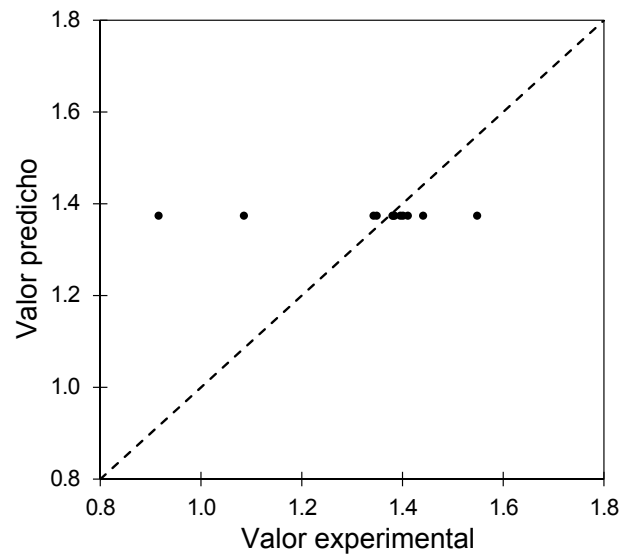


Figura A.79: Gráfico de valores predichos versus valores observados

La figura A.79 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo ajustado, frente a los valores de κ_{dr} obtenidos experimentalmente. Al tratarse de un modelo constante, los puntos de la gráfica anterior forman una recta horizontal. En dicha figura se puede observar como los puntos se agrupan en las cercanías de la diagonal del primer cuadrante. Se deduce que los valores experimentales de κ_{dr} , obtenidos en los diferentes experimentos, son bastante similares entre sí; y en consecuencia, son bastante similares al modelo constante ajustado.

A.4.15 Parámetro α_{dr}

La tabla A.59 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable respuesta α_{dr} , y la figura A.80 muestra el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. En la tabla A.59, se observa que ninguno de los efectos principales ni sus interacciones tienen un p-valor menor al 0.05 (asociado a un nivel de confianza del 95.0 %). Esto indica que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones entre ellos tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente α_{dr} . Esto es consistente con las conclusiones que se extraen del gráfico de Pareto, en el que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones superan el límite de significancia del 95.0 %.

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.14, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.60 y la figura A.81 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.82 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre α_{dr} .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la variable dependiente α_{dr} , al menos en el rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro α_{dr} , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$\alpha_{dr} = \alpha_{dr_{cte}} \quad (A.15)$$

Tabla A.59: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre α_{dr}

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	4.33×10^{-4}	1	4.33×10^{-4}	2.86	0.1419
H_{H_2}	5.56×10^{-5}	1	5.56×10^{-5}	0.37	0.5669
H_{aire}	2.69×10^{-4}	1	2.69×10^{-4}	1.78	0.2309
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	5.39×10^{-4}	1	5.39×10^{-4}	3.56	0.1083
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	8.85×10^{-4}	1	8.85×10^{-4}	5.84	0.0522
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	2.80×10^{-5}	1	2.80×10^{-5}	0.18	0.6824
Residual	1.67×10^{-3}	11	1.52×10^{-4}		
Total	3.88×10^{-3}	17			

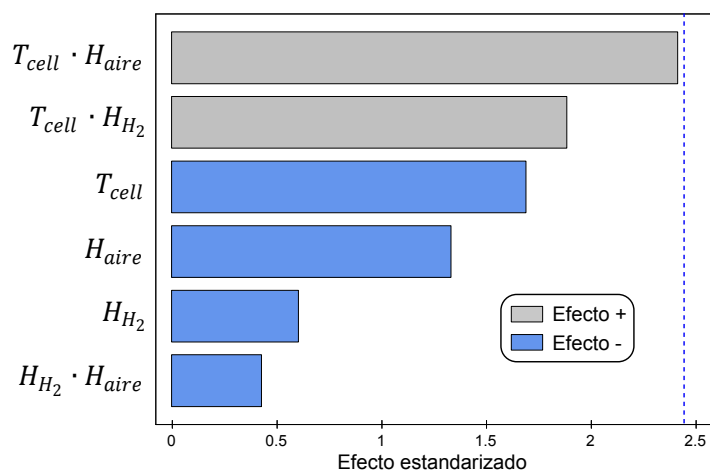


Figura A.80: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre α_{dr}

Tabla A.60: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	-2.45×10^{-3}
Desviación estándar	3.77×10^{-3}
Sesgo estandarizado	0.00
Curtosis estandarizada	-0.64

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9596
p-valor	0.7233

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1220
D^-	0.1220
Estadístico D	0.1220
p-valor	0.9940

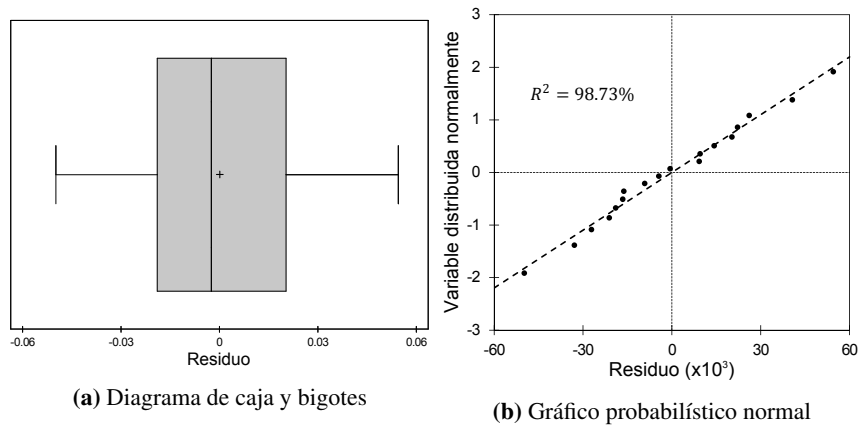


Figura A.81: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

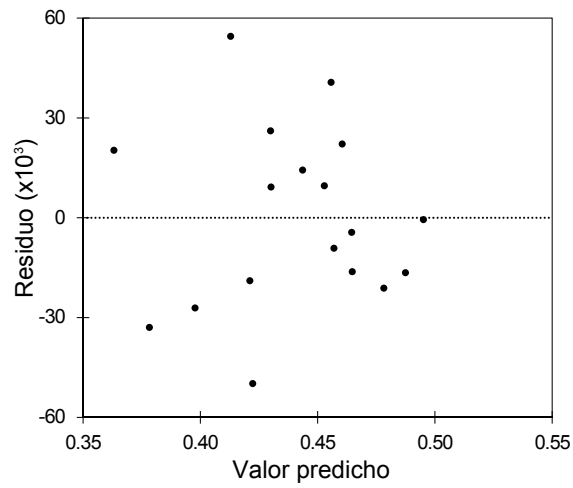


Figura A.82: Gráfico de residuos versus valores predichos

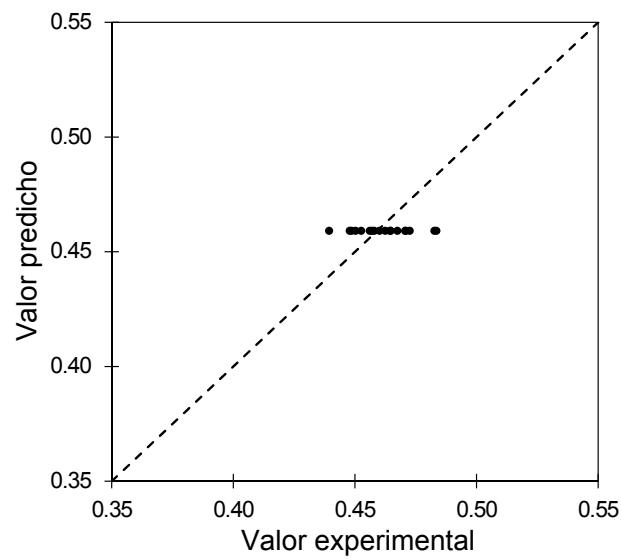


Figura A.83: Gráfico de valores predichos versus valores observados

En la expresión anterior, $\alpha_{dr_{cte}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\alpha_{dr} = 0.4591 \pm 0.0080 (95.0 \%)$$

La figura A.83 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo ajustado, frente a los valores de α_{dr} obtenidos experimentalmente. Al tratarse de un modelo constante, los puntos de la gráfica anterior forman una recta horizontal. En dicha figura se puede observar como los puntos se agrupan en las cercanías de la diagonal del primer cuadrante. Se deduce que los valores experimentales de α_{dr} , obtenidos en los diferentes experimentos, son bastante similares entre sí; y en consecuencia, son bastante similares al modelo constante ajustado.

A.4.16 Parámetro δ_{dl}^0

La tabla A.61 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable output δ_{dl}^0 , y la figura A.84 muestra el gráfico de Pareto asociado a dicho análisis ANOVA. En la tabla A.61, se observa que el efecto principal asociado al factor H_{aire} , y la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un p-valor menor o igual a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %). Se deduce que el factor principal y la interacción mencionados, tienen un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre el parámetro δ_{dl}^0 . En la figura A.84, se puede observar como el efecto principal y la interacción identificados en la tabla ANOVA, superan el límite de significancia. Se obtienen, por lo tanto, las mismas conclusiones del gráfico de Pareto que las que se obtuvieron de la tabla ANOVA.

Además, del gráfico de Pareto se deduce que los 3 factores tienen un efecto negativo sobre la variable dependiente δ_{dl}^0 . Por su parte, la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$ tiene un efecto positivo sobre la variable dependiente. Nótese que el efecto neto de cada uno de los factores sobre δ_{dl}^0 corresponde con la combinación del efecto principal correspondiente y el efecto de la interacción.

Finalmente, como se expuso en el apartado A.4.2, el gráfico de Pareto permite ordenar los factores en función de la magnitud de su efecto sobre la variable dependiente. En este caso, el factor con el mayor efecto sobre δ_{dl}^0 es el factor H_{aire} , seguido del factor T_{cell} .

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.15, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.62 y la figura A.85 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.86 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre δ_{dl}^0 .

Tabla A.61: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre δ_{dl}^0

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	7.04	1	7.04	6.19	0.0552
H_{H_2}	1.57	1	1.57	1.38	0.2931
H_{aire}	9.34×10^1	1	9.34×10^1	82.15	0.0003
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	1.07×10^{-1}	1	1.07×10^{-1}	0.09	0.7713
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	2.15×10^2	1	2.15×10^2	189.17	0.0000
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	6.44×10^{-1}	1	6.44×10^{-1}	0.57	0.4857
Residual	1.02×10^1	9	1.14		
Total	3.28×10^2	15			

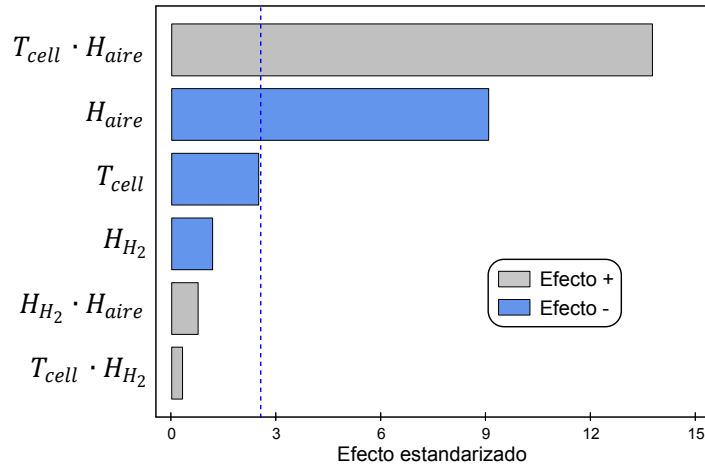


Figura A.84: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre δ_{dl}^0

Tabla A.62: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

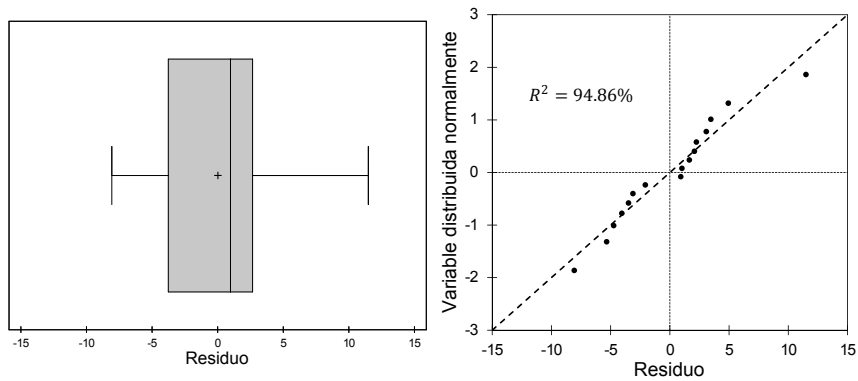
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	9.85×10^{-1}
Desviación estándar	1.28
Sesgo estandarizado	0.76
Curtosis estandarizada	-0.62

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9359
p-valor	0.4175

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1755
D^-	0.1017
Estadístico D	0.1755
p-valor	0.8534



(a) Diagrama de caja y bigotes

(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.85: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

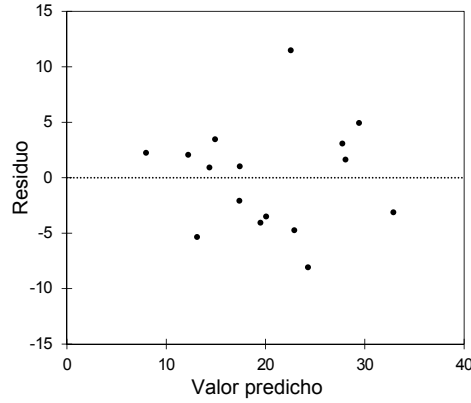


Figura A.86: Gráfico de residuos versus valores predichos

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: el factor H_{aire} , y la interacción $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente δ_{dl}^0 . Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 2 términos: el factor principal H_{aire} , y la interacción $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$. Como se explicó en el apartado 10.5.4, es recomendable incluir en un modelo de regresión todos los factores que aparecen en las interacciones significativas, aún cuando los efectos principales de dichos factores no son significativos. Por este motivo, se decidió incluir también el factor T_{cell} en el modelo de regresión; puesto que a pesar de tener un efecto principal no significativo, está presente en la interacción significativa. El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente δ_{dl}^0 corresponde con el modelo siguiente:

$$\delta_{dl}^0 = \delta_{dl_{\text{cte}}}^0 + \delta_{dl_{T_{\text{cell}}}}^0 \cdot T_{\text{cell}} + \delta_{dl_{H_{\text{aire}}}}^0 \cdot H_{\text{aire}} + \delta_{dl_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}}}^0 \cdot T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}} \quad (\text{A.16})$$

Donde $\delta_{dl_{\text{cte}}}^0$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\delta_{dl_{T_{\text{cell}}}}^0$ y $\delta_{dl_{H_{\text{aire}}}}^0$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} y H_{aire} . Finalmente, el coeficiente $\delta_{dl_{T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}}}^0$ es el coeficiente de regresión asociado a la interacción $T_{\text{cell}} \cdot H_{\text{aire}}$. La tabla A.63 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión. Dichos valores se obtuvieron mediante la aplicación de una técnica de regresión a los resultados de δ_{dl}^0 . Como se puede observar en la tabla anteriormente citada, el modelo ajustado tiene un coeficiente de determinación del 96.43 %, lo que implica que el modelo ajustado es capaz de explicar el 96.43 % de la variabilidad observada en la variable dependiente δ_{dl}^0 . Según el criterio introducido en el apartado A.4.2, se puede deducir que el modelo de regresión construido en el presente apartado es aceptable de un punto de vista del porcentaje de variabilidad de la variable dependiente que es capaz de explicar.

Tabla A.63: Coeficientes del modelo de regresión de δ_{dl}^0

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\delta_{dl_{cte}}^0$	Å	25.35	± 0.22
$\delta_{dl_{r_{cell}}}^0$	Å · °C ⁻¹	-0.318	± 0.045
$\delta_{dl_{H_{aire}}}^0$	Å · g _{aire} · g _{H₂O} ⁻¹	-1209	± 18
$\delta_{dl_{r_{cell} \cdot H_{aire}}}^0$	Å · g _{aire} · g _{H₂O} ⁻¹ · °C ⁻¹	41.61	± 0.38
R^2	%	96.43	

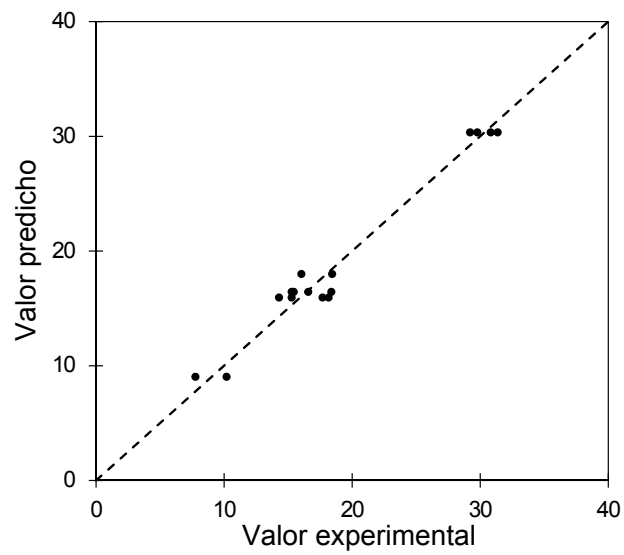
**Figura A.87:** Gráfico de valores predichos versus valores observados

Tabla A.64: Tabla ANOVA del contraste de regresión

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Modelo	3.17×10^2	3	1.04×10^2	79.81	0.0000
Residual	1.57×10^1	12	1.30		
Total	3.28×10^2	15			

La figura A.87 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo en función de los valores experimentales. En este caso, se observa como los puntos se encuentran prácticamente sobre la diagonal. Se deduce que el modelo construido es capaz de modelar convenientemente los datos experimentales. Esta observación es consistente con el valor del coeficiente de determinación del modelo.

