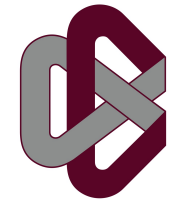
Centro de Investigación en Matemáticas, A.C.



Centro de Investigación en Matemáticas, A.C.

ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS PARA MODELOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE HIDRÓGENO A TRAVÉS DE ALGORITMOS DE ESTIMACIÓN DE DISTRIBUCIÓN

Tesis

Presentado por:

M. en C. M. Luis Daniel Blanco Cocom

en opción al Título de:

Doctor en Ciencias con Orientación en Ciencias de la Computación

Director(es) de tesis:

Dr. Salvador Botello Rionda

Dr. Sergio Ivvan Valdez Peña

Guanajuato, Guanajuato, México

Agosto de 2018

Dedicatoria

A Roberto Vallejo, por todo el amor y apoyo incondicional que me brindó en esta etapa de mi vida, por siempre estar en todo momento.

A mis padres y hermanos, por todo el apoyo y amor que me han brindado a lo largo de mis estudios.

A mis amigos, por todos los momentos divertidos que pasé con ellos durante esta etapa.

Luis Blanco

Agradecimientos

Agradezco a mis directores de tesis, el Dr. Salvador Botello Rionda y al Dr. Sergio Ivvan Valdéz Peña, por haberme dado la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación, por todo su apoyo y paciencia.

A mis sinodales, gracias por darme la oportunidad y el tiempo que dedicaron para leer este trabajo, por sus valiosos comentarios, observaciones y aportaciones.

Al Centro de Investigación en Matemáticas, A. C. (CIMAT), por haberme brindado todo el conocimiento adquirido, por los apoyos y las facilidades en las instalaciones y equipo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, México), por la beca No. 248156 otorgada para la realización de mis estudios de doctorado.

Luis Blanco

Resumen

El presente proyecto de investigación tiene como objetivo plantear una metodología de bajo costo computacional, que logre estimar adecuadamente un conjunto de parámetros en modelos matemáticos de una celda de combustible de intercambio protónico (PEM-Fuel Cell).

Debido a que los modelos son multivariables, no lineales, acoplados, complejos, y no cumplen con las características de convexidad y suavidad que se requieren en los métodos tradicionales de optimización, en los años recientes se han propuesto técnicas heurísticas y metaheurísticas, tales como algoritmos genéticos, recocido simulado, enjambre de partículas, enjambre artificial de abejas, sistema artificial inmune, evolución diferencial, etc., las cuales han aproximado exitosamente las soluciones de este tipo de problemas.

Se presentan tres modelos matemáticos que describen la curva de polarización *voltaje-densidad de corriente* de una celda de combustible de hidrógeno. Estos tres modelos son utilizados para describir un mismo fenómeno físico con mayor detalle, y para obtener resultados más precisos se presenta una metodología que los integra. Para que los modelos se ajusten a los datos experimentales, se requiere conocer un conjunto de parámetros difíciles de obtener experimentalmente, que por lo tanto deben estimarse.

La estimación de parámetros se plantea como un problema de optimización en función del error de aproximación, cuya solución se obtiene por algoritmos de estimación de distribución, los cuales son algoritmos heurísticos basados en poblaciones que evolucionan mediante el muestreo de una distribución de probabilidad, obtenida de un conjunto de individuos seleccionados de la generación anterior. Los resultados se comparan con la literatura y se analiza el desempeño de los algoritmos.

Índice general

Dedicatoria II

Agradecimientos III

Resúmen III

Índice de tablas VII

Índice de figuras XI

1. Introducción **2**

1.1. Consumo energético: proyecciones futuras 2

1.2. Motivación a la investigación de tecnologías limpias 7

1.3. Las celdas de combustible: una alternativa 10

1.4. Antecedentes en modelos de celdas tipo PEM 12

1.5. Generalidades de la investigación 16

1.5.1. Hipótesis 16

1.5.2. Planteamiento del problema 16

1.5.3. Solución propuesta 17

1.5.4. Justificación 19

1.5.5. Alcances de la investigación 19

1.5.6. Beneficios y aportaciones 20

2. Modelación de celdas de combustible tipo PEM **22**

2.1. Modelo semi-empírico 24

2.1.1. Estimación de parámetros en sistemas algebraicos 30

2.2. Modelos de capa catalítica 31
2.2.1. Descripción del modelo macro-homogéneo 33
2.2.2. Descripción de las componentes del cátodo 34
2.2.3. Difusión de oxígeno 38
2.2.4. Tasa de reacción electroquímica 39
2.2.5. Sobrepotencial de activación 41
2.2.6. Curva de polarización 42
2.2.7. Condiciones de frontera 43
2.2.8. Estimación de parámetros en ecuaciones diferenciales ordinarias 47
2.3. Modelo macro-homogéneo: perspectiva RCD 50
2.3.1. Método de elemento finito 53
2.3.2. Método de estabilización SUPG 58
2.3.3. Mallas Shishkins 60
2.3.4. Iteración de punto fijo y Factorización LU. 61
2.3.5. Método de punto fijo en el modelo RCD 65
2.3.6. Estimación de parámetros para problemas con ecuaciones diferenciales de segundo orden. 66
2.4. Simulación de los modelos matemáticos 67
2.4.1. Modelo semi-empírico 67
2.4.2. Modelo macro-homogéneo 69
2.4.3. Modelo RCD 72

3. Algoritmos de estimación de distribución 75
3.1. Métodos metaheurísticos 75
3.2. Algoritmos de Estimación de Distribución 76
3.2.1. Paradigma de los EDA's 78
3.2.2. Selección en EDA's 81
3.2.3. Estimadores pesados en los EDA's 82
3.2.4. Ejemplo comparativo 83
3.2.5. UMDA^G como algoritmo de estimación de parámetros en modelos PEMFC. 85

4. Metodologías **87**
4.1. Artículos de referencia 87
4.2. Metodología de estimación de parámetros en PEMFC 89
4.3. Metodología de integración 92

5. Resultados **94**
5.1. Estimación de parámetros 94
5.1.1. Modelo semi-empírico 94
5.1.2. Modelo macro-homogéneo 104
5.1.3. Modelo RCD propuesto 112
5.2. Dualidad de modelos: macro-homogéneo-RCD 125
5.3. Descripción de la curva de polarización semi-empírica por un modelo RCD inicial 129
5.4. Comparación de EDA's 133

6. Conclusiones. **158**

A. Parámetros base 1 **161**

B. Parámetros base 2 **162**

C. Parámetros base 3 **163**

D. Parámetros base 4 **164**

Bibliografía **165**

Índice de tablas

1.1. Reservas internacionales de petróleo [31]. 3
1.2. Características energéticas para combustibles comunes [31]. 9
1.3. Información acerca de distintos tipos de celdas de combustible, el ión con el que se activa la celda, temperatura de operación, eficiencia y aplicaciones. 11

2.1. Datos extraídos de Outerio *et al. 2008.* 28
2.2. Parámetros utilizados para describir la curva de polarización experimental presentada en [94]. 68

3.1. Parámetros utilizados en los algoritmos. 84
3.2. Comparativo de los valores reales con las aproximaciones obtenidas del A. G. y el UMDA^G. 85

4.1. Relación de modelos matemáticos presentados por distintos autores: $\surd$ = presentado en artículo, P = propuesta de modelo en esta tesis. . 88

5.1. Datos extraidos de Outerio *et al. 2008.* 95
5.2. Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Outerio-SE.* . . 96
5.3. Parámetros utilizados en el *UMDA^G Outerio-SE* para la optimización. 96
5.4. Comparación de resultados: Outerio *et al.* 2008 *vs.* UMDA^G Outerio-SE. 97
5.5. Parámetros utilizados en el *UMDA^G Song-SE* para la optimización. . 98
5.6. Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Song-SE.* 98
5.7. Resultados de la simulación a los datos de Song *et al.* (2004). 99
5.8. Parámetros utilizados en el *UMDA^G Dalasm-SE* para la optimización. 100
5.9. Resultados de la simulación a los datos de Dalasm *et al.* (2010). . . . 101