Una vez comprobado que el modelo es capaz de explicar gran parte de la variabilidad experimental de la variable dependiente, el siguiente paso es comprobar que el modelo construido es significativo. Para ello se considera el contraste de hipótesis presentado en el apartado 10.5.4. Dicho test puede realizarse mediante el test ANOVA para el contraste de regresión, cuya tabla de resultados viene dada por la tabla A.64. Puesto que el p-valor asociado al presente test es menor a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %), se puede deducir que hay suficientes evidencias estadísticas para desestimar la hipótesis nula, con dicho grado de confianza. Esto implica, que hay suficientes evidencias estadísticas para considerar que el modelo construido es significativo.

Antes de aceptar el modelo hay que verificar que las hipótesis en las que se basa el método de regresión (empleado para obtener el modelo) se cumplen. Siguiendo un razonamiento similar al presentado en el apartado A.4.2, se comprobó que en este caso se cumplen las hipótesis en las que se basa el método de regresión, y en consecuencia, que se puede considerar que el modelo está validado.

En resumen, se ha demostrado que el modelo de regresión construido para δ_{dl}^0 en el presente apartado es válido (se cumplen las hipótesis en las que se basa el análisis de regresión), de calidad aceptable (consigue representar una proporción suficiente de la variabilidad de la variable dependiente) y significativo (la explicación que proporciona el modelo de los datos es significativa). La figura A.88 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de δ_{dl}^0 .

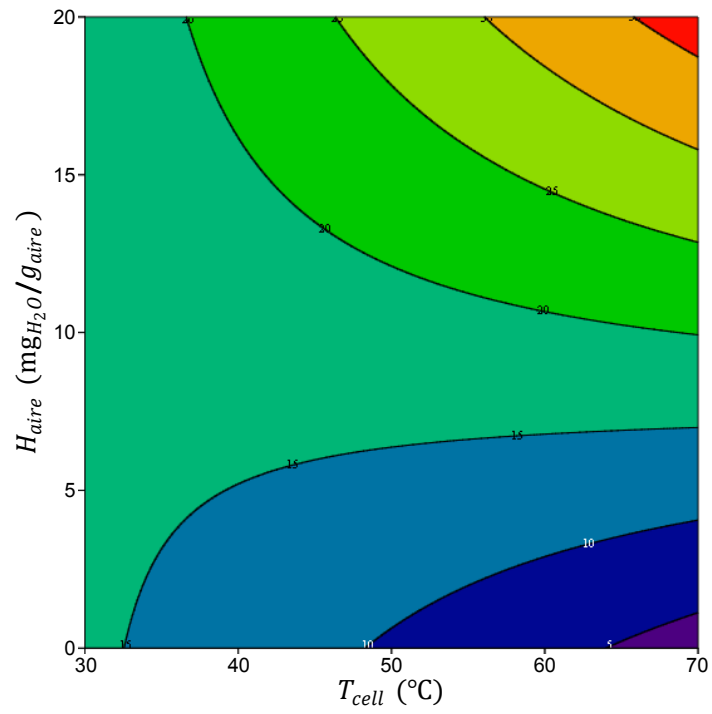


Figura A.88: Gráfico de contornos del modelo de regresión de δ_{dl}^0 , expresado en Å

A.4.17 Parámetro δ_{dl}^{∞}

La tabla A.65 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable output δ_{dl}^{∞} , y la figura A.89 muestra el gráfico de Pareto asociado a dicho análisis ANOVA. En la tabla A.65, se observa que los efectos principales asociados a los factores T_{cell} y H_{aire} , y la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un p-valor menor o igual a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %). Se deduce que los factores principales y la interacción mencionados, tienen un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre el parámetro δ_{dl}^{∞} . En la figura A.89, se puede observar como los efectos principales y la interacción identificados en la tabla ANOVA, superan el límite de significancia. Se obtienen, por lo tanto, las mismas conclusiones del gráfico de Pareto que las que se obtuvieron de la tabla ANOVA.

Además, del gráfico de Pareto se deduce que los 3 factores tienen un efecto negativo sobre la variable dependiente δ_{dl}^{∞} . Por su parte, la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$ tiene un efecto positivo sobre la variable dependiente. Nótese que el efecto neto de cada uno de los factores sobre δ_{dl}^{∞} corresponde con la combinación del efecto principal correspondiente y el efecto de la interacción.

Finalmente, como se expuso en el apartado A.4.2, el gráfico de Pareto permite ordenar los factores en función de la magnitud de su efecto sobre la variable dependiente. En este caso, el factor con el mayor efecto sobre δ_{dl}^{∞} es el factor H_{aire} , seguido del factor T_{cell} .

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.16, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.66 y la figura A.90 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.91 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre δ_{dl}^{∞} .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: los factores T_{cell} y H_{aire} , y la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente δ_{dl}^{∞} . Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 3 términos: los factores principales T_{cell} y H_{aire} , y la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$. El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente δ_{dl}^{∞} corresponde con el modelo siguiente:

$$\delta_{dl}^{\infty} = \delta_{dl_{cte}}^{\infty} + \delta_{dl_{T_{cell}}}^{\infty} \cdot T_{cell} + \delta_{dl_{H_{aire}}}^{\infty} \cdot H_{aire} + \delta_{dl_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^{\infty} \cdot T_{cell} \cdot H_{aire} \quad (A.17)$$

Donde $\delta_{dl_{cte}}^{\infty}$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\delta_{dl_{T_{cell}}}^{\infty}$ y $\delta_{dl_{H_{aire}}}^{\infty}$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} y H_{aire} . Finalmente, el coeficiente $\delta_{dl_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^{\infty}$ es el coeficiente de regre-

Tabla A.65: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre δ_{dl}^{∞}

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	1.04×10^1	1	1.04×10^1	11.45	0.0096
H_{H_2}	3.14	1	3.14	3.45	0.1003
H_{aire}	2.02×10^1	1	2.02×10^1	22.18	0.0015
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	3.29	1	3.29	3.62	0.0936
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	5.11×10^1	1	5.11×10^1	56.13	0.0001
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	6.17×10^{-1}	1	6.17×10^{-1}	0.68	0.4340
Residual	7.28	8	9.10×10^{-1}		
Total	9.60×10^1	14			

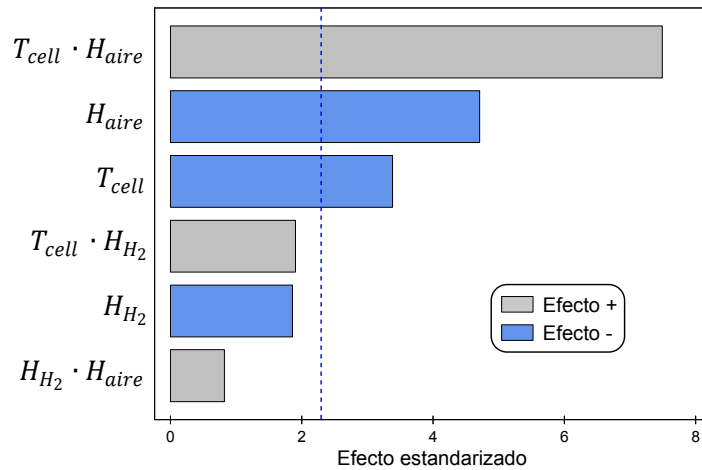


Figura A.89: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre δ_{dl}^{∞}

Tabla A.66: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

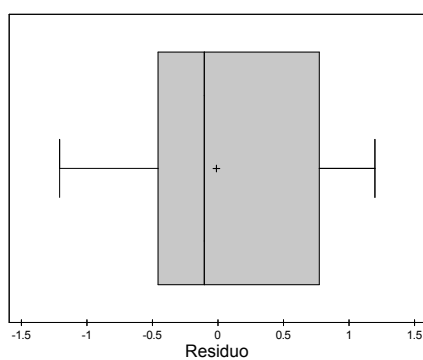
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	-9.09×10^{-2}
Desviación estándar	1.05
Sesgo estandarizado	0.99
Curtosis estandarizada	1.36

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

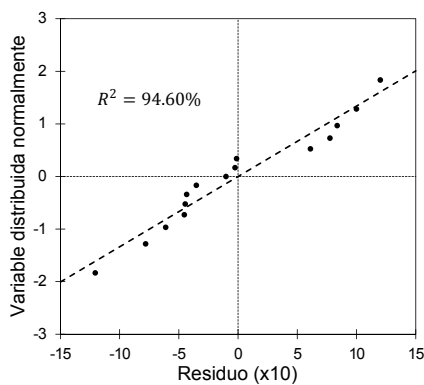
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9478
p-valor	0.4734

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1377
D^-	0.1137
Estadístico D	0.1377
p-valor	0.9385



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.90: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

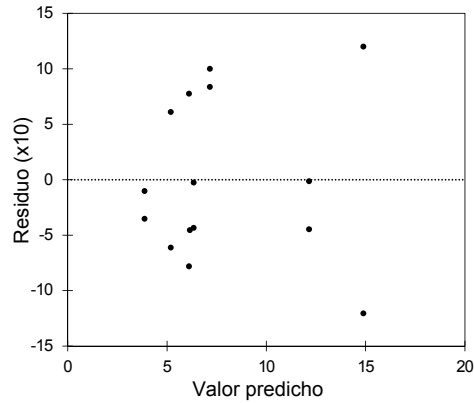


Figura A.91: Gráfico de residuos versus valores predichos

sión asociado a la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$. La tabla A.67 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión. Dichos valores se obtuvieron mediante la aplicación de una técnica de regresión a los resultados de δ_{dl}^{∞} . Como se puede observar en la tabla anteriormente citada, el modelo ajustado tiene un coeficiente de determinación del 92.40 %, lo que implica que el modelo ajustado es capaz de explicar el 92.40 % de la variabilidad observada en la variable dependiente δ_{dl}^{∞} . Según el criterio introducido en el apartado A.4.2, se puede deducir que el modelo de regresión construido en el presente apartado es aceptable de un punto de vista del porcentaje de variabilidad de la variable dependiente que es capaz de explicar.

La figura A.92 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo en función de los valores experimentales. En este caso, se observa como los puntos se encuentran prácticamente sobre la diagonal. Se deduce que el modelo construido es capaz de modelar convenientemente los datos experimentales. Esta observación es consistente con el valor del coeficiente de determinación del modelo.

Una vez comprobado que el modelo es capaz de explicar gran parte de la variabilidad experimental de la variable dependiente, el siguiente paso es comprobar que el modelo construido es significativo. Para ello se considera el contraste de hipótesis presentado en el apartado 10.5.4. Dicho test puede realizarse mediante el test ANOVA para el contraste de regresión, cuya tabla de resultados viene dada por la tabla A.68. Puesto que el p-valor asociado al presente test es menor a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %), se puede deducir que hay suficientes evidencias estadísticas para desestimar la hipótesis nula, con dicho grado de confianza. Esto implica, que hay suficientes evidencias estadísticas para considerar que el modelo construido es significativo.

Antes de aceptar el modelo hay que verificar que las hipótesis en las que se basa el método de regresión (empleado para obtener el modelo) se cumplen. Siguiendo un razonamiento similar al presentado en el apartado A.4.2, se comprobó que en este caso se cumplen las

Tabla A.67: Coeficientes del modelo de regresión de δ_{dl}^{∞}

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\delta_{dl_{cte}}^{\infty}$	Å	8.40	±0.18
$\delta_{dl_{T_{cell}}}^{\infty}$	Å · °C ⁻¹	-0.104	±0.035
$\delta_{dl_{H_{aire}}}^{\infty}$	Å · g _{aire} · g _{H₂O} ⁻¹	-479	±15
$\delta_{dl_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}^{\infty}$	Å · g _{aire} · g _{H₂O} ⁻¹ · °C ⁻¹	17.9	±2.7
R^2	%	92.40	

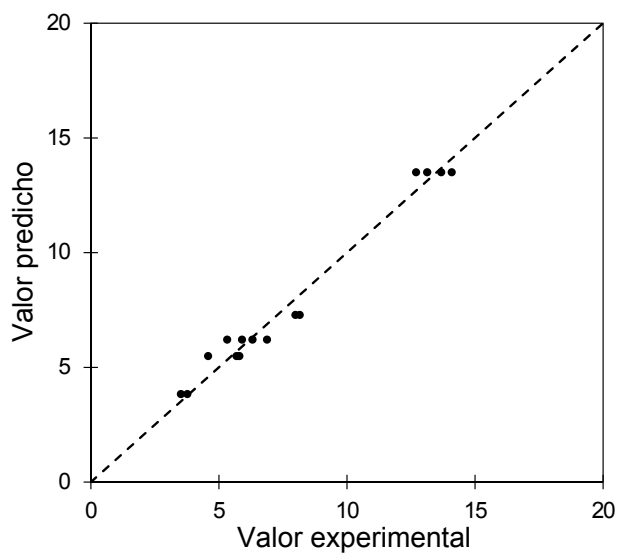


Figura A.92: Gráfico de valores predichos versus valores observados

Tabla A.68: Tabla ANOVA del contraste de regresión

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Modelo	8.88×10^1	3	2.96×10^1	44.89	0.0000
Residual	7.25	11	6.59×10^{-1}		
Total	9.60×10^1	14			

hipótesis en las que se basa el método de regresión, y en consecuencia, que se puede considerar que el modelo está validado.

En resumen, se ha demostrado que el modelo de regresión construido para δ_{dl}^{∞} en el presente apartado es válido (se cumplen las hipótesis en las que se basa el análisis de regresión), de calidad aceptable (consigue representar una proporción suficiente de la variabilidad de la variable dependiente) y significativo (la explicación que proporciona el modelo de los datos es significativa). La figura A.93 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de δ_{dl}^{∞} .

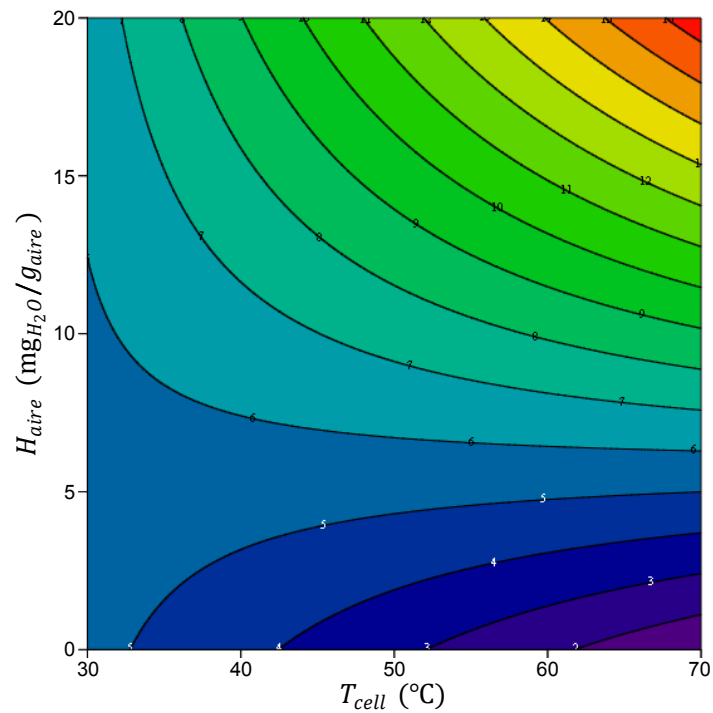


Figura A.93: Gráfico de contornos del modelo de regresión de δ_{dl}^{∞} , expresado en Å

A.4.18 Parámetro $\kappa_{\delta_{dl}}$

La tabla A.69 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable output $\kappa_{\delta_{dl}}$, y la figura A.94 muestra el gráfico de Pareto asociado a dicho análisis ANOVA. En la tabla A.69, se observa que el efecto principal asociado al factor T_{cell} , y las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un p-valor menor o igual a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %). Se deduce que el factor principal y las 2 interacciones mencionadas tienen un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre el parámetro $\kappa_{\delta_{dl}}$. En la figura A.94, se puede observar como el efecto principal, y las 2 interacciones identificadas en la tabla ANOVA, superan el límite de significancia. Por lo tanto, se obtienen las mismas conclusiones del gráfico de Pareto que las que se obtuvieron de la tabla ANOVA.

Además, del gráfico de Pareto se deduce que los factores T_{cell} y H_{H_2} tienen un efecto positivo sobre la variable dependiente: un aumento de dichos factores se traduce en un aumento de $\kappa_{\delta_{dl}}$. Por el contrario, el factor H_{aire} presenta un efecto negativo sobre $\kappa_{\delta_{dl}}$: un aumento de H_{aire} causa un descenso de $\kappa_{\delta_{dl}}$. Finalmente, las dos interacciones que tienen un efecto significativo sobre $\kappa_{\delta_{dl}}$, $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un efecto negativo sobre la variable dependiente. No se debe olvidar que el efecto neto de cada uno de los factores sobre $\kappa_{\delta_{dl}}$ viene determinado por la combinación del efecto principal correspondiente y de las interacciones en las que aparece el factor en cuestión.

Finalmente, como se expuso en el apartado A.4.2, el gráfico de Pareto permite ordenar los factores en función de la magnitud de su efecto sobre la variable dependiente. En este caso, el factor con el mayor efecto sobre $\kappa_{\delta_{dl}}$ es el factor T_{cell} ; seguido del factor H_{H_2} , que aparece en la interacción $T_{cell} \cdot H_{H_2}$. Y por último, el factor con el efecto de menor magnitud sobre la variable dependiente es el factor H_{aire} , que aparece en la interacción $T_{cell} \cdot H_{aire}$.

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.17, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.70 y la figura A.95 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.96 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre $\kappa_{\delta_{dl}}$.

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: el factor principal T_{cell} , y las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$, tienen un efecto significativo sobre la variable dependiente $\kappa_{\delta_{dl}}$. Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 3 términos: el factor principal T_{cell} , y las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$. Como se explicó en el apartado 10.5.4, es recomendable incluir en un modelo de regresión todos los factores que aparecen en las interacciones significativas, aún cuando los efectos principales de dichos factores no son significativos. Por este motivo, se decidió incluir también

Tabla A.69: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre $\kappa_{\delta_{it}}$

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	2.35×10^{-1}	1	2.35×10^{-1}	62.01	0.0014
H_{H_2}	1.41×10^{-2}	1	1.41×10^{-2}	3.73	0.1257
H_{aire}	3.73×10^{-3}	1	3.73×10^{-3}	0.98	0.3774
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	1.97×10^{-1}	1	1.97×10^{-1}	51.97	0.0020
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	8.10×10^{-2}	1	8.10×10^{-2}	21.39	0.0098
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	2.52×10^{-2}	1	2.52×10^{-2}	6.65	0.0614
Residual	1.65×10^{-2}	7	3.79×10^{-3}		
Total	5.82×10^{-1}	13			

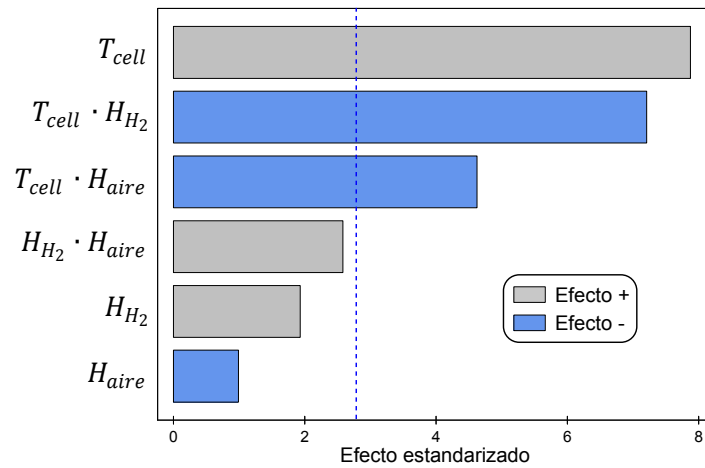


Figura A.94: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre $\kappa_{\delta_{it}}$

Tabla A.70: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

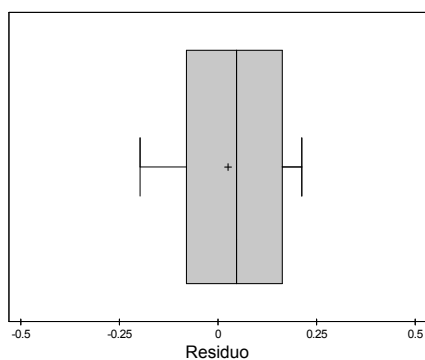
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	4.83×10^{-2}
Desviación estándar	6.35×10^{-2}
Sesgo estandarizado	-0.30
Curtosis estandarizada	-0.39

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

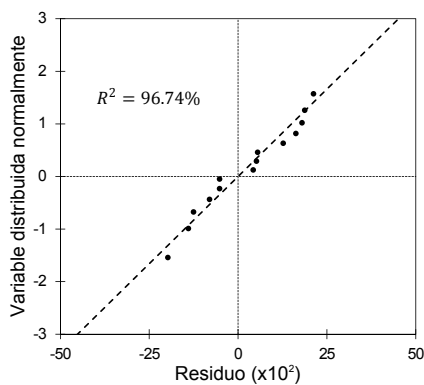
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9587
p-valor	0.7343

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1258
D^-	0.1709
Estadístico D	0.1709
p-valor	0.9048



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.95: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

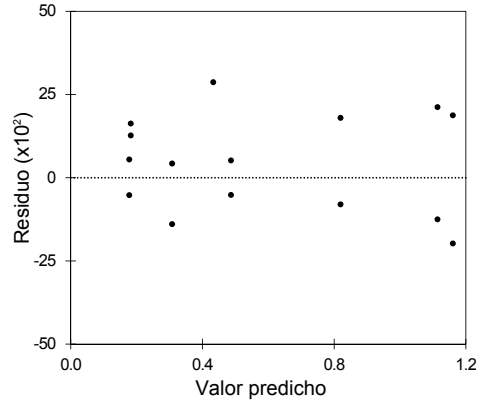


Figura A.96: Gráfico de residuos versus valores predichos

los factores H_{H_2} y H_{aire} en el modelo de regresión; puesto que a pesar de tener efectos principales no significativos, están presentes en interacciones significativas. El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente $\kappa_{\delta_{dl}}$ corresponde con el modelo siguiente:

$$\begin{aligned} \kappa_{\delta_{dl}} = & \kappa_{\delta_{dl_{cte}}} + \kappa_{\delta_{dl_{T_{cell}}}} \cdot T_{cell} + \kappa_{\delta_{dl_{H_{H_2}}}} \cdot H_{H_2} + \kappa_{\delta_{dl_{H_{aire}}}} \cdot H_{aire} \\ & + \kappa_{\delta_{dl_{T_{cell} \cdot H_{H_2}}}} \cdot T_{cell} \cdot H_{H_2} + \kappa_{\delta_{dl_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}} \cdot T_{cell} \cdot H_{aire} \end{aligned} \quad (A.18)$$

Donde $\kappa_{\delta_{dl_{cte}}}$ denota el término constante del modelo. Los coeficientes $\kappa_{\delta_{dl_{T_{cell}}}}$, $\kappa_{\delta_{dl_{H_{H_2}}}}$ y $\kappa_{\delta_{dl_{H_{aire}}}}$ corresponden respectivamente con los coeficientes de regresión asociados al efecto principal de los factores T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} . Y finalmente, los coeficientes $\kappa_{\delta_{dl_{T_{cell} \cdot H_{H_2}}}}$ y $\kappa_{\delta_{dl_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}}$ son los coeficientes de regresión asociados a las interacciones $T_{cell} \cdot H_{H_2}$ y $T_{cell} \cdot H_{aire}$. La tabla A.71 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión. Dichos valores se obtuvieron mediante la aplicación de una técnica de regresión a los resultados de $\kappa_{\delta_{dl}}$. Como se puede observar en la tabla anteriormente citada, el modelo ajustado tiene un coeficiente de determinación del 93.19 %, lo que implica que el modelo ajustado es capaz de explicar el 93.19 % de la variabilidad observada en la variable dependiente $\kappa_{\delta_{dl}}$. Según el criterio introducido en el apartado A.4.2, se puede deducir que el modelo de regresión construido en el presente apartado es aceptable de un punto de vista del porcentaje de variabilidad de la variable dependiente que es capaz de explicar.

La figura A.97 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo en función de los valores experimentales. En este caso, se observa como los puntos se encuentran prácticamente sobre la diagonal. Se deduce que el modelo construido es capaz de modelar

convenientemente los datos experimentales. Esta observación es consistente con el valor del coeficiente de determinación del modelo.

Una vez comprobado que el modelo es capaz de explicar gran parte de la variabilidad experimental de la variable dependiente, el siguiente paso es comprobar que el modelo construido es significativo. Para ello se considera el contraste de hipótesis presentado en el apartado 10.5.4. Dicho test puede realizarse mediante el test ANOVA para el contraste de regresión, cuya tabla de resultados viene dada por la tabla A.72. Puesto que el p-valor asociado al presente test es menor a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %), se puede deducir que hay suficientes evidencias estadísticas para desestimar la hipótesis nula, con dicho grado de confianza. Esto implica, que hay suficientes evidencias estadísticas para considerar que el modelo construido es significativo.

Antes de aceptar el modelo hay que verificar que las hipótesis en las que se basa el método de regresión (empleado para obtener el modelo) se cumplen. Siguiendo un razonamiento similar al presentado en el apartado A.4.2, se comprobó que en este caso se cumplen las hipótesis en las que se basa el método de regresión, y en consecuencia, que se puede considerar que el modelo está validado.

En resumen, se ha demostrado que el modelo de regresión construido para $\kappa_{\delta_{dl}}$ en el presente apartado es válido (se cumplen las hipótesis en las que se basa el análisis de regresión), de calidad aceptable (consigue representar una proporción suficiente de la variabilidad de la variable dependiente) y significativo (la explicación que proporciona el modelo de los datos es significativa). La figura A.98 muestra el gráfico de contornos del modelo de regresión ajustado de $\kappa_{\delta_{dl}}$.

Tabla A.71: Coeficientes del modelo de regresión de $\kappa_{\delta_{dl}}$

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\kappa_{\delta_{dl_{cte}}}$	A^{-1}	-0.0735	± 0.0021
$\kappa_{\delta_{dl_{T_{cell}}}}$	$A^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$	0.0259	± 0.0050
$\kappa_{\delta_{dl_{H_{H_2}}}}$	$g_{H_2} \cdot A^{-1} \cdot g_{H_2O}^{-1}$	0.187	± 0.075
$\kappa_{\delta_{dl_{H_{aire}}}}$	$g_{aire} \cdot A^{-1} \cdot g_{H_2O}^{-1}$	0.194	± 0.056
$\kappa_{\delta_{dl_{T_{cell} \cdot H_{H_2}}}}$	$g_{H_2} \cdot A^{-1} \cdot g_{H_2O}^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$	-0.0076	± 0.0017
$\kappa_{\delta_{dl_{T_{cell} \cdot H_{aire}}}}$	$g_{aire} \cdot A^{-1} \cdot g_{H_2O}^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$	-0.699	± 0.026
R^2	%	93.19	

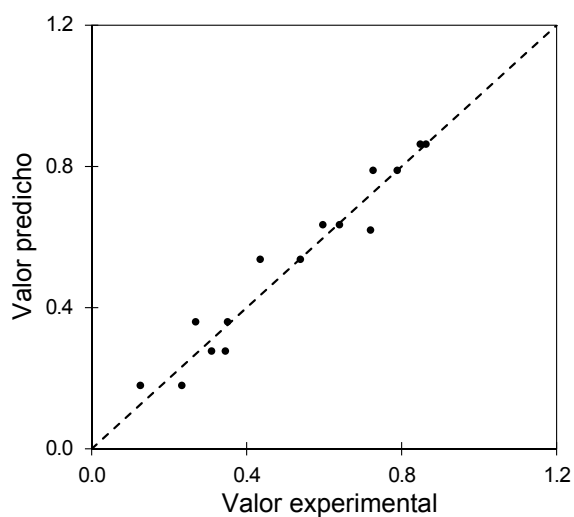


Figura A.97: Gráfico de valores predichos versus valores observados

Tabla A.72: Tabla ANOVA del contraste de regresión

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Modelo	5.21×10^{-1}	5	1.04×10^{-1}	13.67	0.0061
Residual	6.10×10^{-2}	8	7.63×10^{-3}		
Total	5.82×10^{-1}	13			

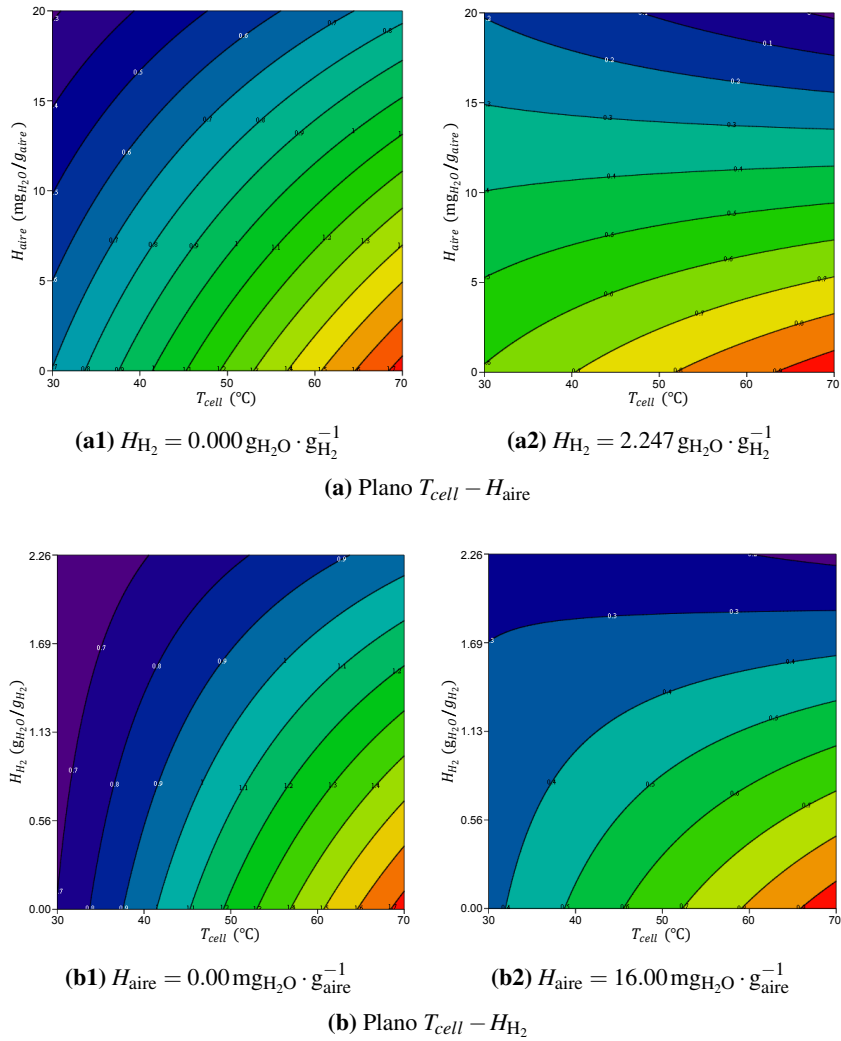


Figura A.98: Gráfico de contornos del modelo de regresión de $\kappa_{\delta_{at}}$, expresado en A^{-1}

A.4.19 Parámetro δ_w^0

La tabla A.73 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable output δ_w^0 , y la figura A.99 muestra el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. En la tabla A.73, se observa que el efecto principal asociado al factor H_{aire} es el único que tiene un p-valor menor o igual a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %). Se deduce que este factor principal tiene un efecto estadísticamente significativo, con un nivel de confianza del 95.0 %, sobre el parámetro δ_w^0 . En la figura A.99, se puede observar como el efecto principal identificado en la tabla ANOVA es el único que supera el límite de significancia. En consecuencia, se obtienen las mismas conclusiones del gráfico de Pareto que las que se obtuvieron de la tabla ANOVA. Además, del gráfico de Pareto se deduce que el factor H_{aire} tiene un efecto positivo sobre la variable dependiente: un aumento de H_{aire} se traduce en un aumento de δ_w^0 .

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.18, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.74 y la figura A.100 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.101 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre δ_w^0 .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: el factor H_{aire} es el único de los factores considerados en el diseño experimental que tiene un efecto significativo sobre la variable dependiente δ_w^0 . Por este motivo, se consideró un modelo de regresión que incluía 1 único término: el factor principal H_{aire} . El modelo de regresión propuesto en este trabajo para la variable dependiente δ_w^0 corresponde con:

$$\delta_w^0 = \delta_{w_{\text{cte}}}^0 + \delta_{dlH_{\text{aire}}}^0 \cdot H_{\text{aire}} \quad (\text{A.19})$$

Donde $\delta_{w_{\text{cte}}}^0$ denota el término constante del modelo y $\delta_{dlH_{\text{aire}}}^0$ corresponde con el coeficiente de regresión asociado al efecto principal del factor H_{aire} . La tabla A.75 recoge el valor estimado de cada uno de los parámetros del modelo de regresión. Dichos valores se obtuvieron mediante la aplicación de una técnica de regresión a los resultados de δ_w^0 . Como se puede observar en la tabla anteriormente citada, el modelo ajustado tiene un coeficiente de determinación del 85.79 %, lo que implica que el modelo ajustado es capaz de explicar el 85.79 % de la variabilidad observada en la variable dependiente δ_w^0 . Según el criterio introducido en el apartado A.4.2, se puede deducir que el modelo de regresión construido en el presente apartado es aceptable de un punto de vista del porcentaje de variabilidad de la variable dependiente que es capaz de explicar.