5.10. Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Dalasm-SE*. . . 102
5.11. Parámetros utilizados en el *UMDA^G Salva-SE* para la optimización. . 102
5.12. Resultados del UMDA^G Salva-SE. 103
5.13. Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Salva-SE*. 103
5.14. Parámetros utilizados en el *UMDA^G Song-MH* para la optimización. . 105
5.15. Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Song-MH*. . . . 105
5.16. Resultados comparativos del UMDA^G Song-MH y los presentados en [94]. 105
5.17. Parámetros utilizados en el *UMDA^G Dalasm-MH* para la optimización. 107
5.18. Resultados comparativos del UMDA^G Dalasm-MH con los valores presentados en [54]. 107
5.19. Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Dalasm-MH*. . . 107
5.20. Parámetros utilizados en el *UMDA^G Outerio-MH* para la optimización. 109
5.21. Resultado de los parámetros para el ajuste de la curva de polarización experimental en [79]. 109
5.22. Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Outerio-MH*. . . 109
5.23. Parámetros utilizados en el *UMDA^G Salva-MH* para la optimización. 111
5.24. Estimación obtenida con el UMDA^G Salva-MH. 111
5.25. Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Salva-MH*. . . . 111
5.26. Parámetros utilizados en el *UMDA^G Outerio-RCD* para la optimización. 113
5.27. Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Outerio-RCD*. . 113
5.28. Resultados comparativos del UMDA^G Outerio-MH y el UMDA^G Outerio-RCD. 115
5.29. Parámetros utilizados en el *UMDA^G Dalasm-RCD* para la optimización. 116
5.30. Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Dalasm-MH*. . . 116
5.31. Resultados obtenidos del UMDA^G Dalasm-RCD, el UMDA^G Dalasm-MH y valores presentados en [54]. 118
5.32. Parámetros utilizados en el *UMDA^G Song-RCD* para la optimización. 119
5.33. Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Song-RCD*. . . . 119
5.34. Resultados comparativos del UMDA^G Song-RCD con el UMDA^G Song-MH y los valores presentados en [94]. 121
5.35. Parámetros utilizados en el *UMDA^G Salva-RCD* para la optimización. 122

5.36. Comparativo de las aproximaciones del UMDA^G Salva-RCD y el UMDA^G Salva-MH. 122
5.37. Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Salva-RCD*. . . . 124
5.38. Parámetros utilizados en el *UMDA^G Song-RCD-CF* para la optimización. 126
5.39. Estimación de parámetros con el $UMDA^G$ para diferentes valores de I_δ. 126
5.40. Comparación de estimaciones en las condiciones de frontera utilizando los modelos $UMDA^G - RCD$ y MH-shooting method. 127
5.41. Soluciones de la optimización de 6 parámetros en el modelo de Song *et al.* (2004). 129
5.42. Resultados de la metodología de unificación al modelo semi-empírico. 133
5.43. Parámetros generales utilizados en los 4 $UMDA^G$. 134
5.44. Tiempos promedio en segundos de una ejecución para cada uno de los 4 $UMDA^G$ a diferentes tamaños de población. 145
5.45. Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro ξ_1. 148
5.46. Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro ξ_3. 149
5.47. Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro ξ_4. 150
5.48. Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro J_{max} (Amp). 151
5.49. Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro R_C (Ω). 152
5.50. Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro B(V). 153
5.51. Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro ψ. 154
5.52. Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro A(cm^2). 155
5.53. Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro A(cm^2). 156

5.54. Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro $f_{objetivo}$. 157

A.1. Parámetros base para los modelos propuestos derivados del modelo de Song et al.; $O_2(0) = \frac{1}{K_{O_2}}\left(\frac{P_{O_2}}{RT} - \frac{I_\delta l_{GDL}}{nFD^{eff}_{O_2,gdl}}\right)$, con $D^{eff}_{O_2,gdl} = D_{O_2,GDL}\epsilon^{\frac{3}{2}}_{GDL}$ y $K_{O_2} = \frac{1}{RT}exp\left(-\frac{666}{T} + 14.1\right)$[94]. 161

B.1. Parámetros base para los modelos propuestos derivados del modelo de Dalasm et al. en [54]. 162

C.1. Parámetros base para los modelos macro-homogéneo y RCD a los datos de Outerio et al. en [79]. 163

D.1. Parámetros base para los modelos macro-homogéneo y RCD a los datos de Salva et al. en [88] 164

Índice de figuras

1.1. Emisión de dióxido de carbono por combustible [5, 49]. 2
1.2. Consumo de energía mundial: perfiles de proyección de consumo por parte de los países de la OECD y de la no-OECD (izquierda), perfiles de consumo por tipo de combustible (derecha) [5, 49]. 4
1.3. Proyecciones sobre el precio (izquierda) y consumo (derecha) del petróleo del 2008 al 2035 [5, 49]. 5
1.4. Proyecciones sobre la generación neta de electricidad por tipo de combustible del 2008 al 2035 [5]. 6
1.5. Esquema general de una celda de combustible de hidrógeno. 12
1.6. Metodología general propuesta. 21

2.1. Curva de polarización de una celda de combustible. 23
2.2. Curva de polarización según los resultados de Outerio *et al. 2008*. . . 28
2.3. Resumen del modelo semi-empírico (ecuaciones algebraicas) 29
2.4. Concentración de oxígeno 39
2.5. Densidad de corriente 41
2.6. Sobrepotencial 42
2.7. Perdidas de potencial 43
2.8. Resumen del modelo macro-homogéneo (ecuaciones diferenciales). . . 46
2.9. Resumen del modelo RCD (ecuaciones de reacción-convección-difusión). 52
2.10. Funciones de forma lineales unidimensionales. 54
2.11. Solución y aproximación al problema con 20 elementos. 58
2.12. Funciones de forma unidimensionales lineales: estándar (izquierda), modificadas (derecha). 59

2.13. Malla Shishkin para una ecuacion singularmente perturbada. 61
2.14. Iteración de punto fijo $x_{n+1} = cos(x_n)$. 62
2.15. Comparación: simulación vs. datos experimentales. 68
2.16. Simulación: concentración de oxígeno en función de I_δ. 69
2.17. Simulación: sobrepotencial en función de I_δ (arriba), densidad de corriente en función de I_δ (abajo). 70
2.18. Simulación curva de polaraización: modelo modelo macro-homogéneo vs. semi-empírico. 71
2.19. Simulación: concentración de oxígeno para $I_\delta = 0.67\ A/cm^2$. 72
2.20. Simulación: sobrepotencial (arriba), densidad de corriente (abajo), para $I_\delta = 0.67\ A/cm^2$. 73
2.21. Comparativo y aproximaciones a la curva de polarización experimental. 74

3.1. Gráfica de la función $f(x, y)$ a minimizar (izquierda), curvas de nivel de la función $f(x, y)$ y dispersión de los individuos de la población inicial (derecha). 84

4.1. Metodología de solución de problemas para PEMFC (parte 1). 89
4.2. Metodología de solución de problemas para PEMFC (parte 2). 91

5.1. Curva de polarización según los resultados de Outerio *et al. 2008*. . . 95
5.2. Ajuste a datos experimentales presentados en [79] luego de la estimación de parámetros con el UMDA^G Outerio-SE 97
5.3. Comparativo de los modelos UMDA^G Song-SE 1 y 2 con los datos experimentales. 99
5.4. Ajuste del modelo semi-empírico a los datos de Ticianelli *et al.* presentados en [54]. 101
5.5. Curva de polarización obtenida por el $UMDA^G$ SALVA-SE. 104
5.6. Ajuste a datos experimentales presentados en [94] luego de la estimación de parámetros con un UMDA^G Song-MH. 106
5.7. Ajuste a datos experimentales presentados en [54] luego de la estimación de parámetros con un UMDA^G Dalasm-MH. 108
5.8. Ajuste a datos experimentales presentados en [79] luego de la estimación de parámetros con un UMDA^G. 110