Tabla A.73: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre δ_w^0

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	3.12	1	3.12	4.04	0.0843
H_{H_2}	2.33	1	2.33	3.02	0.1256
H_{aire}	6.61	1	6.61	8.58	0.0221
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	3.23×10^{-1}	1	3.23×10^{-1}	0.42	0.5384
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	2.38	1	2.38	3.08	0.1226
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	2.63	1	2.63	3.42	0.1071
Residual	5.40	7	7.71×10^{-1}		
Total	2.28×10^1	13			

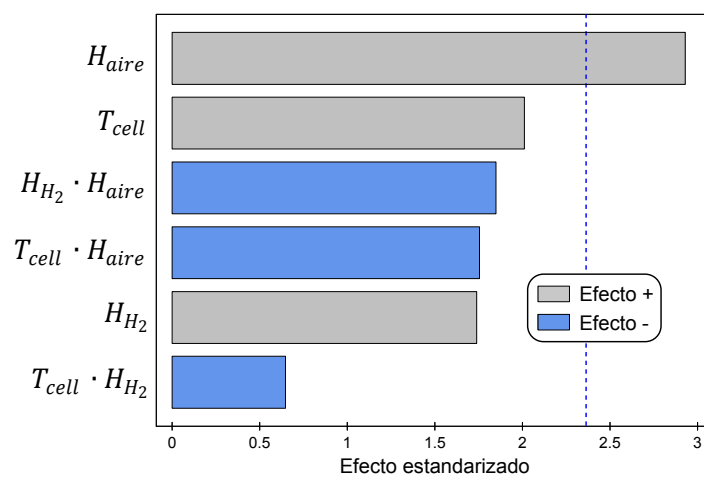


Figura A.99: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre δ_w^0

Tabla A.74: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	-2.86×10^{-7}
Desviación estándar	1.08
Sesgo estandarizado	0.92
Curtosis estandarizada	-0.79

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9849
p-valor	0.9815

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1062
D^-	0.1062
Estadístico D	0.1062
p-valor	0.9974

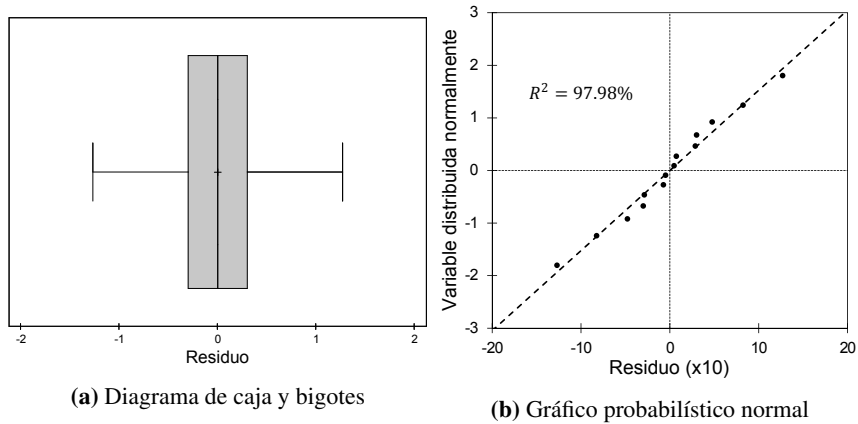


Figura A.100: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

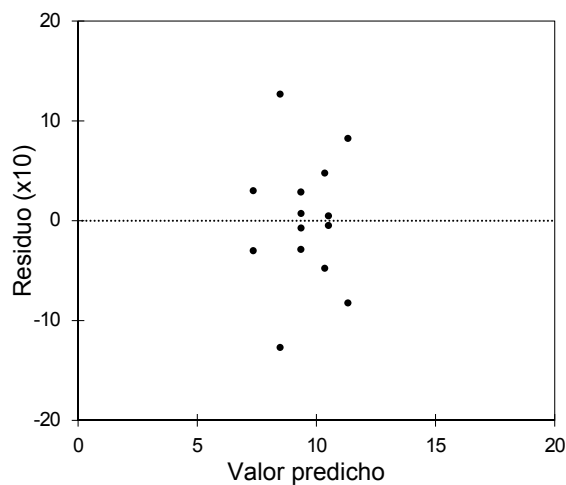


Figura A.101: Gráfico de residuos versus valores predichos

Tabla A.75: Coeficientes del modelo de regresión de δ_w^0

Parámetro	Unidades	Valor ajustado	Incertidumbre (95.0 %)
$\delta_{w_{cte}}^0$	μm	7.60	± 0.70
$\delta_{dl_{H_{aire}}}^0$	$\mu\text{m} \cdot \text{g}_{\text{aire}} \cdot \text{g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$	166.8	± 5.6
R^2	%	85.79	

Tabla A.76: Tabla ANOVA del contraste de regresión

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Modelo	9.99	1	9.99	9.36	0.0099
Residual	1.28×10^1	12	1.07		
Total	2.28×10^1	13			

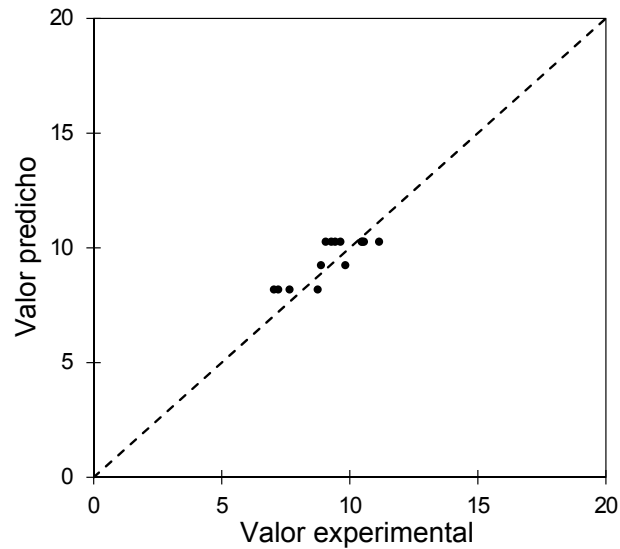


Figura A.102: Gráfico de valores predichos versus valores observados

La figura A.102 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo en función de los valores experimentales. En este caso, se observa como los puntos se encuentran bastante próximos a la diagonal. Se deduce que el modelo construido es capaz de modelar convenientemente los datos experimentales. Esta observación es consistente con el valor del coeficiente de determinación del modelo.

Una vez comprobado que el modelo es capaz de explicar gran parte de la variabilidad experimental de la variable dependiente, el siguiente paso es comprobar que el modelo construido es significativo. Para ello se considera el contraste de hipótesis presentado en el apartado 10.5.4. Dicho test puede realizarse mediante el test ANOVA para el contraste de regresión, cuya tabla de resultados viene dada por la tabla A.76. Puesto que el p-valor asociado al presente test es menor a 0.05 (i.e. grado de confianza del 95.0 %), se puede deducir que hay suficientes evidencias estadísticas para desestimar la hipótesis nula, con dicho grado de confianza. Esto implica, que hay suficientes evidencias estadísticas para considerar que el modelo construido es significativo.

Antes de aceptar el modelo hay que verificar que las hipótesis en las que se basa el método de regresión (empleado para obtener el modelo) se cumplen. Siguiendo un razonamiento similar al presentado en el apartado A.4.2, se comprobó que en este caso se cumplen las hipótesis en las que se basa el método de regresión, y en consecuencia, que se puede considerar que el modelo está validado.

En resumen, se ha demostrado que el modelo de regresión construido para δ_w^0 en el presente apartado es válido (se cumplen las hipótesis en las que se basa el análisis de regresión),

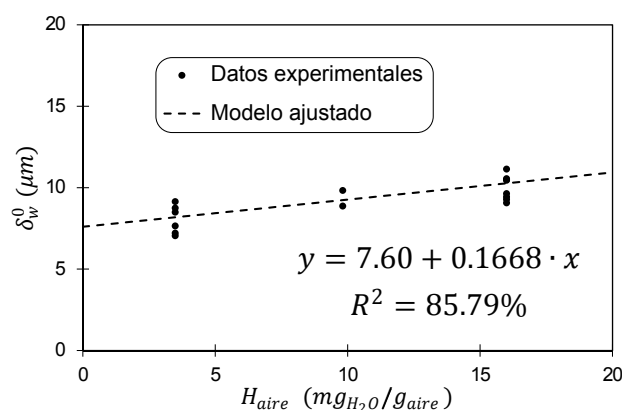


Figura A.103: Modelo de regresión de δ_w^0

de calidad aceptable (consigue representar una proporción suficiente de la variabilidad de la variable dependiente) y significativo (la explicación que proporciona el modelo de los datos es significativa). La figura A.103 muestra el modelo de regresión ajustado de δ_w^0 .

A.4.20 Parámetro κ_{δ_w}

La tabla A.77 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable respuesta κ_{δ_w} , y la figura A.104 muestra el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. En la tabla A.77, se observa que ninguno de los efectos principales ni sus interacciones tienen un p-valor menor al 0.05 (asociado a un nivel de confianza del 95.0 %). Esto indica que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones entre ellos tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente κ_{δ_w} . Esto es consistente con las conclusiones que se extraen del gráfico de Pareto, en el que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones superan el límite de significancia del 95.0 %.

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.19, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.78 y la figura A.105 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.106 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre κ_{δ_w} .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un

Tabla A.77: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre κ_{δ_w}

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	1.40×10^{-1}	1	1.40×10^{-1}	2.59	0.1515
H_{H_2}	1.54×10^{-2}	1	1.54×10^{-2}	0.28	0.6103
H_{aire}	9.11×10^{-2}	1	9.11×10^{-2}	1.69	0.2352
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	3.13×10^{-3}	1	3.13×10^{-3}	0.06	0.8167
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	3.56×10^{-5}	1	3.56×10^{-5}	0.00	0.9802
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	2.55×10^{-2}	1	2.55×10^{-2}	0.47	0.5139
Residual	3.78×10^{-1}	7	5.40×10^{-2}		
Total	6.53×10^{-1}	13			

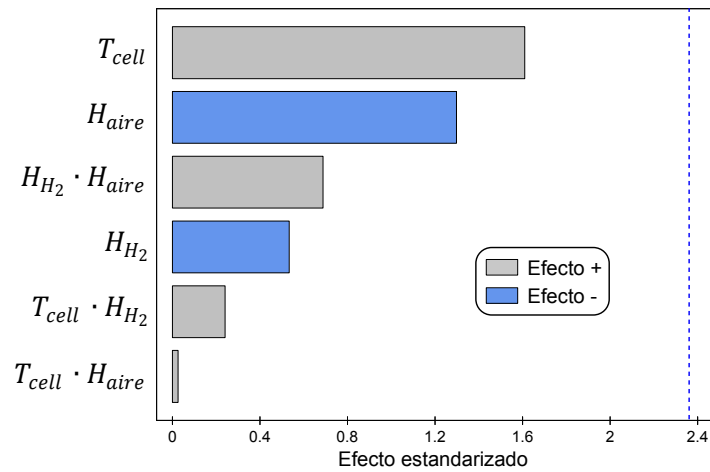


Figura A.104: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre κ_{δ_w}

Tabla A.78: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

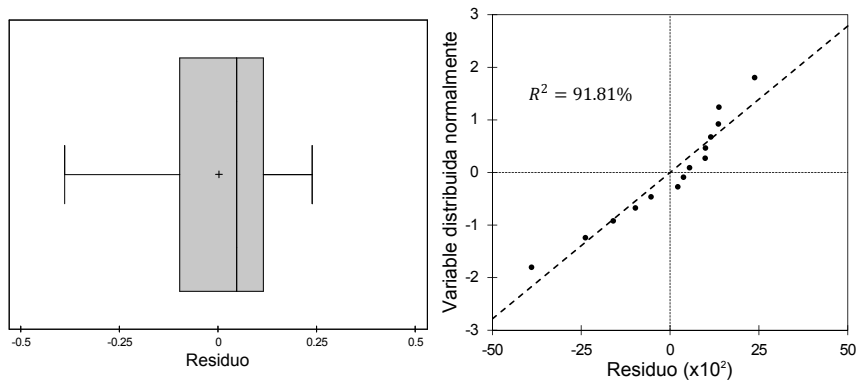
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	4.59×10^{-2}
Desviación estándar	1.71×10^{-1}
Sesgo estandarizado	-1.53
Curtosis estandarizada	0.52

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9207
p-valor	0.2207

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1388
D^-	0.1932
Estadístico D	0.1932
p-valor	0.6729



(a) Diagrama de caja y bigotes

(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.105: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

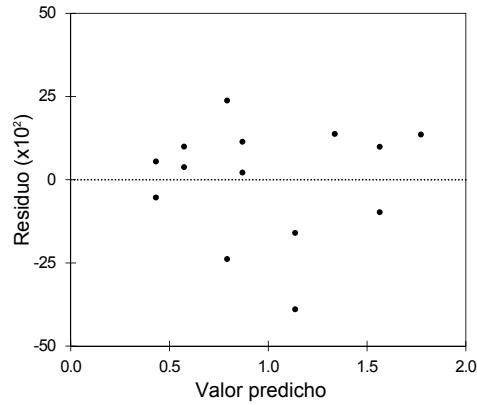


Figura A.106: Gráfico de residuos versus valores predichos

efecto estadísticamente significativo sobre la variable dependiente κ_{δ_w} , al menos en el rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro κ_{δ_w} , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$\kappa_{\delta_w} = \kappa_{\delta_{wcte}} \quad (A.20)$$

En la expresión anterior, $\kappa_{\delta_{wcte}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\kappa_{\delta_w} = (1.08 \pm 0.28) \mu\text{m} \cdot \text{A}^{-1} \text{ (95.0 \%)}$$

La figura A.107 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo ajustado, frente a los valores de κ_{δ_w} obtenidos experimentalmente. Al tratarse de un modelo constante, los puntos de la gráfica anterior forman una recta horizontal. En dicha figura se puede observar como los puntos se agrupan en las cercanías de la diagonal del primer cuadrante. Se deduce que los valores experimentales de κ_{δ_w} , obtenidos en los diferentes experimentos, son muy similares entre sí; y en consecuencia, son muy similares al modelo constante ajustado.

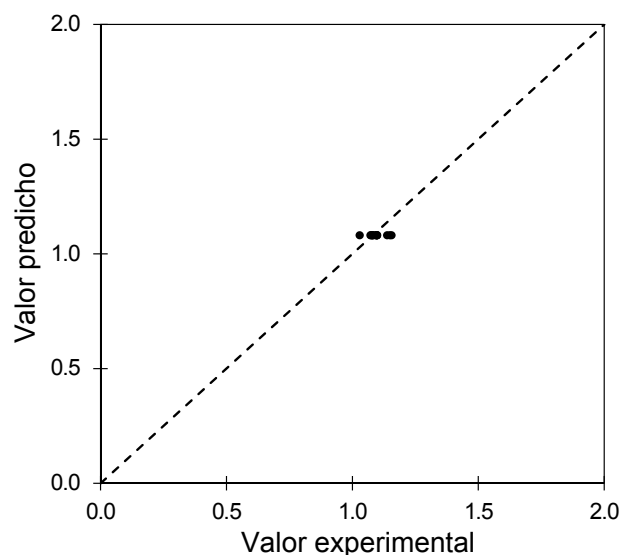


Figura A.107: Gráfico de valores predichos versus valores observados

A.4.21 Parámetro I_{lim}

La tabla A.79 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable respuesta I_{lim} , y la figura A.108 muestra el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. En la tabla A.79, se observa que ninguno de los efectos principales ni sus interacciones tienen un p-valor menor al 0.05 (asociado a un nivel de confianza del 95.0 %). Esto indica que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones entre ellos tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente I_{lim} . Esto es consistente con las conclusiones que se extraen del gráfico de Pareto, en el que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones superan el límite de significancia del 95.0 %.

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.20, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.80 y la figura A.109 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.110 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre I_{lim} .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la variable dependiente I_{lim} , al menos en el

Tabla A.79: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre I_{lim}

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	2.76×10^{-4}	1	2.76×10^{-4}	0.00	0.9945
H_{H_2}	5.48	1	5.48	1.03	0.3439
H_{aire}	4.23×10^{-1}	1	4.23×10^{-1}	0.08	0.7860
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	1.63	1	1.63	0.31	0.5966
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	1.54×10^{-1}	1	1.54×10^{-1}	0.03	0.8697
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	1.08	1	1.08	0.20	0.6658
Residual	2.66×10^1	5	5.31		
Total	3.53×10^1	11			

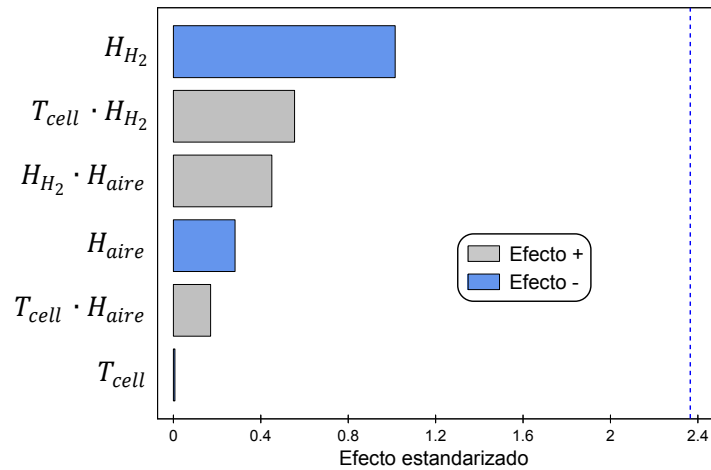


Figura A.108: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre I_{lim}

Tabla A.80: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

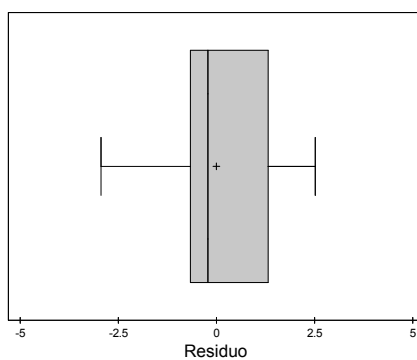
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	-2.55×10^{-1}
Desviación estándar	1.69
Sesgo estandarizado	-0.16
Curtosis estandarizada	-0.43

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

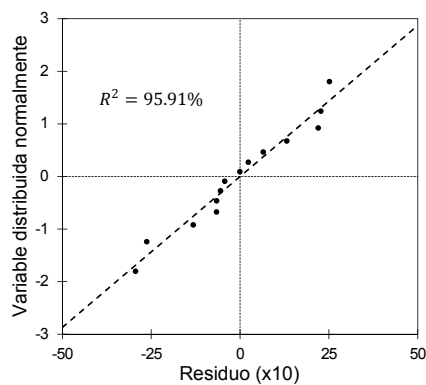
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9509
p-valor	0.5445

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1005
D^-	0.1330
Estadístico D	0.1330
p-valor	0.9655



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.109: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

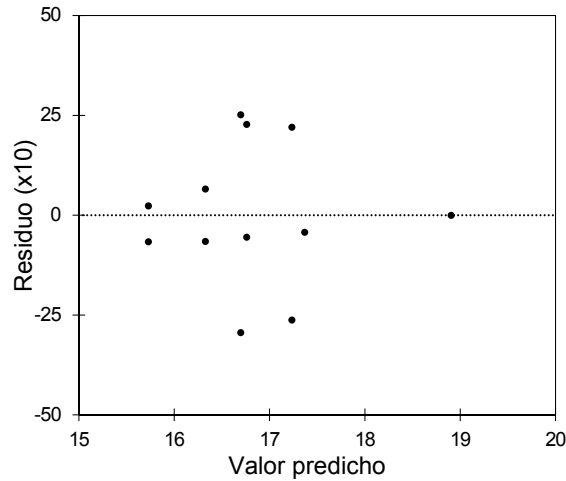


Figura A.110: Gráfico de residuos versus valores predichos

rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro I_{lim} , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$I_{lim} = I_{limcte} \quad (A.21)$$

En la expresión anterior, I_{limcte} denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$I_{lim} = (16.9 \pm 1.1) A (95.0 \%)$$

La figura A.111 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo ajustado, frente a los valores de I_{lim} obtenidos experimentalmente. Al tratarse de un modelo constante, los puntos de la gráfica anterior forman una recta horizontal. En dicha figura se puede observar como los puntos se agrupan en las cercanías de la diagonal del primer cuadrante. Se deduce que los valores experimentales de I_{lim} , obtenidos en los diferentes experimentos, son relativamente similares entre sí; y en consecuencia, son relativamente similares al modelo constante ajustado.

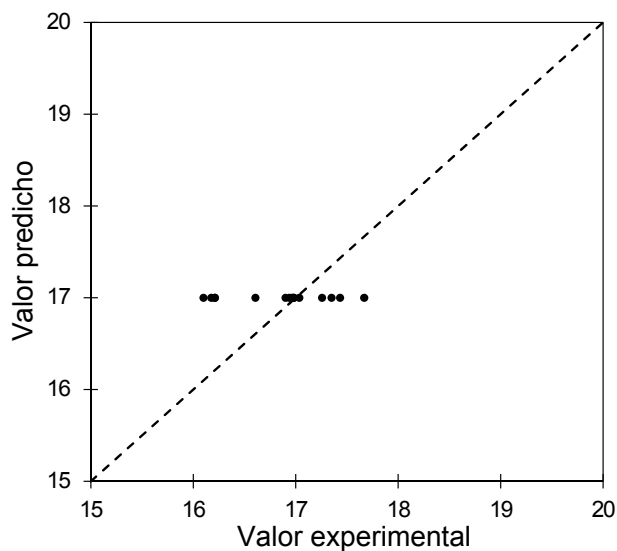


Figura A.111: Gráfico de valores predichos versus valores observados

A.4.22 Parámetro R_{∞}^{\ddagger}

La tabla A.81 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable respuesta R_{∞}^{\ddagger} , y la figura A.112 muestra el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. En la tabla A.81, se observa que ninguno de los efectos principales ni sus interacciones tienen un p-valor menor al 0.05 (asociado a un nivel de confianza del 95.0 %). Esto indica que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones entre ellos tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente R_{∞}^{\ddagger} . Esto es consistente con las conclusiones que se extraen del gráfico de Pareto, en el que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones superan el límite de significancia del 95.0 %.

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.21, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.82 y la figura A.113 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.114 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre R_{∞}^{\ddagger} .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la variable dependiente R_{∞}^{\ddagger} , al menos en el

Tabla A.81: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre R_{∞}^{\ddagger}

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	3.86×10^{-6}	1	3.86×10^{-6}	1.03	0.3483
H_{H_2}	1.98×10^{-6}	1	1.98×10^{-6}	0.53	0.4941
H_{aire}	1.54×10^{-7}	1	1.54×10^{-7}	0.04	0.8456
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	2.82×10^{-6}	1	2.82×10^{-6}	0.76	0.4179
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	2.78×10^{-6}	1	2.78×10^{-6}	0.75	0.4210
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	4.11×10^{-7}	1	4.11×10^{-7}	0.11	0.7511
Residual	2.61×10^{-5}	7	3.73×10^{-6}		
Total	3.81×10^{-5}	13			

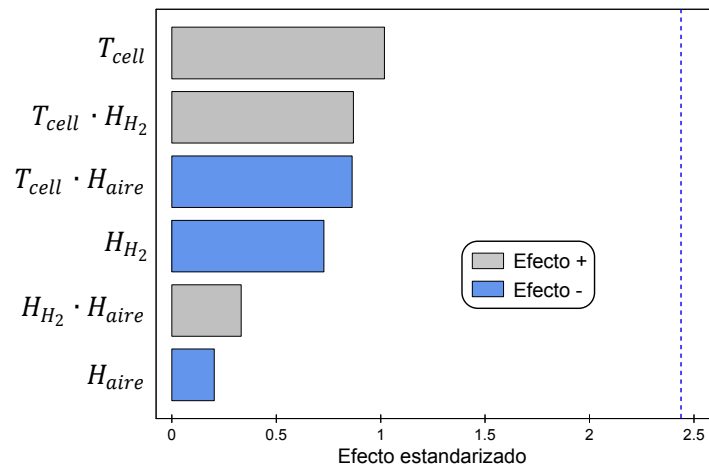


Figura A.112: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre R_{∞}^{\ddagger}

Tabla A.82: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

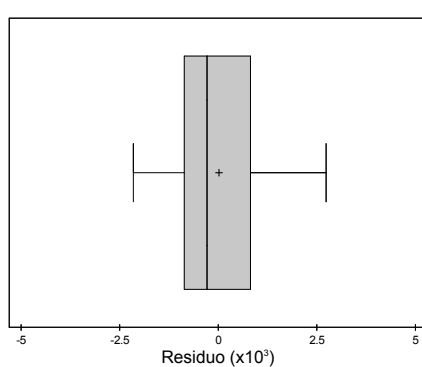
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	-2.81×10^{-4}
Desviación estándar	1.37×10^{-3}
Sesgo estandarizado	0.00
Curtosis estandarizada	-0.56

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

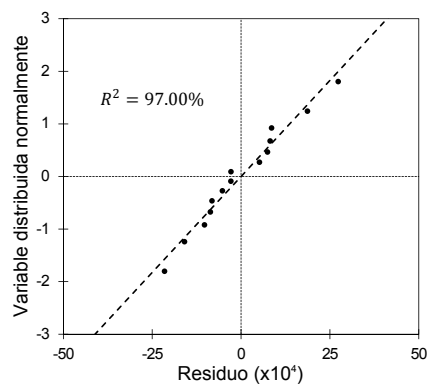
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9528
p-valor	0.6005

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1102
D^-	0.1102
Estadístico D	0.1102
p-valor	0.9975



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.113: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

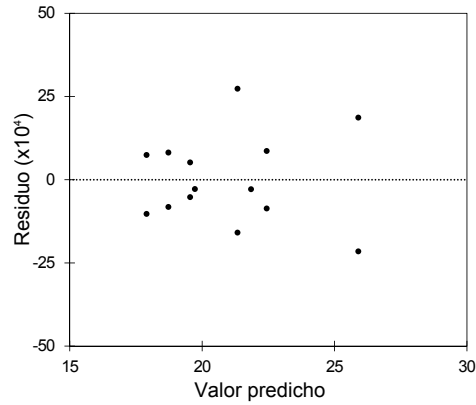


Figura A.114: Gráfico de residuos versus valores predichos

rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro R_{∞}^{\ddagger} , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$R_{\infty}^{\ddagger} = R_{\infty_{cte}}^{\ddagger} \quad (A.22)$$

En la expresión anterior, $R_{\infty_{cte}}^{\ddagger}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$R_{\infty}^{\ddagger} = (20.1 \pm 1.3) \text{ m}\Omega \cdot \text{A}^{K_{R_{\infty}}} \quad (95.0 \%)$$

La figura A.115 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo ajustado, frente a los valores de R_{∞}^{\ddagger} obtenidos experimentalmente. Al tratarse de un modelo constante, los puntos de la gráfica anterior forman una recta horizontal. En dicha figura se puede observar como los puntos se agrupan en las cercanías de la diagonal del primer cuadrante. Se deduce que los valores experimentales de R_{∞}^{\ddagger} , obtenidos en los diferentes experimentos, son relativamente similares entre sí; y en consecuencia, son relativamente similares al modelo constante ajustado.

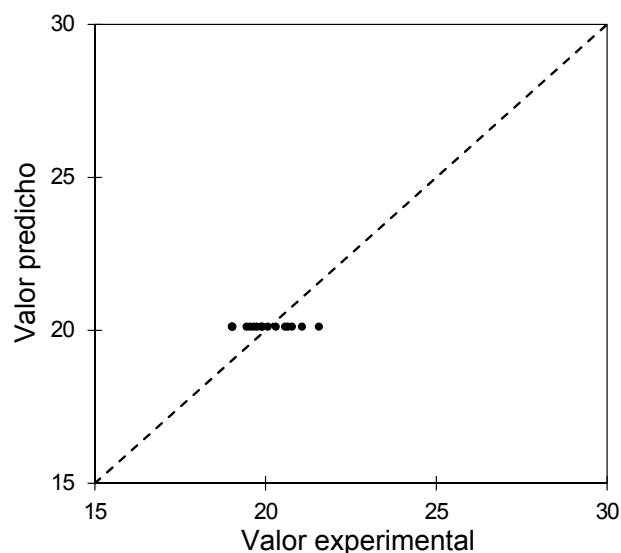


Figura A.115: Gráfico de valores predichos versus valores observados

A.4.23 Parámetro $\kappa_{R_{\infty}}$

La tabla A.83 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable respuesta $\kappa_{R_{\infty}}$, y la figura A.116 muestra el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. En la tabla A.83, se observa que ninguno de los efectos principales ni sus interacciones tienen un p-valor menor al 0.05 (asociado a un nivel de confianza del 95.0 %). Esto indica que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones entre ellos tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente $\kappa_{R_{\infty}}$. Esto es consistente con las conclusiones que se extraen del gráfico de Pareto, en el que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones superan el límite de significancia del 95.0 %.

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.22, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.84 y la figura A.117 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.118 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre $\kappa_{R_{\infty}}$.

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la variable dependiente $\kappa_{R_{\infty}}$, al menos en el

Tabla A.83: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre $\kappa_{R_{\infty}}$

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	9.08×10^{-4}	1	9.08×10^{-4}	1.38	0.2926
H_{H_2}	5.28×10^{-5}	1	5.28×10^{-5}	0.08	0.7882
H_{aire}	1.36×10^{-6}	1	1.36×10^{-6}	0.00	0.9654
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	9.82×10^{-6}	1	9.82×10^{-6}	0.01	0.9074
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	1.41×10^{-5}	1	1.41×10^{-5}	0.02	0.8891
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	8.87×10^{-5}	1	8.87×10^{-5}	0.14	0.7282
Residual	3.28×10^{-3}	5	6.57×10^{-4}		
Total	4.35×10^{-3}	11			

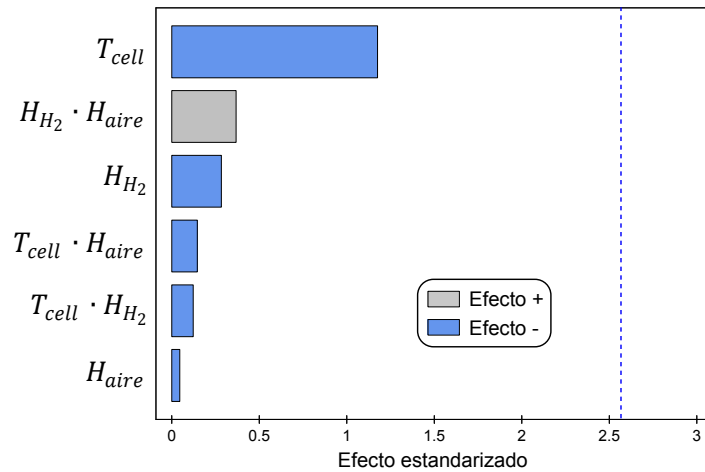


Figura A.116: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre $\kappa_{R_{\infty}}$

Tabla A.84: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

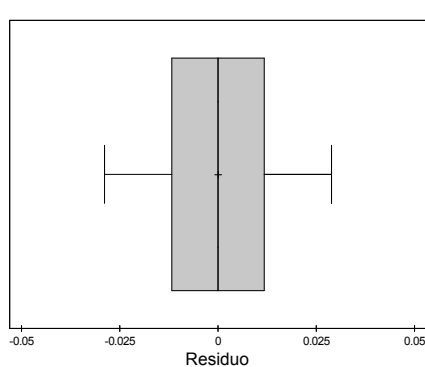
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	-2.88×10^{-8}
Desviación estándar	1.72×10^{-2}
Sesgo estandarizado	0.00
Curtosis estandarizada	-0.42

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

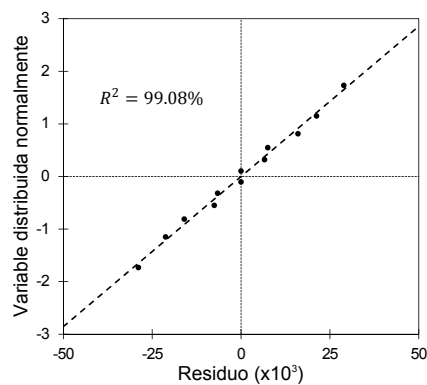
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9866
p-valor	0.9897

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.0833
D^-	0.0833
Estadístico D	0.0833
p-valor	0.9999



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.117: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

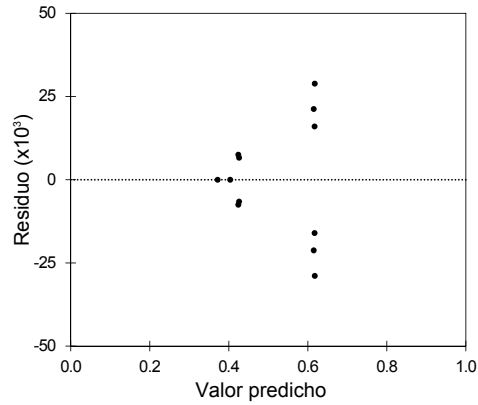


Figura A.118: Gráfico de residuos versus valores predichos

rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro κ_{R_∞} , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$\kappa_{R_\infty} = \kappa_{R_\infty_{cte}} \quad (A.23)$$

En la expresión anterior, $\kappa_{R_\infty_{cte}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\kappa_{R_\infty} = 0.607 \pm 0.032 (95.0 \%)$$

La figura A.119 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo ajustado, frente a los valores de κ_{R_∞} obtenidos experimentalmente. Al tratarse de un modelo constante, los puntos de la gráfica anterior forman una recta horizontal. En dicha figura se puede observar como los puntos se agrupan en las cercanías de la diagonal del primer cuadrante. Se deduce que los valores experimentales de κ_{R_∞} , obtenidos en los diferentes experimentos, son relativamente similares entre sí; y en consecuencia, son relativamente similares al modelo constante ajustado.

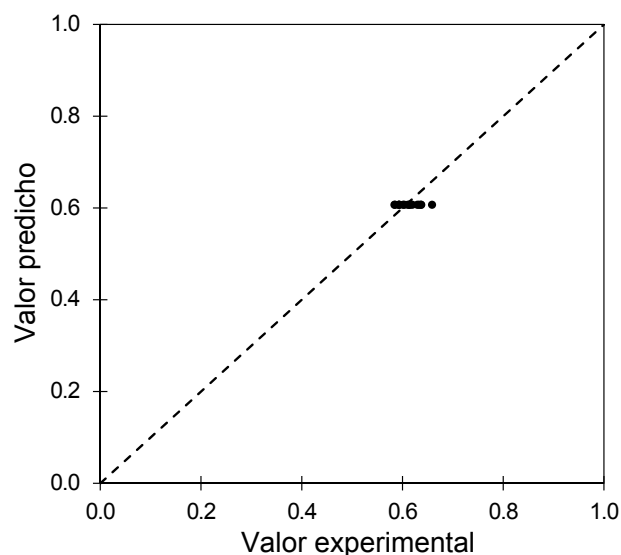


Figura A.119: Gráfico de valores predichos versus valores observados

A.4.24 Parámetro L^{\ddagger}

La tabla A.85 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable respuesta L^{\ddagger} , y la figura A.120 muestra el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. En la tabla A.85, se observa que ninguno de los efectos principales ni sus interacciones tienen un p-valor menor al 0.05 (asociado a un nivel de confianza del 95.0 %). Esto indica que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones entre ellos tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente L^{\ddagger} . Esto es consistente con las conclusiones que se extraen del gráfico de Pareto, en el que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones superan el límite de significancia del 95.0 %.