5.9. Ajuste a datos experimentales presentados en [79] luego de la estimación de parámetros con un UMDA^G Salva-MH. 112
5.10. Ajuste: concentración de O_2 (arriba), sobrepotencial η (abajo). 114
5.11. Ajuste a datos con UMDA^G para la densidad de corriente $I_\delta = 677.58$ mA/m^2. 115
5.12. Ajuste: concentración de O_2 (arriba), sobrepotencial η (abajo). 117
5.13. Ajuste a datos con UMDA^G para la densidad de corriente $I_\delta = 7000A/m^2$. 118
5.14. Ajuste: concentración de O_2 (arriba), sobrepotencial η para $I_\delta = 0.67$ A/m^2. 120
5.15. Ajuste: densidad de corriente para $I_\delta = 0.67$ A/cm^2. 121
5.16. Ajuste: concentración de O_2 (arriba), sobrepotencial η (abajo), para $I_\delta = 4400$ A/m^2. 123
5.17. Ajuste: densidad de corriente para $I_\delta = 4400$ Am^2. 124
5.18. Comparativo: aproximaciones a la curva de polarización (arriba). Curvas de polarización del modelo macro-homogéneo para distintos valores estimados mediante el $UMDA^G - RCD - FC$ (abajo). 128
5.19. Ajustes: concentración de O_2 (arriba), sobrepotencial η (abajo). . . . 130
5.20. solución de la densidad de corriente. 131
5.21. Soluciones: densidad de corriente (arriba), curva de polarización en función de los parámetros estimados con el $UMDA^G$-RCD (abajo). . 131
5.22. Soluciones: Selección de la muestra de datos a partir de la solución macro-homogénea (arriba), ajuste con el modelo semi-empírico (abajo). 132
5.23. Curvas de polarización aproximadas (arriba), gráfica de convergencia (abajo), para una población de 100 individuos. 135
5.24. Curvas de polarización aproximadas (arriba), gráfica de convergencia (abajo), para una población de 200 individuos. 136
5.25. Curvas de polarización aproximadas (arriba), gráfica de convergencia (abajo), para una población de 400 individuos. 137
5.26. Curvas de polarización aproximadas (arriba), gráfica de convergencia (abajo), para una población de 600 individuos. 138
5.27. Curvas de polarización aproximadas (arriba), gráfica de convergencia (abajo), para una población de 800 individuos. 139

5.28. Estadísticas para los parámetros: ξ_1 (arriba), J_{max} (abajo). 140
5.29. Estadísticas para los parámetros: ξ_3 (arriba), ξ_4 (abajo). 141
5.30. Estadísticas para los parámetros: R_C (arriba), B (abajo). 142
5.31. Estadísticas para los parámetros: ψ (arriba), A (abajo). 143
5.32. Estadísticas para los parámetros L_c. 144
5.33. Curvas de polarización para la mediana: $UMDA^G - FT$ para las 5 poblaciones de prueba (arriba), $UMDA^G - FP$ para las 5 poblaciones de prueba (abajo). 146
5.34. Curvas de polarización para la mediana: $UMDA^G - DT$ para las 5 poblaciones de prueba (arriba), $UMDA^G - DP$ para las 5 poblaciones de prueba (abajo). 147

Capítulo 1

Introducción

1.1. Consumo energético: proyecciones futuras

Uno de los principales problemas a los que se enfrenta la sociedad del siglo XXI es la contaminación, el rápido crecimiento de las ciudades provoca una excesiva producción de contaminantes, basura, residuos tóxicos, etc. que afectan al ecosistema.

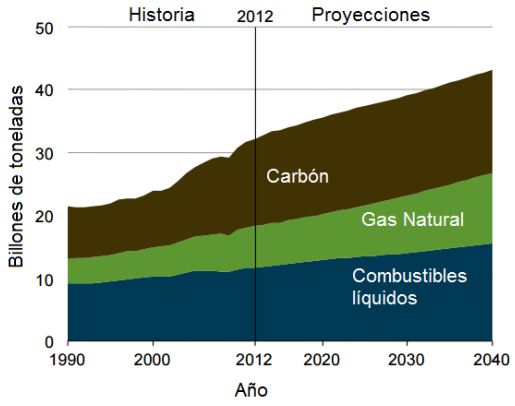


Figura 1.1: Emisión de dióxido de carbono por combustible [5, 49].

El incremento en las emisiones contaminantes es un grave problema ambiental debido a que las emisiones contaminantes relacionadas con dióxido de carbono aumentarán. Proyecciones del *IEO2016 Reference Case* [49] predicen que las emisiones de CO_2 generadas por el uso de la energía crecerán de 32.2 billones de toneladas

métricas en 2012 a 35.6 billones de toneladas métricas en 2020 y a 43.2 billones de toneladas métricas en 2040, un incremento del 34 % al final del período de proyección, figura 1.1.

País	Reservas de petróleo (billones de barriles)
Arabia Saudita	267
Canadá	179
Irán	132
Irák	115
Kuwait	104
Emiratos Árabes Unidos	98
Venezuela	80
Rusia	60
Libia	39
Nigeria	36
Estados Unidos	21
China	18
Qatar	15
México	13
Argelia	11
Brasil	11
Otros	91
TOTAL	1290

Tabla 1.1: Reservas internacionales de petróleo [31].

Aunado al incremento de contaminantes se suma el gran consumo de energéticos obtenidos en su mayoría de combustibles fósiles, los cuales están teniendo dificultades para su extracción, debido a que algunas de las reservas importantes de petróleo se encuentran en países políticamente inestables y/o en guerra (tabla 1.1), lo que provoca un problema de obtención y refinación que encarece la producción de dichos combustibles [5, 31, 49].

La International Energy Outlook 2016 [49] informa que el consumo de energía mundial llegará de 549 Quad (cuatrillones BTU) en 2012 a 629 Quad en 2020 y a 815 Quad en 2040, un incremento del 48 % del 2012 al 2040, figura 1.2 (izquierda). Gran

parte del incremento en el consumo energético ocurre en países que se encuentran fuera de la Organización para la Cooperación Económica y Desarrollo (OECD, por sus siglas en inglés), donde la demanda es impulsada por el inminente crecimiento económico a largo plazo. El uso de la energía en los países fuera de la OECD se incrementa en un 71 % comparado con un incremento del 18 % para las economías pertenecientes a la OECD [5, 49].

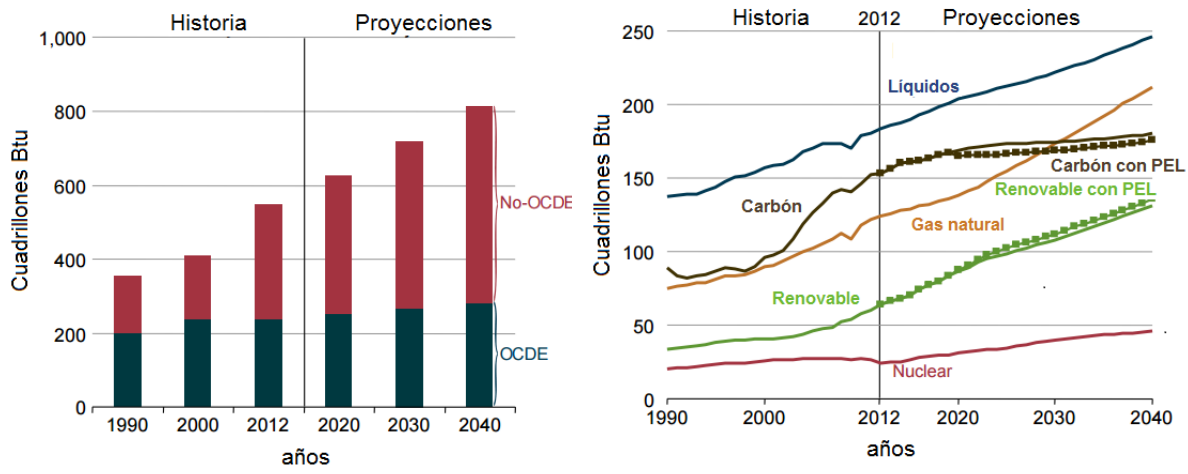


Figura 1.2: Consumo de energía mundial: perfiles de proyección de consumo por parte de los países de la OECD y de la no-OECD (izquierda), perfiles de consumo por tipo de combustible (derecha) [5, 49].