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.23, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.86 y la figura A.121 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.122 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre L^{\ddagger} .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la variable dependiente L^{\ddagger} , al menos en el ran-

Tabla A.85: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre L^{\ddagger}

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	1.54×10^{-3}	1	1.54×10^{-3}	0.02	0.8851
H_{H_2}	1.90×10^{-1}	1	1.90×10^{-1}	2.75	0.1361
H_{aire}	4.05×10^{-4}	1	4.05×10^{-4}	0.01	0.9409
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	8.89×10^{-2}	1	8.89×10^{-2}	1.28	0.2900
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	2.54×10^{-2}	1	2.54×10^{-2}	0.37	0.5612
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	3.07×10^{-2}	1	3.07×10^{-2}	0.44	0.5243
Residual	5.54×10^{-1}	8	6.92×10^{-2}		
Total	8.90×10^{-1}	14			

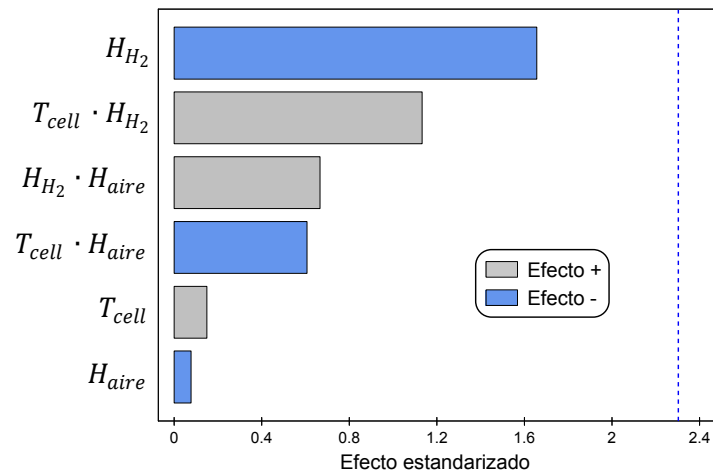


Figura A.120: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre L^{\ddagger}

Tabla A.86: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

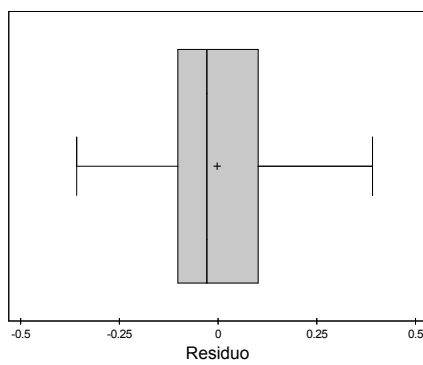
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	-2.55×10^{-2}
Desviación estándar	1.99×10^{-1}
Sesgo estandarizado	0.47
Curtosis estandarizada	0.20

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

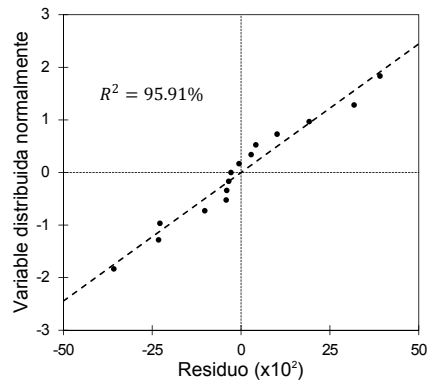
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9599
p-valor	0.6594

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1506
D^-	0.1498
Estadístico D	0.1506
p-valor	0.8855



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.121: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

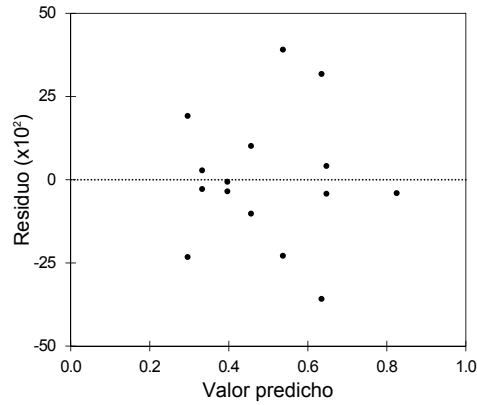


Figura A.122: Gráfico de residuos versus valores predichos

go considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro L^{\ddagger} , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$L^{\ddagger} = L_{cte}^{\ddagger} \quad (\text{A.24})$$

En la expresión anterior, L_{cte}^{\ddagger} denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$L^{\ddagger} = (0.355 \pm 0.054) H \cdot A^{K_L} \quad (95.0 \%)$$

La figura A.123 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo ajustado, frente a los valores de L^{\ddagger} obtenidos experimentalmente. Al tratarse de un modelo constante, los puntos de la gráfica anterior forman una recta horizontal. En dicha figura se puede observar como los puntos se agrupan en las cercanías de la diagonal del primer cuadrante. Se deduce que los valores experimentales de L^{\ddagger} , obtenidos en los diferentes experimentos, son relativamente similares entre sí; y en consecuencia, son relativamente similares al modelo constante ajustado.

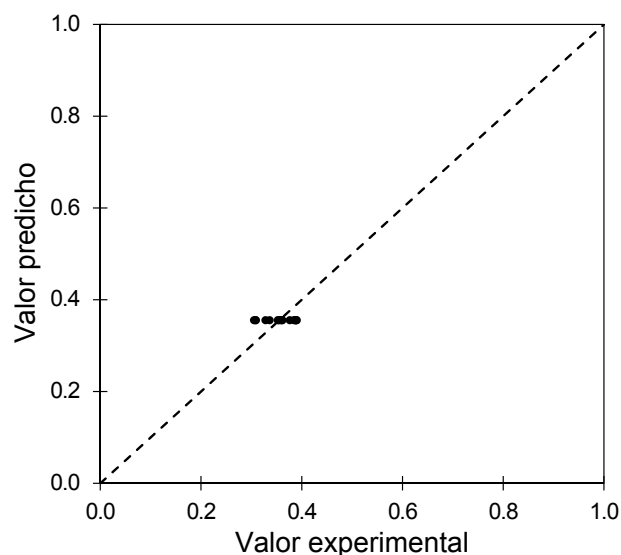


Figura A.123: Gráfico de valores predichos versus valores observados

A.4.25 Parámetro κ_L

La tabla A.87 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable respuesta κ_L , y la figura A.124 muestra el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. En la tabla A.87, se observa que ninguno de los efectos principales ni sus interacciones tienen un p-valor menor al 0.05 (asociado a un nivel de confianza del 95.0 %). Esto indica que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones entre ellos tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente κ_L . Esto es consistente con las conclusiones que se extraen del gráfico de Pareto, en el que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones superan el límite de significancia del 95.0 %.

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.24, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.88 y la figura A.125 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.126 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre κ_L .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la variable dependiente κ_L , al menos en el ran-

Tabla A.87: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre κ_L

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	3.91×10^{-4}	1	3.91×10^{-4}	0.00	0.9496
H_{H_2}	7.12×10^{-2}	1	7.12×10^{-2}	0.77	0.4029
H_{aire}	3.00×10^{-1}	1	3.00×10^{-1}	3.25	0.1051
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	2.50×10^{-4}	1	2.50×10^{-4}	0.00	0.9597
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	8.81×10^{-3}	1	8.81×10^{-3}	0.95	0.3544
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	1.12×10^{-8}	1	1.12×10^{-8}	1.21	0.2992
Residual	8.32×10^{-1}	9	9.24×10^{-2}		
Total	1.40	15			

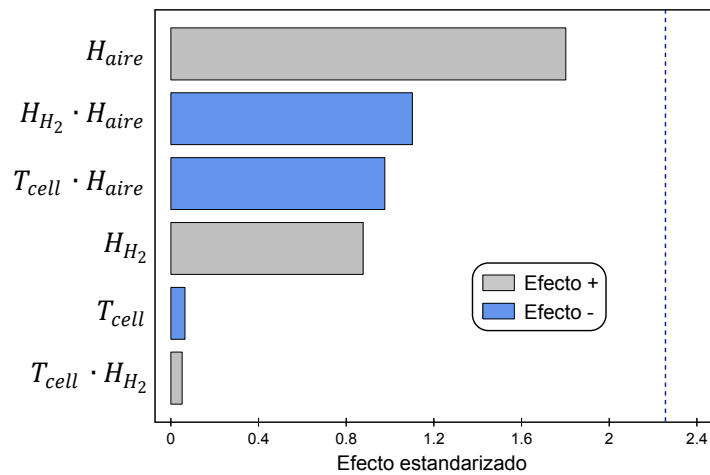


Figura A.124: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre κ_L

Tabla A.88: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

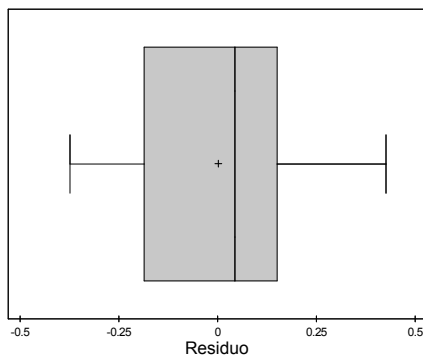
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	4.25×10^{-2}
Desviación estándar	2.36×10^{-1}
Sesgo estandarizado	-0.01
Curtosis estandarizada	-0.60

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

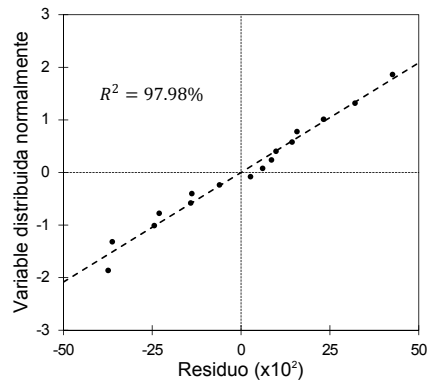
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9722
p-valor	0.8427

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.0968
D^-	0.1072
Estadístico D	0.1072
p-valor	0.9929



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.125: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

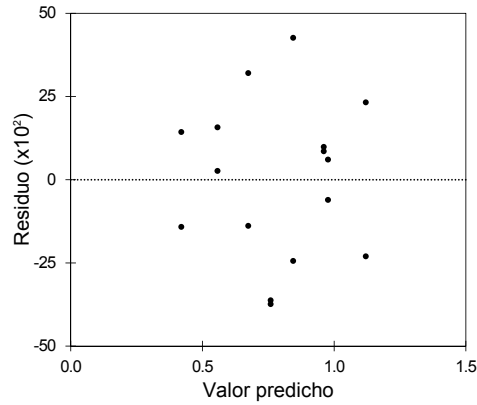


Figura A.126: Gráfico de residuos versus valores predichos

go considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro κ_L , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$\kappa_L = \kappa_{L_{cte}} \quad (A.25)$$

En la expresión anterior, $\kappa_{L_{cte}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\kappa_L = 0.92 \pm 0.10 (95.0 \%)$$

La figura A.127 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo ajustado, frente a los valores de κ_L obtenidos experimentalmente. Al tratarse de un modelo constante, los puntos de la gráfica anterior forman una recta horizontal. En dicha figura se puede observar como los puntos se agrupan en las cercanías de la diagonal del primer cuadrante. Se deduce que los valores experimentales de κ_L , obtenidos en los diferentes experimentos, son similares entre sí; y en consecuencia, son similares al modelo constante ajustado.

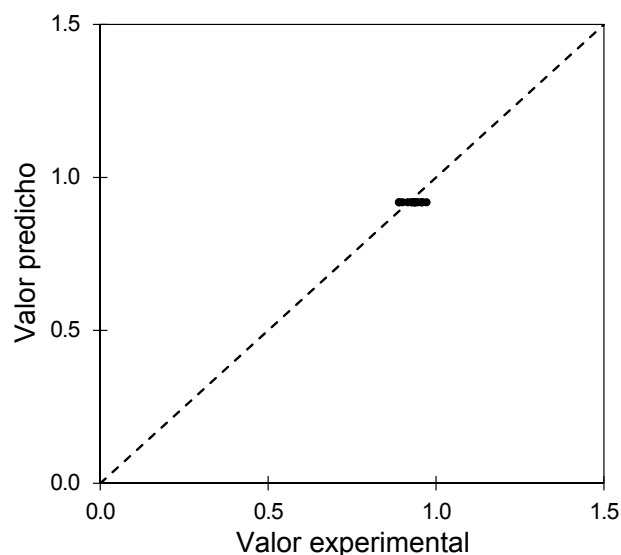


Figura A.127: Gráfico de valores predichos versus valores observados

A.4.26 Parámetro R_0^\ddagger

La tabla A.89 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable respuesta R_0^\ddagger , y la figura A.128 muestra el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. En la tabla A.89, se observa que ninguno de los efectos principales ni sus interacciones tienen un p-valor menor al 0.05 (asociado a un nivel de confianza del 95.0 %). Esto indica que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones entre ellos tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente R_0^\ddagger . Esto es consistente con las conclusiones que se extraen del gráfico de Pareto, en el que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones superan el límite de significancia del 95.0 %.

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.25, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.90 y la figura A.129 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.130 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre R_0^\ddagger .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la variable dependiente R_0^\ddagger , al menos en el ran-

Tabla A.89: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre R_0^\ddagger

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	1.67×10^{-7}	1	1.67×10^{-7}	0.00	0.9507
H_{H_2}	1.97×10^{-6}	1	1.97×10^{-6}	0.05	0.8323
H_{aire}	2.57×10^{-5}	1	2.57×10^{-5}	0.67	0.4735
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	1.15×10^{-6}	1	1.15×10^{-6}	0.03	0.8712
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	7.60×10^{-6}	1	7.60×10^{-6}	0.21	0.6809
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	1.32×10^{-5}	1	1.32×10^{-5}	0.36	0.5924
Residual	3.32×10^{-4}	9	3.69×10^{-5}		
Total	3.81×10^{-4}	15			

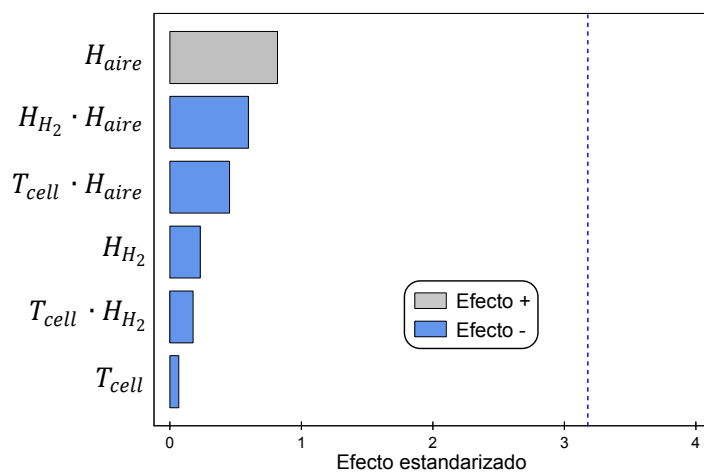


Figura A.128: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre R_0^\ddagger

Tabla A.90: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

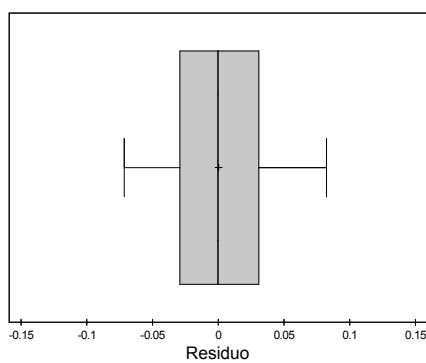
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	-7.35×10^{-4}
Desviación estándar	3.51×10^{-3}
Sesgo estandarizado	0.00
Curtosis estandarizada	-0.72

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

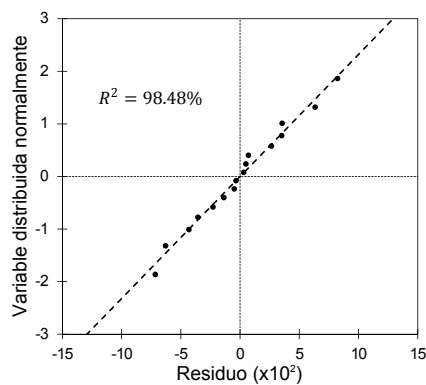
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9076
p-valor	0.2534

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.2000
D^-	0.2000
Estadístico D	0.2000
p-valor	0.8186



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.129: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

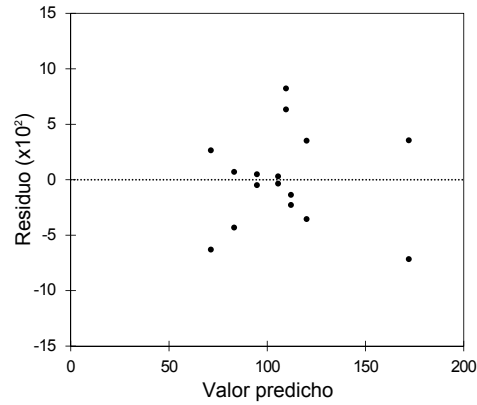


Figura A.130: Gráfico de residuos versus valores predichos

go considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro R_0^\ddagger , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$R_0^\ddagger = R_{0cte}^\ddagger \quad (\text{A.26})$$

En la expresión anterior, R_{0cte}^\ddagger denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$R_0^\ddagger = (96 \pm 15) \text{ m}\Omega \cdot \text{A}^{K_{R_0}} \quad (95.0 \%)$$

La figura A.131 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo ajustado, frente a los valores de R_0^\ddagger obtenidos experimentalmente. Al tratarse de un modelo constante, los puntos de la gráfica anterior forman una recta horizontal. En dicha figura se puede observar como los puntos se agrupan en las cercanías de la diagonal del primer cuadrante. Se deduce que los valores experimentales de R_0^\ddagger , obtenidos en los diferentes experimentos, son relativamente similares entre sí; y en consecuencia, son relativamente similares al modelo constante ajustado.

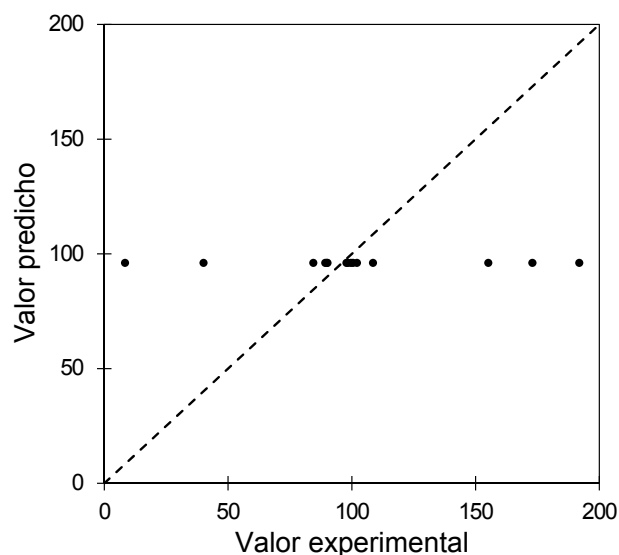


Figura A.131: Gráfico de valores predichos versus valores observados

A.4.27 Parámetro κ_{R_0}

La tabla A.91 presenta los resultados del estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre la variable respuesta κ_{R_0} , y la figura A.132 muestra el gráfico de Pareto asociado al análisis ANOVA anterior. En la tabla A.91, se observa que ninguno de los efectos principales ni sus interacciones tienen un p-valor menor al 0.05 (asociado a un nivel de confianza del 95.0 %). Esto indica que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones entre ellos tiene un efecto estadísticamente significativo, con un grado de confianza del 95.0 %, sobre la variable dependiente κ_{R_0} . Esto es consistente con las conclusiones que se extraen del gráfico de Pareto, en el que ninguno de los efectos principales ni de las interacciones superan el límite de significancia del 95.0 %.