En la figura 1.2 (derecha), se presentan las proyecciones futuras del incremento en el consumo de los diferentes energéticos, obtenidos con base a las proyecciones del alto precio del petróleo. La demanda total de energía se incrementaría en un 1.4 % por año. Las energías renovables adquieren un papel importante debido a su rápido incremento dentro las fuentes de producción de energía mundial, el consumo se incrementa en un 2.6 % por año [5, 49]. El incremento en el uso y generación de energías renovables serán producto de los precios relativamente altos del petróleo (figura 1.3-izquierda), así como de las medidas relacionadas con al impacto ambiental que tienen los combustibles fósiles, y el incremento de iniciativas gubernamentales para el uso de energías renovables en el algunos países en el mundo.

El consumo de petróleo y otros combustibles líquidos declina de 33 % en 2012 a

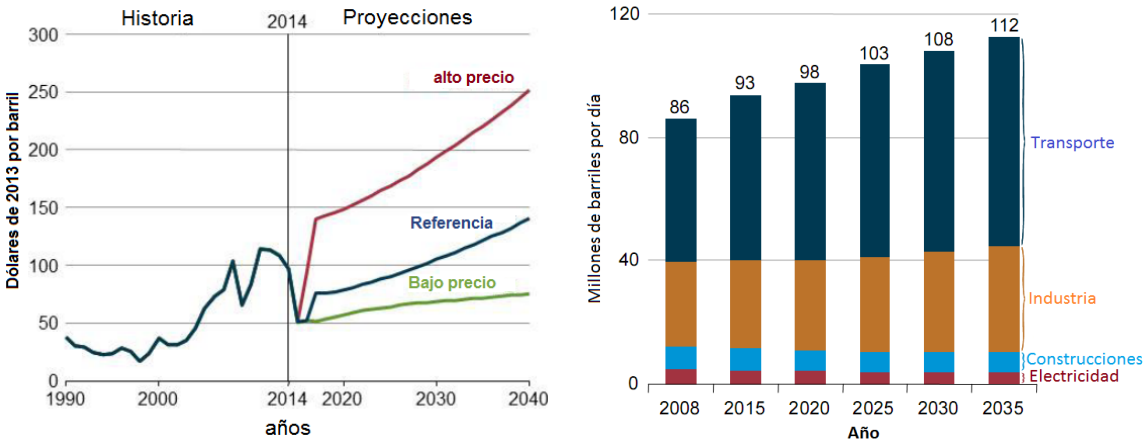


Figura 1.3: Proyecciones sobre el precio (izquierda) y consumo (derecha) del petróleo del 2008 al 2035 [5, 49].

30 % en 2040. El consumo se incrementa principalmente en el sector industrial y de transporte y declina en los sectores de construcción y producción de electricidad. El decrecimiento en los combustibles líquidos se da en el sector residencial, comercial y el sector energético, como resultado de la inestabilidad en los precios mundiales del petróleo, lo que conduce a utilizar combustibles alternativos siempre que sea posible. Caso contrario sucede con el sector de transporte, el cual continua con un incremento estimado de 1.4 % anual de 2012 a 2040.

El consumo del gas natural se incrementará en un 1.9 % en promedio anual, según el *IEO2016 Reference Case* [49]. Los precios del gas natural resultarán más competitivos que los precios del petróleo, soportando el crecimiento en el consumo de gas natural. El carbón por su parte, continúa siendo una de las principales fuentes de energía, especialmente en los países de Asia no pertenecientes a la OECD, donde la combinación de rápido crecimiento económico y las reservas nacionales de carbón apoya el crecimiento de la demanda de carbón, estimándose un incremento en el consumo mundial de 0.6 % en promedio por año del 2012 al 2040 [49].

La generación neta de electricidad mundial se estima incrementarse en 69 % al 2040, incrementando de 21.6 trillones de kilowattshora en 2012 a 25.8 trillones de kilowattshora en 2020 y 36.5 trillones de kilowattshora en 2040, mientras que la

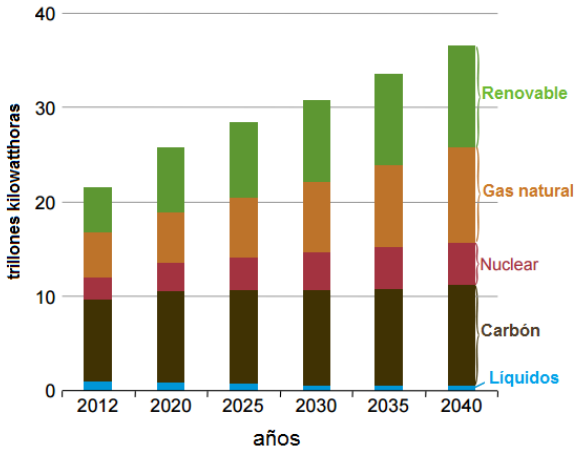


Figura 1.4: Proyecciones sobre la generación neta de electricidad por tipo de combustible del 2008 al 2035 [5].

demanda total de energía eléctrica crece a 1.6 % por año. El rápido crecimiento en la generación de electricidad se debe al crecimiento económico de los países que no pertenecen a la OECD, como respuesta a la demanda creada por el sector doméstico y expansiones comerciales, incluyendo hospitales, edificios, centros comerciales, etc. En las naciones OECD, donde las infraestructuras ya se encuentran en relativo equilibrio y el crecimiento de la población es relativamente bajo o en ocasiones declinante, la tasa en el incremento de generación de de electricidad será menor, estimando un 1.2 % por año del 2008 al 2035 [5, 49].

La generación de electricidad a nivel mundial en las próximas décadas estará dada por carbón, gas natural, hidroeléctrica y energía nuclear, figura 1.4. Se estima que el carbón será el principal combustible empleado en la generación de energía eléctrica, sin embargo, este declina en uso, del 40 % del total generado en 2008 decae a 37 % para el 2035, según estimaciones. Parte del uso de combustibles líquidos también decae, con los altos precios del petróleo, los combustibles alternativos se usarán para sustituir a los líquidos inflamables siempre que sea posible, el uso del gas natural y las fuentes de energía renovables se incrementará como parte de la generación total de energía. Los porcentajes de gas natural aumentan de 22 % en 2008 a 24 % para el 2035, y las energías renovables se incrementan de 19 % a 23 %, según el *IEO2011 Reference Case* [49]. La generación renovable de electricidad es

una de las fuentes de más rápido crecimiento, llegando a tener una tasa anual de incremento de 3.0 %, sobrepasando el incremento promedio anual del gas natural (2.6 %), energía nuclear (2.4 %) y carbón (1.9 %). Las políticas gubernamentales e incentivos mundiales apoyarán la rápida construcción de instalaciones de generación de electricidad renovable.

Las reservas oficiales mexicanas de petróleo son de alrededor de 24 mil millones de barriles, (aproximadamente petróleo para 32.8 años) y se podría duplicar su duración al emplear una tecnología como las celdas de combustible al disminuir el consumo actual de casi dos millones de barriles diarios reportado para 1998, en la generación de energía eléctrica, así como en autos y en la industria [37, 64].

Debido a toda las problemáticas antes mencionadas, el desarrollo de fuentes alternativas de energía es uno de los principales temas de investigación a nivel global, debido a que las fuentes de extracción de petróleo se hacen cada vez mas difíciles de alcanzar y la demanda de combustibles fósiles incrementa la contaminación ambiental, provocando el efecto invernadero y cambio en las temperaturas superficiales, lo que conlleva a un inminente cambio climático que afecta al planeta, la cual debe contrarrestarse con medidas para controlar la contaminación y emisiones contaminantes [31].