Como ya se hizo en los apartados A.4.1 a A.4.26, antes de aceptar como válidos los resultados del análisis ANOVA se debe validar dicho análisis. Por un lado, la tabla A.92 y la figura A.133 dan los resultados tabulares y gráficos de las pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos. Por otro lado, la figura A.134 muestra el gráfico de residuos frente a valores predichos. Siguiendo un razonamiento completamente análogo al presentado en el apartado A.4.1, se validaron las 4 hipótesis fundamentales para el estudio ANOVA del efecto de los factores del diseño experimental sobre κ_{R_0} .

Una vez verificado el cumplimiento de las hipótesis fundamentales del análisis ANOVA, se puede considerar dicho análisis como válido y aceptar sus conclusiones: ninguno de los parámetros de operación contemplados en el presente diseño experimental tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la variable dependiente κ_{R_0} , al menos en el

Tabla A.91: Tabla ANOVA del estudio del efecto de los factores sobre κ_{R_0}

Fuente de variación	Sum. Cuad.	g.l.	Cuad. medio	F	p-valor
Efectos principales					
T_{cell}	3.13×10^{-3}	1	3.13×10^{-3}	0.05	0.8321
H_{H_2}	1.36×10^{-1}	1	1.36×10^{-1}	2.06	0.1846
H_{aire}	2.70×10^{-2}	1	2.70×10^{-2}	0.41	0.5372
Interacciones					
$T_{cell} \cdot H_{H_2}$	4.75×10^{-2}	1	4.75×10^{-2}	0.72	0.4174
$T_{cell} \cdot H_{aire}$	3.80×10^{-2}	1	3.80×10^{-2}	0.58	0.4667
$H_{H_2} \cdot H_{aire}$	7.36×10^{-3}	1	7.36×10^{-3}	0.11	0.7455
Residual	5.91×10^{-1}	9	6.57×10^{-2}		
Total	8.50×10^{-1}	15			

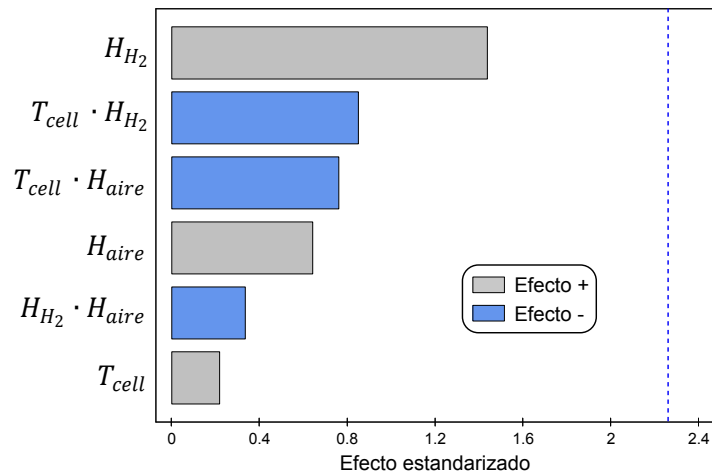


Figura A.132: Gráfico de Pareto del estudio del efecto de los factores sobre κ_{R_0}

Tabla A.92: Pruebas de diagnóstico de la normalidad de los residuos

(a) Resumen estadísticos

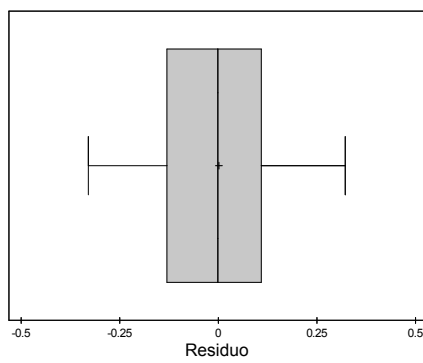
Estadístico	Valor
Media	0.00
Mediana	-1.25×10^{-7}
Desviación estándar	1.99×10^{-1}
Sesgo estandarizado	0.07
Curtosis estandarizada	-0.55

(b) Prueba de Shapiro-Wilk

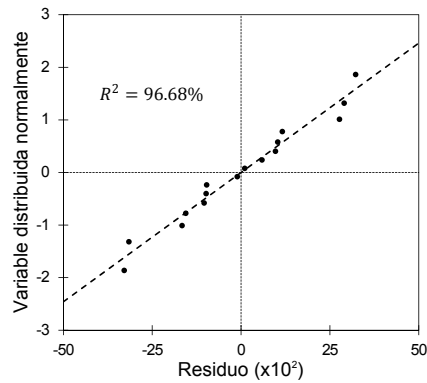
Estadístico	Valor
Estadístico W	0.9574
p-valor	0.5953

(c) Prueba de Kolmogorov-Smirnov

Estadístico	Valor
D^+	0.1247
D^-	0.1059
Estadístico D	0.1247
p-valor	0.9646



(a) Diagrama de caja y bigotes



(b) Gráfico probabilístico normal

Figura A.133: Gráficos de diagnóstico de la normalidad de los residuos

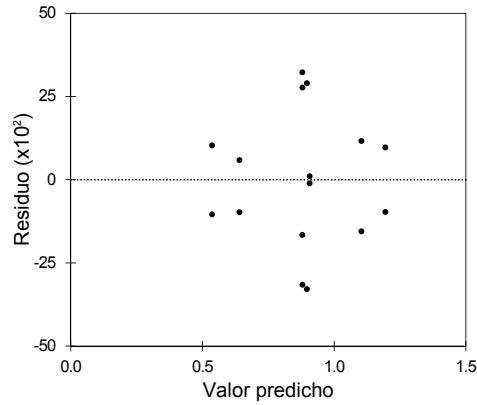


Figura A.134: Gráfico de residuos versus valores predichos

rango considerado para cada uno de los factores. Puesto que ninguno de los factores ni de sus interacciones tienen un efecto significativo sobre el parámetro κ_{R_0} , se propuso un modelo constante para representar el efecto de los parámetros T_{cell} , H_{H_2} y H_{aire} sobre dicho parámetro:

$$\kappa_{R_0} = \kappa_{R_{0cte}} \quad (A.27)$$

En la expresión anterior, $\kappa_{R_{0cte}}$ denota el término constante (y único) del modelo. Mediante un método de regresión se obtuvo el siguiente valor ajustado para dicho término constante:

$$\kappa_{R_0} = 0.91 \pm 0.15 \text{ (95.0 \%)}$$

La figura A.135 muestra el gráfico de valores predichos por el modelo ajustado, frente a los valores de κ_{R_0} obtenidos experimentalmente. Al tratarse de un modelo constante, los puntos de la gráfica anterior forman una recta horizontal. En dicha figura se puede observar como los puntos se agrupan en las cercanías de la diagonal del primer cuadrante. Se deduce que los valores experimentales de κ_{R_0} , obtenidos en los diferentes experimentos, son relativamente similares entre sí; y en consecuencia, son relativamente similares al modelo constante ajustado.

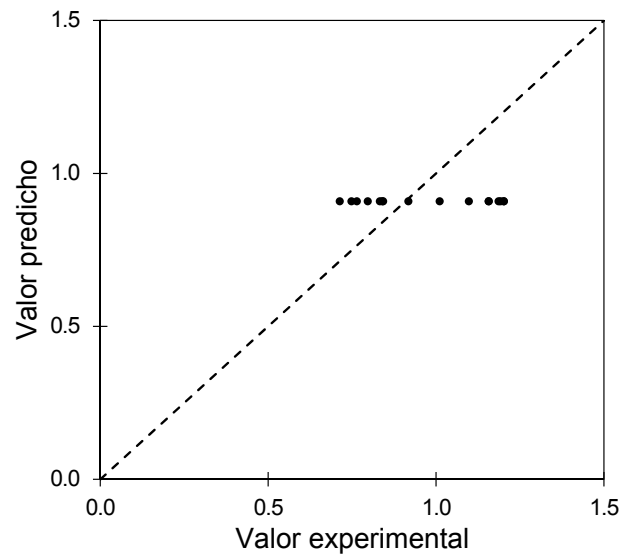


Figura A.135: Gráfico de valores predichos versus valores observados

Referencias

- [1] D. C. Montgomery. *Design and analysis of experiments*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
- [2] W. M. Mendenhall, T. L. Sincich y N. S. Boudreau. *Statistics for Engineering and the Sciences*. Boca Ratón: CRC Press, 2016.

“An experiment is a question which Science poses to Nature, and a measurement is the recording of Nature’s answer.”

Max Planck

Apéndice B

Protocolos experimentales

B.1 Introducción

En este apéndice se presentan los protocolos experimentales detallados empleados para realizar el trabajo experimental presentado en la presente Tesis. Los protocolos presentados en este apéndice son:

1. Protocolo de los experimentos preliminares.
2. Protocolo de los experimentos de caracterización de crossovers y cortocircuitos internos.
3. Protocolo de los experimentos con el electrolizador alcalino.
4. Protocolo de medida de la curva de polarización.
5. Protocolo de medida de espectros EIS.

B.2 Protocolo de los experimentos preliminares

El protocolo experimental empleado para realizar los experimentos preliminares corresponde con el protocolo siguiente:

- Puesta en marcha del sistema:
 - Accionar los interruptores de alimentación del sistema de humidificación.
 - Fijar la temperatura de humidificación a ensayar, empleando el display correspondiente del sistema de humidificación.
 - Accionar el interruptor de alimentación del sistema de adquisición.
 - Conectar el USB del sistema de adquisición al puerto USB COM5 (inferior) del ordenador de control.
 - Ejecutar el programa Labview[®].
 - Abrir y lanzar el VI Programa humedad.vi.
 - Esperar hasta que la temperatura de humidificación se estabilice en el setpoint.
 - Abrir la válvula de paso del laboratorio del aire presurizado (o el hidrógeno).
 - Fijar la presión en la toma de aire presurizado (o del hidrógeno) al valor deseado, mediante la válvula reguladora.
 - Colocar la válvula de tres vías en posición de emisión a la atmosfera sin pasar por el absorbedor.
 - Fijar el caudal de aire (o hidrógeno) al valor deseado, mediante la introducción del setpoint en el programa de control de Labview[®].
 - Iniciar la secuencia de autosintonización del controlador de temperatura que determina los parámetros óptimos del controlador de la temperatura de humidificación.
 - Esperar a que el sistema alcance el estado estacionario.
- Preparación de la columna de absorción:
 - Llenar el tubo desecador en U con gel de sílice autoindicativo regenerado.
 - Colocar un algodón sobre el gel de sílice en la extremidad de salida del tubo en U (aquella que dispone de una trampa de agua).

- Cerrar las válvulas propias del sistema deshumidificador y colocar el sistema de aguante de las válvulas para evitar su eyección al introducir el gas.
- Pesar el sistema de absorción en una balanza analítica y anotar su masa inicial.
- Colocar el tubo desecador en su sitio en el montaje experimental, y realizar la conexión de las gomas.
- Realización del experimento:
 - Una vez estabilizados caudal y temperatura esperar 2 minutos para asegurar que se alcanzan las condiciones estacionarias.
 - Activar el botón de guardar datos del VI de control.
 - Quitar la válvula del tubo de salida del sistema deshumidificador.
 - Cambiar la posición de la válvula de tres vías, de la posición de emisión al ambiente a la posición de paso por el tubo deshumidificador. Durante esta operación ejercer presión sobre la tubería inferior para evitar que se suelte debido al aumento de presión transitorio que sufre durante el cambio de posición de la válvula.
 - Anotar exactamente el tiempo, según el cronómetro del VI de control, en el que el gas empieza a pasar por el sistema de deshumidificación.
 - Dejar pasar el gas por el tubo desecador alrededor de 1 minuto, o hasta que el frente de absorción se acerque al final del lecho.
 - Volver a cambiar la posición de la válvula de tres vías, otra vez a la posición de emisión al ambiente. Durante esta operación ejercer presión sobre la tubería inferior para evitar que se suelte debido al aumento de presión transitorio que sufre durante el cambio de posición de la válvula.
 - Anotar exactamente el tiempo, según el cronómetro del VI de control, en el que el gas deja de pasar por el sistema de deshumidificación.
 - Colocar otra vez la válvula de salida del deshumidificador.
 - Pesar la masa final del sistema en una balanza analítica.
 - Fijar otro caudal de gas, y dejar que el sistema de humidificación alcance el nuevo punto estacionario.
 - Repetir los pasos anteriores controlando que el lecho no se agote totalmente.

- Apagado del sistema:
 - Fijar el caudal de gas a $0 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$, mediante la introducción del setpoint en el programa de control de Labview®.
 - Cerrar la válvula reguladora de presión del aire presurizado (o del hidrógeno), así como la válvula de paso al laboratorio.
 - Parar el VI de control.
 - Desmontar el sistema de deshumidificación y extraer el desecante agotado.
 - Introducir el gel de sílice agotado en una estufa a 110°C durante uno o dos días, hasta observar visualmente el cambio de color que indica que se ha regenerado.
 - Cerrar el programa Labview®.
 - Desconectar el cable USB del ordenador de control.
 - Apagar el interruptor general del sistema de adquisición.
 - Apagar el interruptor general del sistema de humidificación.

B.3 Protocolo de caracterización de crossovers y cortocircuitos internos

El protocolo experimental empleado para realizar los experimentos de caracterización de crossovers y cortocircuitos internos corresponde con el protocolo siguiente:

- Puesta en marcha del sistema:
 - Accionar los interruptores de alimentación del sistema de adquisición, del sistema de humidificación y del sistema de refrigeración.
 - Poner en marcha la carga electrónica, con el botón Ext. activado.
 - Fijar la temperatura de operación deseada, mediante el display del sistema de refrigeración.
 - Fijar las temperaturas de humidificación deseadas, mediante los displays del sistema de humidificación.
 - Colocar las válvulas de 3 vías en posición de bypass del sistema de humidificación.

- Sacar los tubos de hidrógeno y nitrógeno por la ventana.
- Aislar la pila de combustible de la carga electrónica, desconectando las 2 conexiones.
- Conectar el USB del sistema de adquisición al puerto USB COM5 (inferior) del ordenador de control.
- Conectar el USB de la carga electrónica al puerto USB COM7 (superior) del ordenador de control.
- Ejecutar el programa Labview®.
- Abrir y lanzar el VI Caudal constante.vi.
- Seleccionar los puertos de comunicación en el VI de control: Carga electrónica, COM7; y módulo de adquisición de datos, COM5.
- Abrir completamente las 2 válvulas de paso de hidrógeno del silo de almacenamiento de gases inflamables.
- Abrir completamente las 2 válvulas de paso de nitrógeno del silo de almacenamiento de gases inertes.
- Iniciar el VI de control.
- Fijar el grado de apertura de las 2 válvulas a la salida de la pila de combustible al 100 % (completamente abiertas), mediante la introducción del setpoint en el VI de control.
- Conectar el potenciómetro a la pila de combustible: SE-WE-borne derecho monocelda y RE-CE-borne izquierdo monocelda.
- Conectar el USB del Autolab® al puerto USB COM6 (derecho) del ordenador de control.
- Encender el Autolab®.
- Abrir el programa NOVA®.
- Cargar el procedimiento Estudio Crossovers.nox.
- Esperar a que se alcancen los setpoints de la temperatura de operación y de las temperaturas de humidificación.
- Abrir la válvula de paso del laboratorio del nitrógeno presurizado, y mediante la válvula reguladora fijar la presión deseada en la toma de nitrógeno.

- Abrir la válvula de paso del laboratorio del hidrógeno, y mediante la válvula reguladora fijar la presión deseada en la toma de hidrógeno.
 - Fijar el caudal de nitrógeno al valor deseado, mediante la introducción del setpoint en el programa de control de Labview[®].
 - Fijar el caudal de hidrógeno al valor deseado, mediante la introducción del setpoint en el programa de control de Labview[®].
 - Colocar las válvulas de 3 vías en posición de paso por el sistema de humidificación.
- Realización del experimento:
 - Una vez estabilizados caudal y temperatura esperar 2 minutos para asegurar que se alcanzan las condiciones estacionarias.
 - Dejar el sistema funcionando durante 5 minutos.
 - Lanzar el procedimiento de NOVA[®].
 - Una vez terminada la ejecución del procedimiento, se fijan las condiciones de operación del experimento siguiente.
 - Se deja el sistema funcionando el tiempo de estabilización seleccionado.
 - Se repiten los pasos anteriores.
 - Apagado del sistema:
 - Colocar las válvulas de 3 vías en posición de bypass del sistema de humidificación.
 - Cerrar completamente la válvula reguladora del hidrógeno, y la llave de paso del laboratorio.
 - Dejar a la pila de combustible operando a 1 A, mediante el control manual del NOVA[®].
 - Esperar a que se agote el hidrógeno en el interior de la pila de combustible.
 - Fijar una corriente de operación de 0 A, mediante el control manual del NOVA[®].
 - Fijar el caudal de hidrógeno a $0 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$, mediante la introducción del setpoint en el programa de control de Labview[®].
 - Cerrar completamente la válvula reguladora del nitrógeno, y la llave de paso del laboratorio.