1.2. Motivación a la investigación de tecnologías limpias

El estudio de las fuentes alternativas tienen su motivación en cuatro problemáticas principales [49]:

- Disminución de las reservas limitadas de petróleo.
- Preocupación por el cambio climático.
- Incremento en los precios de combustibles fósiles.
- Deseo por la independencia energética y seguridad.

Existen alternativas a la dependencia del carbón, el petróleo y el gas natural, tales como la energía hidroeléctrica y nuclear, las cuales se utilizan a gran escala,

sin embargo, estas fuentes de energía tienen desventajas como destruir cuencas hidrográficas o desplazar comunidades para el caso de la hidroeléctrica [34]. La energía nuclear, por su parte, produce desperdicios radiactivos y provoca riesgos de desastres en las plantas eléctricas. Por ello, una nueva generación de tecnologías energéticas aprovecha los recursos limpios e inagotables, las fuentes alternativas de energía derivadas de fuentes renovables como el sol, viento y biomasa, ya que cuentan con un gran potencial para solventar las necesidades energéticas futuras.

Los combustibles como etanol, metanol e hidrógeno, pueden denominarse como "biocombustibles"debido a que se pueden obtener a partir de procesos biológicos relacionados con microorganismos o plantas, sin embargo, existen factores como la disponibilidad de recursos, innovación tecnológica, políticas de regulación ambiental de emisiones de efecto invernadero, subsidios gubernamentales para la extracción y procesamiento de combustibles, y el soporte para fuentes alternativas de energía, afectan, en cierta medida, el resultado de utilización de uno u otro combustible alternativo [31, 86]. Por tanto, el estudio y desarrollo de los procesos de producción de biocombustibles y bioenergéticos, así como la factibilidad económica de dichos procesos deben ser temas de gran relevancia en investigación.

El plan de "cero emisiones" es una de las ideas asociadas a la obtención de energía limpia, es decir, los desechos, agua y calor obtenidos de algún proceso pueden ser utilizados como materia prima o energético para otro proceso, y así, recuperar todos los posibles subproductos y reducir los desechos maximizando la eficiencia del proceso de obtención de energía o biocombustibles [31, 86]. La producción de etanol y biodiesel se dirigen hacia este camino. En la fermentación de etanol, 0.96 kg de CO_2 se produce por kilogramo de etanol generado. El CO_2 puede ser alimento para algas en bioreactores para producir aceites que podrían utilizarse en la producción de biodiesel. Aproximadamente 1.3 kg de CO_2 es consumido por kilogramo de algas producidas, o 0.5 kg de aceite de alga producida por cadenas de oleaginous [31].

El uso de tecnologías de procesamiento "verde", es una alternativa para reemplazar los actuales procesamientos químicos de producción, por ejemplo, el CO_2 puede ser utilizado para la extracción de aceites y compuestos neutracéuticos a partir de la biomasa en vez de utilizar solventes orgánicos tóxicos.

Los procesos de producción limpios y reutilización de residuos son una alternativa

Combustible	Densidad de Energía (KJ/g)	Densidad (kg/m^3)	Contenido Energético (GJ/m^3)
Hidrógeno	143.0	0.898	0.0128
Metano (gas natural)	54.0	0.7167	0.0387
Diesel	46.0	850	39.1
Gasolina	44.0	740	32.6
Aceite de Soya	42.0	914	38.3
Biodiesel	40.2	885	35.6
Carbón	35.0	800	28.0
Etanol	29.6	794	23.5
Metanol	22.3	790	17.6
Madera blanda	20.4	270	5.5
Madera dura	18.4	380	7.0
Aceite de canola	18.0	912	16.4
Bagazo	17.5	160	2.8
Cáscara de arróz	16.2	130	2.1
Aceite de pirólisis	8.3	1280	10.6

Tabla 1.2: Características energéticas para combustibles comunes [31].

altamente factible, al igual que la obtención de energía a partir de fuentes renovables, por ejemplo, una comparación entre el contenido energético de biocombustibles revela que el gas de hidrógeno tiene la más alta densidad energética de los combustibles más comunes (tabla 1.2) y es relativamente sencillo de obtener mediante tratamiento de aguas residuales [63, 86]. Cada biocombustible tiene limitaciones a su grado de aplicabilidad y obtención, como se mencionó anteriormente, por ello, la importancia de realizar estudios para conocer la factibilidad que tiene cada uno.

Existe la necesidad de encontrar una fuente de energía que se pueda almacenar y transformar fácil y rápidamente en electricidad. Entre las tecnologías que cumplen el requerimiento están las baterías, los volantes de inercia, y los ultra-condensadores, sin embargo, el hidrógeno está emergiendo como el vector energético más efectivo para almacenar energía [34].

El hidrógeno no es fuente primaria de energía, no es un combustible que se pueda extraer directamente de la tierra como el gas natural. Se puede producir hidrógeno a partir del agua utilizando un electrolizador, impulsado por electricidad obtenida

de la energía solar o eólica. Este electrolizador divide el agua, produciendo oxígeno puro e hidrógeno [31, 34].

El hidrógeno se puede comprimir y almacenar en tanques por horas, días, e incluso por varios meses hasta que se lo necesite. El hidrógeno representa energía almacenada. El hidrógeno se puede quemar como cualquier combustible para producir calor, impulsar un motor, o producir electricidad.

1.3. Las celdas de combustible: una alternativa

El estudio de la generación de energía limpia involucra una serie de tecnologías relacionadas con el tratamiento de la energía solar, eólica, hidráulica, biomasa, entre otras fuentes renovables, cuya importancia radica en tratar de contrarrestar el incremento de emisiones contaminantes, así como encontrar fuentes sustitutas al petróleo.

Entre la gama de tecnologías de producción de energía limpia se encuentran las celdas de combustible, las cuales son dispositivos electroquímicos capaces de convertir la energía química contenida en un combustible (hidrógeno, metanol, etanol, aguas residuales, etc.) a energía eléctrica de manera directa a través de reacciones electrocatalíticas. Usan diferentes electrolitos, y dependiendo de sus condiciones de operación y uso reciben su nombre, así, existen celdas de combustible de alta temperatura, las cuales operan a temperaturas mayores a 200°C y de baja temperatura, las que operan a menos de 200°C [21]. Las celdas se clasifican según alguna característica, por ejemplo la temperatura o por el electrolito que utilizan, esta quizá sea la más decriptiva.

Las celdas de combustible tienen distintas aplicaciones: transporte (vehículos terrestres), aplicaciones móviles (sustitución de baterías de videocámaras, computadoras portátiles, telefonía celular y otros equipos electrónicos.), generación de energía estacionaria mediante sistemas combinados de calor y potencia, (abastecimiento de electricidad y calor a un edificio o casa-habitación); y vehículos espaciales. Para estas aplicaciones existen diferentes tipos de celdas que se pueden elegir dependiendo de la potencia requerida.

Las celdas de combustible se clasifican preferentemente en función del electrolito utilizado. Según la clasificación, las celdas se construyen con distintos materiales y se

caracterizan por un rango de temperatura de operación distinto, aunque presentan la misma reacción básica de oxidación de hidrógeno. La tabla 1.3 incluye datos sobre las celdas de combustible.

Tipo de celda	**Ión**	**Temperatura**	**Eficiencia**	**Aplicaciones**
Alcalina (AFC)	OH^-	$50 - 200°C$	70 %	Usada en vehículos espaciales
Membrana de intercambio protónico (PEMFC)	H^+	$25 - 80°C$	≈ 40 %	Transporte, aplicaciones móviles y sistemas CHP de baja potencia
Metanol directo (DMFC)	H^+	$50 - 80°C$	≈ 40 %	Transporte, aplicaciones móviles y sistemas CHP de baja potencia
Ácido fosfórico (PAFC)	H^+	$\approx 220°C$	> 40 %	Sistemas CHP de 200kW de potencia
Carbonato fundido (MCFC)	CO_3^{2-}	$\approx 650°C$	> 60 %	Adecuada para sistemas CHP de media y alta potencia (MW)
Óxido sólido (SOFC)	O^{2-}	$500 - 1000°C$	> 70 %	Adecuada para todos los niveles de potencia (MW) (baja, media, alta)

Tabla 1.3: Información acerca de distintos tipos de celdas de combustible, el ión con el que se activa la celda, temperatura de operación, eficiencia y aplicaciones.

Algunos tipos de celdas son más adecuados para ciertas aplicaciones que otros, dependiendo entre otras cosas, de las condiciones bajo las cuales operan.

Las celdas de combustible de hidrógeno basadas en membranas poliméricas de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEM-FC), trabajan a baja temperatura, tienen una alta eficiencia y bajas emisiones contaminantes [20, 21, 63]. Estan conformadas por dos electrodos: ánodo y cátodo. En el ánodo se producen las reacciones electroquímicas que oxidan el combustible produciendo agua, mientras

que el oxidante (oxígeno) es reducido en el cátodo, figura 1.5. Este proceso no sigue el teorema de Carnot, de este modo se esperan eficiencias energéticas del $40\,\% - 50\,\%$ en energía eléctrica, y del $80\,\% - 85\,\%$ en la energía total (electricidad y calor) [103].

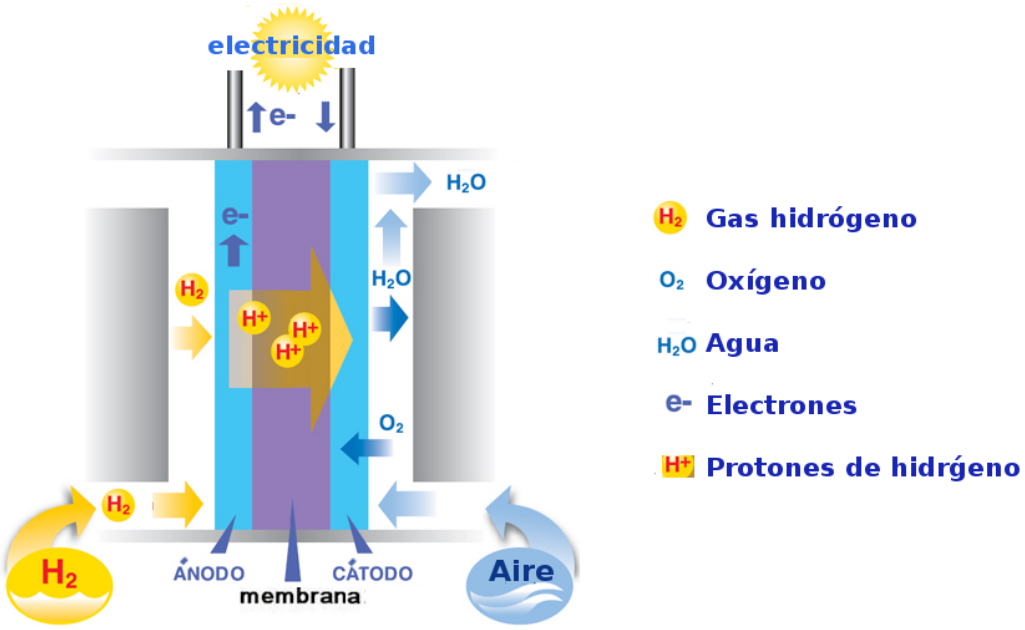


Figura 1.5: Esquema general de una celda de combustible de hidrógeno.

1.4. Antecedentes en modelos de celdas tipo PEM

Debido a la importancia y estudio de las fuentes alternativas de energía, existe varias investigaciones relacionadas a los procesos de producción, manipulación y obtención de energías limpias [31, 63]. En el ámbito de las celdas de combustible existen investigaciones que permiten explorar modelos bajo efectos de ciertas condiciones de operación, morfología física y cinéticas de los procesos electroquímicos [1, 13, 71, 89].

Debido a la duración de los procedimientos experimentales, prueba y análisis de ciertas propiedades en los materiales, geometría, ensamblaje, etc. que conlleva la creación de una celda de combustible, por lo general se trabaja multidisciplinaria-

mente con varias ramas de la ciencias, utilizando herramientas de distintas áreas, como física, química, matemáticas, computación, entre otras.

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico tiene características que las hacen únicas comparadas con otros tipos de celdas de combustible, ya que trabajan a temperaturas relativamente bajas (80°C), tienen una alta densidad energética y alta modularidad. La operación a bajas temperaturas permite obtener resultados de manera rápida y menos fatiga de los componentes del sistema, resultado en mayor durabilidad, los cuales pueden ser diseñados en diferentes aplicaciones, particularmente en aplicaciones móviles y generación de energía a escala pequeña [79].

Para el monitoreo, buen funcionamiento y diseño de sistemas basados en celdas de combustible, se requiere de una modelación matemática que nos permita describir los distintos procesos involucrados en el rendimiento de dichos sistemas, estudiar aspectos característicos relacionadas con ciertos procesos físicos, químicos, electroquímicos y demás reacciones o dinámicas que pudieran presentarse en los experimentos, y que no se pueden medir con exactitud, he aquí la importancia de simulaciones para facilitar las producciones y reducir costos experimentales. Los instrumentos de simulación computacional utilizados para el análisis de las configuraciones para cada celda creada son técnicas de optimización y cómputo eficiente, debido a la gran cantidad de información con la que se trabaja de manera numérica, y así optimizar tiempos y costos, además de prevenir experimentación fallida.

En la literatura existe una gran cantidad de estudios relacionados con la modelación y simulación de las celdas de combustible clasificados en dos diferentes tipos de aproximaciones y modelos [54, 79, 90, 94]:

- modelos empíricos y semi-empíricos, aplicados para predecir los efectos de diferentes parámetros de entrada sobre la curva de polarización voltaje-corriente, sin examinar a profundidad los fenómenos electroquímicos involucrados en la operación de las celdas, comúnmente se utilizan para pilas de combustible.

- modelos dinámicos, los cuales tienen como objetivo simular calor, transferencia de masa y fenómenos electroquímicos presentes en la celda.

Trabajos iniciales sobre modelación de celdas de combustible fueron reportados por Bernardi y Verbrugge [15], y Springer *et al.* [95], los cuales presentan modelos

unidimensionales, isotérmicos y en estado estable, que proveen un punto de vista fundamental en la relevancia de los fenómenos de transporte como el agua a través de la membrana y la difusión de gas en los electrodos.

Modelos 1D recientes incluyen una variedad de mejoras tales como la simplificación de la alta no linealidad en las ecuaciones, consideraciones en las condiciones no saturadas y supersaturadas, y tomando en cuenta condiciones no isotérmicas [54, 94]. Por otro lado, existen modelos 2D, propuestos con la finalidad de estudiar y analizar las direcciones longitudinal y transversal de la celda, y que puede ser clasificadas según estas [97].

Una clasificación de estos modelos son los modelos 2D ATC (along-the-channel), que consideran variaciones a lo largo del canal y a través de la membrana, Fuller y Newman [39], presentan una teoría para describir el transporte de las especies en la membrana. Nguyen y White, proponen un modelo donde describen el transporte de agua de una celda utilizando el modelo de Springer [76]. Otra clasificación son los modelos 2D CTC (cross-the channel), consideran variaciones en el cruce del canal y a través de las direcciones de la membrana. Dannenberg *et al.* [28], presentan un modelo 2D ATC donde la capa catalítica del cátodo es descrito en términos de aglomeraciones de catalizador.