- Fijar el caudal de nitrógeno a $0 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$, mediante la introducción del set-point en el programa de control de Labview[®].
- Cerrar el programa NOVA[®].
- Apagar el Autolab[®].
- Desconectar el USB del Autolab[®] del ordenador de control.
- Parar el VI de control.
- Fijar la temperatura de operación a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, mediante el display del sistema de refrigeración.
- Fijar las temperaturas de humidificación a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, mediante los displays del sistema de humidificación.
- Cerrar completamente las 2 válvulas de paso de hidrógeno del silo de almacenamiento de gases inflamables.
- Cerrar completamente las 2 válvulas de paso de nitrógeno del silo de almacenamiento de gases inertes.
- Cerrar el programa Labview[®].
- Desconectar los cables USB de los puertos COM5 y COM7 del ordenador de control.
- Desconectar las conexiones potenciostato-pila de combustible.
- Una vez se alcanzan los setpoints de temperatura, esperar 10 minutos.
- Apagar los interruptores de alimentación del sistema de adquisición, del sistema de humidificación y del sistema de refrigeración.

B.4 Protocolo de los experimentos con el electrolizador alcalino

El protocolo experimental empleado para realizar los experimentos con el electrolizador alcalino corresponde con el protocolo siguiente:

- Puesta en marcha del sistema:
 - Colocar la celda electroquímica horizontal sobre su soporte.

- Introducir el electrodo de trabajo por una de las boquillas horizontales de la celda.
 - Colocar el electrodo de referencia en la boquilla vertical central.
 - Colocar la espuma de Níquel en la boquilla vertical delantera, intentando minimizar la distancia con el electrodo de trabajo.
 - Preparar una disolución de KOH, disolviendo 100 g de KOH en 200 mL de agua desionizada.
 - Borbotear N_2 en la disolución durante 15 minutos.
 - Introducir la disolución de KOH por la boquilla vertical trasera, mediante un embudo.
 - Encender el sistema de refrigeración.
 - Seleccionar la temperatura de trabajo, mediante el display delantero del sistema de refrigeración.
 - Conectar el potencióstato: SE-WE-electrodo de trabajo, CE-espuma de níquel y RE-electrodo de referencia.
 - Conectar el USB del Autolab[®] al puerto USB COM6 (derecho) del ordenador de control.
 - Encender el Autolab[®].
 - Abrir el programa NOVA[®].
- Realización del experimento:
 - Cargar el procedimiento `Curva galvanostatica electrodo.nox` (modo galvanostático), o el procedimiento `Curva potenciostatica electrodo.nox` (modo potenciostático). Dichos procedimientos ya incorporan el pretratamiento.
 - Lanzar el procedimiento.
 - Cargar el procedimiento `Impedancia galvanostatica electrodo.nox` (modo galvanostático), o el procedimiento `Impedancia potenciostatica electrodo.nox` (modo potenciostático).
 - Seleccionar el punto de operación en la definición del procedimiento.
 - Seleccionar la amplitud de la perturbación en la definición del procedimiento.

- Lanzar el procedimiento.
- Repetir los últimos 3 pasos, para los diferentes experimentos de la serie experimental.
- Apagado del sistema:
 - Cerrar el programa NOVA[®].
 - Apagar el Autolab[®].
 - Desconectar el USB del Autolab[®] del ordenador de control.
 - Vaciar la celda electroquímica por el desagüe inferior.
 - Desechar la disolución de potasa según el procedimiento de gestión de residuos del laboratorio.
 - Desconectar las conexiones potencióstato-celda.
 - Desmontar y guardar adecuadamente el electrodo de referencia.
 - Desmontar y guardar adecuadamente la espuma de níquel.
 - Desmontar y guardar adecuadamente el electrodo de trabajo.

B.5 Protocolo de medida de la curva de polarización

El protocolo experimental empleado para realizar la medida de la curva de polarización de la pila de combustible corresponde con el protocolo siguiente:

- Puesta en marcha del sistema:
 - Accionar los interruptores de alimentación del sistema de adquisición, del sistema de humidificación y del sistema de refrigeración.
 - Poner en marcha la carga electrónica, con el botón Ext. activado.
 - Fijar la temperatura de operación deseada, mediante el display del sistema de refrigeración.
 - Fijar las temperaturas de humidificación deseadas, mediante los displays del sistema de humidificación.

- Colocar las válvulas de 3 vías en posición de bypass del sistema de humidificación.
- Sacar el tubo de hidrógeno por la ventana.
- Aislar la pila de combustible de la carga electrónica, desconectando las 2 conexiones.
- Conectar el USB del sistema de adquisición al puerto USB COM5 (inferior) del ordenador de control.
- Conectar el USB de la carga electrónica al puerto USB COM7 (superior) del ordenador de control.
- Ejecutar el programa Labview®.
- Abrir y lanzar el VI Caudal constante.vi.
- Seleccionar los puertos de comunicación en el VI de control: Carga electrónica, COM7; y módulo de adquisición de datos, COM5.
- Abrir completamente las 2 válvulas de paso de hidrógeno del silo de almacenamiento de gases inflamables.
- Iniciar el VI de control.
- Fijar el grado de apertura de las 2 válvulas a la salida de la pila de combustible al 100 % (completamente abiertas), mediante la introducción del setpoint en el VI de control.
- Conectar el potenciómetro a la pila de combustible: CE-borne negativo stack, mediante el cable negro corto; RE-borne izquierdo monocelda, mediante el cable negro largo; SE-borne derecho monocelda, mediante el cable rojo largo; y WE-borne positivo stack, mediante el cable rojo corto.
- Conectar el USB del Autolab® al puerto USB COM6 (derecho) del ordenador de control.
- Encender el Autolab®.
- Abrir el programa NOVA®.
- Cargar el procedimiento Curva polarización.nox.
- Esperar a que se alcancen los setpoints de la temperatura de operación y de las temperaturas de humidificación.
- Abrir la válvula de paso del laboratorio del aire presurizado, y mediante la válvula reguladora fijar la presión deseada en la toma de aire.

- Abrir la válvula de paso del laboratorio del hidrógeno, y mediante la válvula reguladora fijar la presión deseada en la toma de hidrógeno.
 - Fijar el caudal de aire al valor deseado, mediante la introducción del setpoint en el programa de control de Labview®.
 - Fijar el caudal de hidrógeno al valor deseado, mediante la introducción del setpoint en el programa de control de Labview®.
 - Colocar las válvulas de 3 vías en posición de paso por el sistema de humidificación.
- Realización del experimento:
 - Una vez estabilizados caudal y temperatura esperar 2 minutos para asegurar que se alcanzan las condiciones estacionarias.
 - Dejar el sistema funcionando durante 5 minutos.
 - Lanzar el procedimiento de NOVA®.
 - Una vez terminada la ejecución del procedimiento, se fijan las condiciones de operación del experimento siguiente.
 - Se deja el sistema funcionando el tiempo de estabilización seleccionado.
 - Se repiten los pasos anteriores.
 - Apagado del sistema:
 - Colocar las válvulas de 3 vías en posición de bypass del sistema de humidificación.
 - Cerrar completamente la válvula reguladora del hidrógeno, y la llave de paso del laboratorio.
 - Dejar a la pila de combustible operando a 1 A, mediante el control manual del NOVA®.
 - Esperar a que se agote el hidrógeno en el interior de la pila de combustible.
 - Fijar una corriente de operación de 0 A, mediante el control manual del NOVA®.
 - Fijar el caudal de hidrógeno a $0 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$, mediante la introducción del setpoint en el programa de control de Labview®.
 - Cerrar completamente la válvula reguladora del aire, y la llave de paso del laboratorio.

- Fijar el caudal de aire a $0 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$, mediante la introducción del setpoint en el programa de control de Labview[®].
- Cerrar el programa NOVA[®].
- Apagar el Autolab[®].
- Desconectar el USB del Autolab[®] del ordenador de control.
- Parar el VI de control.
- Fijar la temperatura de operación a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, mediante el display del sistema de refrigeración.
- Fijar las temperaturas de humidificación a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, mediante los displays del sistema de humidificación.
- Cerrar completamente las 2 válvulas de paso de hidrógeno del silo de almacenamiento de gases inflamables.
- Cerrar el programa Labview[®].
- Desconectar los cables USB de los puertos COM5 y COM7 del ordenador de control.
- Desconectar las conexiones potencióstato-pila de combustible.
- Una vez se alcanzan los setpoints de temperatura, esperar 10 minutos.
- Apagar los interruptores de alimentación del sistema de adquisición, del sistema de humidificación y del sistema de refrigeración.

B.6 Protocolo de medida de espectros EIS

El protocolo experimental empleado para realizar la medida de espectros EIS de la pila de combustible corresponde con el protocolo siguiente:

- Puesta en marcha del sistema:
 - Accionar los interruptores de alimentación del sistema de adquisición, del sistema de humidificación y del sistema de refrigeración.
 - Poner en marcha la carga electrónica, con el botón Ext. activado.
 - Fijar la temperatura de operación deseada, mediante el display del sistema de refrigeración.

- Fijar las temperaturas de humidificación deseadas, mediante los displays del sistema de humidificación.
- Colocar las válvulas de 3 vías en posición de bypass del sistema de humidificación.
- Sacar el tubo de hidrógeno por la ventana.
- Aislar la pila de combustible de la carga electrónica, desconectando las 2 conexiones.
- Conectar el USB del sistema de adquisición al puerto USB COM5 (inferior) del ordenador de control.
- Conectar el USB de la carga electrónica al puerto USB COM7 (superior) del ordenador de control.
- Ejecutar el programa Labview®.
- Abrir y lanzar el VI Caudal constante.vi.
- Seleccionar los puertos de comunicación en el VI de control: Carga electrónica, COM7; y módulo de adquisición de datos, COM5.
- Abrir completamente las 2 válvulas de paso de hidrógeno del silo de almacenamiento de gases inflamables.
- Iniciar el VI de control.
- Fijar el grado de apertura de las 2 válvulas a la salida de la pila de combustible al 100 % (completamente abiertas), mediante la introducción del setpoint en el VI de control.
- Conectar el potenciómetro a la pila de combustible: CE-borne negativo stack, mediante el cable negro corto; RE-borne izquierdo monocelda, mediante el cable negro largo; SE-borne derecho monocelda, mediante el cable rojo largo; y WE-borne positivo stack, mediante el cable rojo corto. Emplear un soporte con 4 pinzas para lograr mayor reproducibilidad en las conexiones. Evitar enrollar los cables.
- Conectar el USB del Autolab® al puerto USB COM6 (derecho) del ordenador de control.
- Encender el Autolab®.
- Abrir el programa NOVA®.
- Cargar el procedimiento EIS pila de combustible.nox.

- Esperar a que se alcancen los setpoints de la temperatura de operación y de las temperaturas de humidificación.
 - Abrir la válvula de paso del laboratorio del aire presurizado, y mediante la válvula reguladora fijar la presión deseada en la toma de aire.
 - Abrir la válvula de paso del laboratorio del hidrógeno, y mediante la válvula reguladora fijar la presión deseada en la toma de hidrógeno.
 - Fijar el caudal de aire al valor deseado, mediante la introducción del setpoint en el programa de control de Labview[®].
 - Fijar el caudal de hidrógeno al valor deseado, mediante la introducción del setpoint en el programa de control de Labview[®].
 - Colocar las válvulas de 3 vías en posición de paso por el sistema de humidificación.
- Realización del experimento:
 - Una vez estabilizados caudal y temperatura esperar 2 minutos para asegurar que se alcanzan las condiciones estacionarias.
 - Dejar el sistema funcionando durante 5 minutos.
 - Lanzar el procedimiento de NOVA[®].
 - Una vez terminada la ejecución del procedimiento, se fijan las condiciones de operación del experimento siguiente.
 - Se deja el sistema funcionando el tiempo de estabilización seleccionado.
 - Se repiten los pasos anteriores.
 - Apagado del sistema:
 - Colocar las válvulas de 3 vías en posición de bypass del sistema de humidificación.
 - Cerrar completamente la válvula reguladora del hidrógeno, y la llave de paso del laboratorio.
 - Dejar a la pila de combustible operando a 1 A, mediante el control manual del NOVA[®].
 - Esperar a que se agote el hidrógeno en el interior de la pila de combustible.
 - Fijar una corriente de operación de 0 A, mediante el control manual del NOVA[®].

- Fijar el caudal de hidrógeno a $0 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$, mediante la introducción del setpoint en el programa de control de Labview[®].
- Cerrar completamente la válvula reguladora del aire, y la llave de paso del laboratorio.
- Fijar el caudal de aire a $0 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$, mediante la introducción del setpoint en el programa de control de Labview[®].
- Cerrar el programa NOVA[®].
- Apagar el Autolab[®].
- Desconectar el USB del Autolab[®] del ordenador de control.
- Parar el VI de control.
- Fijar la temperatura de operación a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, mediante el display del sistema de refrigeración.
- Fijar las temperaturas de humidificación a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, mediante los displays del sistema de humidificación.
- Cerrar completamente las 2 válvulas de paso de hidrógeno del silo de almacenamiento de gases inflamables.
- Cerrar el programa Labview[®].
- Desconectar los cables USB de los puertos COM5 y COM7 del ordenador de control.
- Desconectar las conexiones potencióstato-pila de combustible.
- Una vez se alcanzan los setpoints de temperatura, esperar 10 minutos.
- Apagar los interruptores de alimentación del sistema de adquisición, del sistema de humidificación y del sistema de refrigeración.



Índices alfabéticos



Índice de cuadros de biografías

- Argand, Jean Robert, 293
Arrhenius, Svante August, 207
- Bacon, Francis Thomas, 14
Bode, Hendrik Wade, 307
Boltzmann, Ludwig Eduard, 208
Bowditch, Nathaniel, 337
Butler, John Alfred Valentine, 246
- D'Alembert, Jean le Rond, 452
De Moivre, Abraham, 377
- Faraday, Michael, 178
Fisher, Ronald Aylmer, 196
Fourier, Jean Baptiste Joseph, 371
- Galvani, Luigi, 216
Gibbs, Josiah Willard, 237
Golay, Marcel, 333
Grotthuss, Theodor Von, 59
Grove, William Robert, 11
- Heaviside, Oliver, 281
Henry, William, 264
- Joule, James Prescott, 232
- Kirchhoff, Gustav, 164
Knudsen, Martin Hans Christian, 260
Kramers, Hendrik Anthony, 475
Kronig, Ralph, 476
- Lissajous, Jules Antoine, 338
- Maxwell, James Clerk, 254
- Nernst, Walther Hermann, 241
Neumann, John von, 503
Nyquist, Harry, 309
- Ohm, Georg Simon, 168
- Savitzky, Abraham, 332
- Stefan, Josef, 255
Steinmetz, Charles Proteus, 292
- Tafel, Julius, 445
Taylor, Brook, 438
- Ulam, Stanislaw, 504
- Van't Hoff, Jacobus Henricus, 267
Vandermonde, Alexandre Théophile, 378
Volmer, Max, 247
Volta, Alessandro Giuseppe, 217
- Warburg, Emil Gabriel, 284

Índice de cuadros de información básica

- Algoritmo de Levenberg-Marquardt, 318
Análisis de la varianza, 195
ANOVA, 195
Arcotangente en 4 cuadrantes, 297
atan2, 297

Binomio de Newton, 440

Capacitancia de doble capa, 666
Carga de catalizador, 46
Caudal en condiciones normales, 95
Celda galvánica, 215
Celda voltaica, 215
Ciclo de Carnot, 35
Ciclo de vida de un mercado, 18
Coeficiente de determinación, 124
Conectores D-sub, 101
Conjunto convexo, 576
Cono, 576
Cono convexo, 576
Cono propio, 576
Constante de Faraday, 177
Convención de signos de corrientes, 159
Convención de signos de tensiones, 159
Convergencia de series, 446
Corriente farádica, 630
Corriente no farádica, 630
Criterio de d'Alembert, 451
Criterio del cociente para sucesiones, 448
Criterio del segundo cociente, 454

DE-9, 101
Diseño factorial 2^k , 554
Diseño factorial completo, 554
Diseño factorial fraccional, 554
Distribución de Boltzmann, 206
Distribución de Maxwell-Boltzmann, 206
Doble capa, 666

Ecuación de Arrhenius, 205
Ecuación de Butler-Volmer, 245

Ecuación de Maxwell-Stefan, 253
Ecuación de Nernst, 240
Ecuación de Stefan-Maxwell, 253
Ecuación de Tafel, 444
Ecuación de Van't Hoff, 266
Efecto Joule, 231
Electrolito, 51

Fórmula de De Moivre, 440
Fórmula de Euler, 440
Fórmula de Stirling, 454
Factor, 555
Fasor, 291
Filtro de Savitzky-Golay, 331
Flujo, 176
Flux, 176

Hidrógeno, 52
Humedad absoluta, 120
Humedad específica, 120
Humedad relativa, 120

Intervalo de confianza, 84
Ionómero, 49

Límite de una sucesión polinómica-potencial, 456
Ley de Henry, 263
Ley de las corrientes de Kirchhoff, 162
Ley de las tensiones de Kirchhoff, 162
Ley de los grandes números, 508
Ley de Ohm, 167
Leyes de Faraday de la electrólisis, 177
Leyes de Kirchhoff, 162

Método de Newton-Raphson, 729
Matriz de Vandermonde, 376
Modo dead-end, 106
Modo open-end, 106

Números de De Moivre, 376
Negro de platino, 47

Nivel de confianza, 84
Nivel de significación, 84
Nivel del factor, 555

Phasor, 291
Pila de concentración, 159
Plano complejo, 291
Plano de Argand, 291
Presión absoluta, 114
Presión manométrica, 114
Problemas NP, 576
Problemas NP-difíciles, 576
Puerto serie, 100

Raíces n-esimas complejas de la unidad,
376
Raíces primitivas n-esimas complejas de
la unidad, 376
Razón de humedad, 120
RS-232, 100

Serie, 446
Serie convergente, 446
Serie de Taylor, 437
Serie divergente, 446

Teorema central del límite, 506
Teorema del límite central, 506
Tercera ley de la termodinámica, 158
Tratamiento, 555

Variable output, 555
Variable respuesta, 555
Vector energético, 4