Todos los modelos mencionados son modelos cuasi 2D ATC, en los cuales las ecuaciones en 2D son resueltas separadamente. Los primero modelos 2D ATC son reportados por Gurau *et al.* [46], en su modelo una celda de combustible es dividida en tres dominios computacionales donde se emplean las ecuaciones de balance de momento, transporte de energía, continuidad y concentración de especies, cada dominio describe el hidrógeno, aire y agua líquida, respectivamente. Wang *et al.* en [108] presenta un modelo 2D ATC completo donde el flujo y el transporte de reactantes y productos en el cátodo fueron analizados. Unos de los inconvenientes de los modelos ATC, es que usualmente consideran al sobrepotencial constante en la capa catalítica, lo cual no es completamente válido [97]. Otra limitación es que no pueden ser empleados para investigar el fenónemo de transporte en la dirección transversal del canal. Consecuentemente, no puede ser utilizado para investigar la influencia de la geometría del campo de flujo sobre el rendimiento de la celda de combustible. Para analizar la influencia de los platos bipolares. West y Fuller, desarrollaron un modelo

2D CTC, sin embargo, el modelo desprecia el transporte de electrones (o considera una conducción infinita para el transporte de electrones), lo que por su parte Sun *et al.* consideran que es significativamente importante la localización y la tasa a la cual ocurre la reacción electroquímica. Basado en modelos 2D , Kulikovsky presenta un modelo cuasi tridimensional, el cual toma en cuenta el mecanismo de transporte en el compartimiento del cátodo [57, 58].

Uno de los primeros modelos 3D es propuesto por Dutta *et al.*, en el cual utiliza volúmenes de control para aproximar las ecuaciones gobernantes usando el solver CFD de Fluent^{TM} [33], con el cual se calculan la distribución de velocidad y presión en los canales y la capa difusora de gas resolviendo las ecuaciones de Navier Stockes en 3D. Las reacciones electroquímicas en la capa catalítica son modeladas por balances de masa de las fuentes. Berning *et al* [16–18], presentan un modelo 3D utilizando software comercial CFX-4.3 para resolver las ecuaciones diferenciales que son similares a las de Dutta *et al.*. Por su parte, Siverten y Djilali realizan un modelo 3D de una monocelda mediante el Software comercial Fluent 6 [93] reportando que para las zonas de pérdidas por activación y óhmicas la solución obtenida mediante sus simulaciones se adapta de forma precisa a los resultados experimentales, sin embargo, a altas densidades de corriente (zona de pérdidas por concentración), los resultados experimentales y los obtenidos cada vez difieren más. A pesar de obtener una solución muy aproximada a la real para bajas y medias densidades de corriente, el modelo utilizado en [93] tiene varias simplificaciones. En este caso no se ha modelado el flujo multifásico (todo el agua que se produce es en fase gaseosa), la membrana se supone completamente humidificada y se desprecia la transferencia de calor debido a las pérdidas óhmicas.

Debido a que los modelos son multivariables, no lineales, acoplados y complejos [10], se tiene una calibración de los modelos en función a cierto conjunto de parámetros. En los años recientes, se ha observado que los métodos tradicionales de optimización resultan difíciles de aplicar, y las técnicas heurísticas y metaheurísticas han sido tomadas en cuenta y alcanzando relevancia en este tipo de problemas, tales como algoritmos genéticos [72], recocido simulado [79], enjambre de partículas [112], enjambre artificial de abejas [10], búsqueda armónica [7], sistema artificial inmune [8], algoritmos de optimización basados en p-sistemas [115], seeker optimization

algorithm [27], optimización del apareamiento de aves [11] y evolución diferencial [25].

1.5. Generalidades de la investigación

En este trabajo se propone la formulación de modelos matemáticos de PEMFC, que permitan estudiar y analizar su comportamiento en estado estacionario, mediante curvas de polarización.

1.5.1. Hipótesis

A partir de la formulación de distintos modelos matemáticos y la estimación de parámetros asociados a una curva de polarización es posible predecir el comportamiento en estado estacionario de celdas de combustible tipo PEM.

1.5.2. Planteamiento del problema

La utilización generalizada de las celdas de combustible como fuente alterna de generación de energía para sistemas y equipos (móviles y estacionarios), no es posible aún, debido a factores como tecnología en desarrollo, y altos costos de fabricación y producción, además la energía obtenida de las celdas requiere etapas externas de acondicionamiento y almacenaje para ser aprovechados. El desarrollo de esta tecnología integra esfuerzos de gobiernos, empresas e instituciones de investigación, con el objetivo de hacer accesible su utilización [35].

La obtención de un modelo computacional robusto y óptimo para su implementación en emuladores o simuladores, ayuda a perfeccionar los sistemas de acondicionamiento y a diseñar estrategias de control basados en celdas. Si el modelo empleado es capaz de predecir el comportamiento de las celdas fielmente, entonces, dichos sistemas y estrategias serán mucho más eficientes.

Por lo tanto, surge el problema de obtener una metodología computacional adecuada asociada al modelo matemático que sea capaz de predecir el comportamiento de una celda de combustible real, en su régimen estacionario o transitorio. Este modelo debe ser satisfactorio, de modo que pueda proporcionar información suficiente

para un amplio rango de operación.

1.5.3. Solución propuesta

En esta investigación se presentan tres modelos 1D, con los cuales se puede describir aspectos físicos de una celda de combustible a partir de datos experimentales, en particular, describen el comportamiento de la curva de polarización *voltaje-densidad de corriente* de una celda de combustible de hidrógeno.

Se propone utilizar datos experimentales presentados por diversos autores y utilizar una metodología de estimación de parámetros que permita el ajuste de las simulaciones a los datos experimentales por medio de una optimización en el sentido de mínimos cuadrados, y así, comparar los resultados con la literatura y analizar el desempeño de los algoritmos propuestos.

Esta investigación tiene fundamentos en los siguientes modelos,

- Un modelo semi-empírico, que describe una curva de polarización [67, 80]. Consta de un conjunto de parámetros que resultan difíciles de medir experimentalmente, pero pueden ser estimados mediante alguna técnica numérica.
- Un modelo macro-homogéneo, obtenido de los modelos presentados por Dalasm *et al.* [54] y Song [94], que describen la dinámica electroquímica de los sustratos y productos de la PEMFC mediante el estudio de un conjunto de parámetros físicos.

Con los modelos antes mencionados se propone un modelo matemático de tipo Reacción-Convección-Difusión (RCD), que se explicará en las siguientes secciones.

Para que un modelo matemático con su respectivo conjunto de parámetros describa correctamente una curva de polarización, se propone un proceso que consta de 3 pasos y describe la manera de proceder ante el problema de estimación de parámetros de modelos matemáticos para una PEMFC.

La metodología se presenta a continuación y se ilustra en la figura 1.6:

Metodología propuesta para estimar parámetros.

- Paso 1. Revisión de literatura y comprensión del problema.
  - Analizar a profundidad la problemática general de las PEMFC.
  - Encontrar las áreas de oportunidad para las aportaciones de la tesis.
- Paso 2. Proceso de solución de los modelos.
  - Planteamiento de los modelos matemáticos
  - Elección de los algoritmos y técnicas numéricas según el tipo de modelo matemático
  - Generación de código computacional que resuelvan los problemas formulados.
- Paso 3. Ejecución, ajuste y estimación de parámetros.
  - Indicar las condiciones iniciales, de frontera, así como datos experimentales.
  - Mientras no se alcance la tolerancia de la función del error de aproximación a los datos.
    - Indicar el conjunto de parámetros a utilizar en el modelo seleccionado.
    - Ejecución del modelo matemático seleccionado resuelto con la metodología correspondiente.
    - Contrastar aproximaciones con los datos experimentales y medir función del error.
  - Finalizar con el modelo que emula la realidad mediante el ajuste de los parámetros.

Para calibrar los modelos seleccionados y propuestos de las PEMFC se utilizan algoritmos de estimación de distribución (EDA's), algoritmos heurísticos de optimización que basan su búsqueda en poblaciones que evolucionan, mediante el muestreo de una distribución de probabilidad, la cual es estimada de un conjunto de individuos seleccionados de la generación anterior.

1.5.4. Justificación

Este trabajo se encuentra enmarcado dentro de las líneas de investigación de:

- Generación de energías limpias: debido al estudio, comprensión y análisis de los distintos procesos que se tienen al obtener electricidad a partir de hidrógeno.
- Modelación matemática: la formulación en la cual se integran las distintas partes que conforman una celda con los procesos involucrados para la conversión de energía química en energía electrica.
- Análisis numérico y optimización: el uso de distintas técnicas numéricas asociada a la simulación de los modelos matemáticos utilizados para describir el perfil de las curvas de polarización experimental, mediante híbridos de algoritmos propuestos.
- Estudios multidisciplinarios: el estudio de celdas integra disciplinas tales como, electroquímica, mecánica, electrónica, etc.

1.5.5. Alcances de la investigación

Esta investigación desarrolla un método para emular el comportamiento de una PEMFC a partir de una curva de polarización, en particular se obtiene:

- Una metodología de estimación de parámetros a modelos semi-empíricos [79], validado en conjuntos de datos experimentales presentados por 4 distintos autores [54, 80, 88, 94].
- Una metodología de estimación de parámetros para el modelo macro-homogéneo [54], considerando técnicas para resolver un problema de condiciones en la frontera y ajustar un conjunto de parámetros físicos seleccionados. Validado en conjuntos de datos experimentales presentados por 4 distintos autores [54, 80, 88, 94].
- Propuesta en este trabajo de un modelo de reacción-convección-difusión (RCD), derivado del modelo macro-homogéneo que describe los procesos de convección

dominante en la región de la curva de polarización asociada a pérdidas por concentración.

- Una metodología de estimación de parámetros a modelos RCD que integran distintas técnicas numéricas: elemento finito, mallas shishkin, punto fijo, θ-método. Validado en conjuntos de datos experimentales presentados por 3 distintos autores [54, 80, 94].
- Una metodología integrada de estimación de parámetros seleccionados de cada modelo utilizando 4 distintos algoritmos de estimación de distribución. Validado con datos experimentales presentados en [88].
- Una metodología que integra los puntos anteriores, que permite analizar una PEMFC pasando de un modelo a otro. Validado en datos de la cruva de polarización extraída de [94].
- Programas computacionales con las metodologías antes mencionadas.

1.5.6. Beneficios y aportaciones

Esta tesis contribuye al estudio de la tecnología de celdas de combustible, mediante la aportación del uso de distintos modelos matemáticos 1D para describir o predecir el comportamiento en régimen estacionario de una PEMFC. Los beneficios que se obtiene de esta investigación son:

- Metodologías para estimar parámetros en modelos semi empíricos, macrohomogéneos y RCD de PEMFC que describen curvas de polarización en estado estable.
- Modelos computacionales implementados para un uso generalizado.
- Un estudio comprensible de los fenómenos que ocurren internamente en las PEMFC y que influyen en el comportamiento total.
- Aportación de un documento que sirva de base para el desarrollo de nuevas investigaciones sobre la tecnología de las PEMFC.

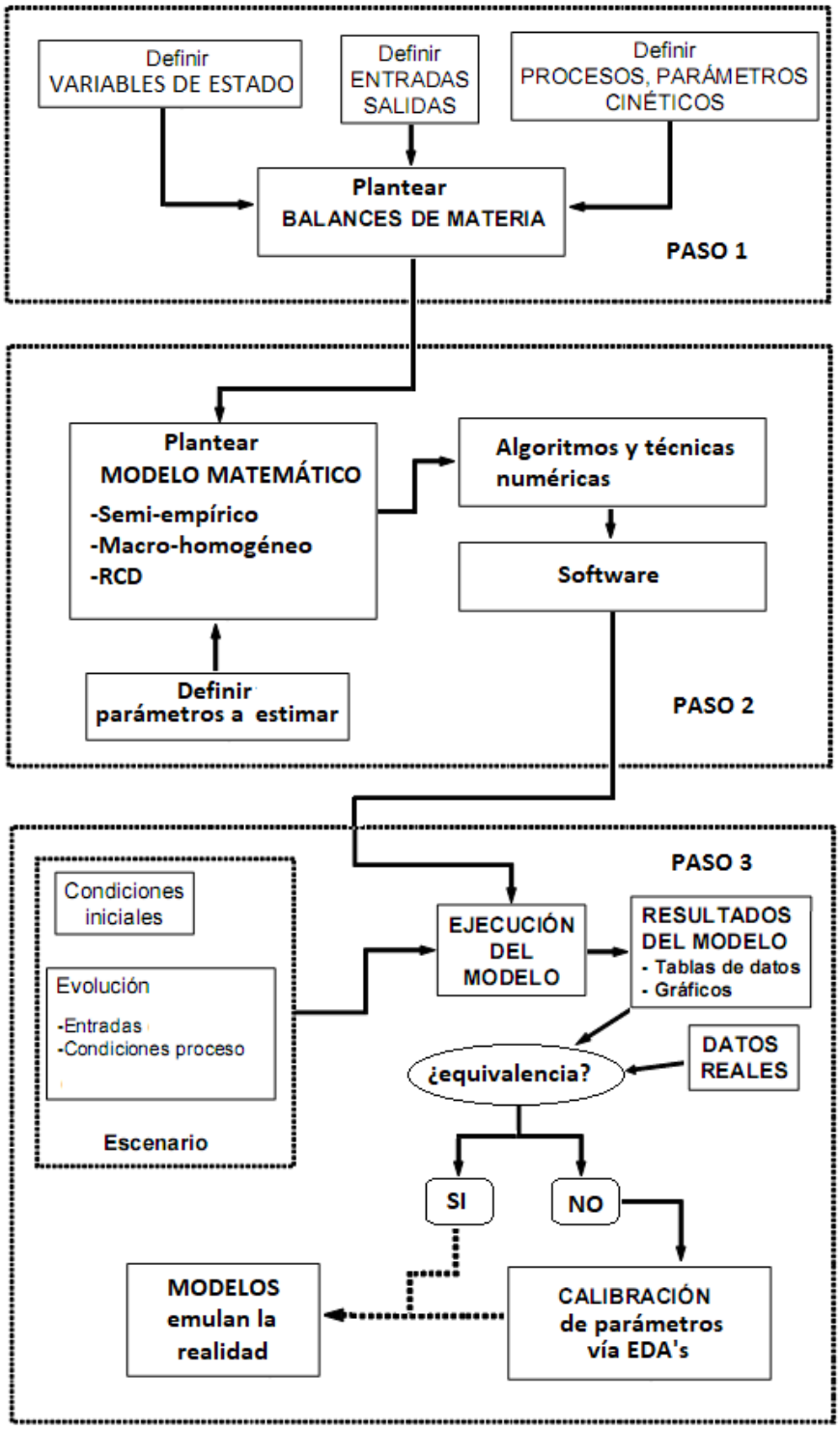


Figura 1.6: Metodología general propuesta.

Capítulo 2

Modelación de celdas de combustible tipo PEM

Una Celda de Combustible de Intercambio Protónico (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) está formada de tres componentes principales: un ánodo, consiste típicamente de un catalizador de platino o que contiene platino; una hoja de polímero sólido que actúa como electrolito; y un cátodo, también soportado en platino.

Una manera de analizar el funcionamiento y rendimiento de una celda de combustible es mediante la gráfica de la denominada curva de polarización, la cual muestra la caída de potencial (o tensión) conforme se le demanda una mayor carga (expresada en términos de la corriente). La curva representa en el eje de las abcisas la densidad de corriente (A/cm^2) o la intensidad de corriente (A) mientras que en el eje de ordenadas se representa la tensión (V), tal y como se muestra en la figura 2.1.

La curva de polarización se divide en tres regiones en función del fenómeno predominante que producen la pérdida del rendimiento de la celda o pila [88].

- Región 1: Pérdidas por activación, son debidas a las pérdidas cinéticas o de activación de la reacción electroquímica de las dos reacciones de electrodo, la anódica y catódica. Su forma se caracteriza en la curva ya que se observa una caída exponencial de la tensión para bajas densidades de corriente. Realmente en ese punto no se está demandando corriente. Es una caída por la mala actividad electroquímica que hay en cada uno de los electrodos. Es una desviación

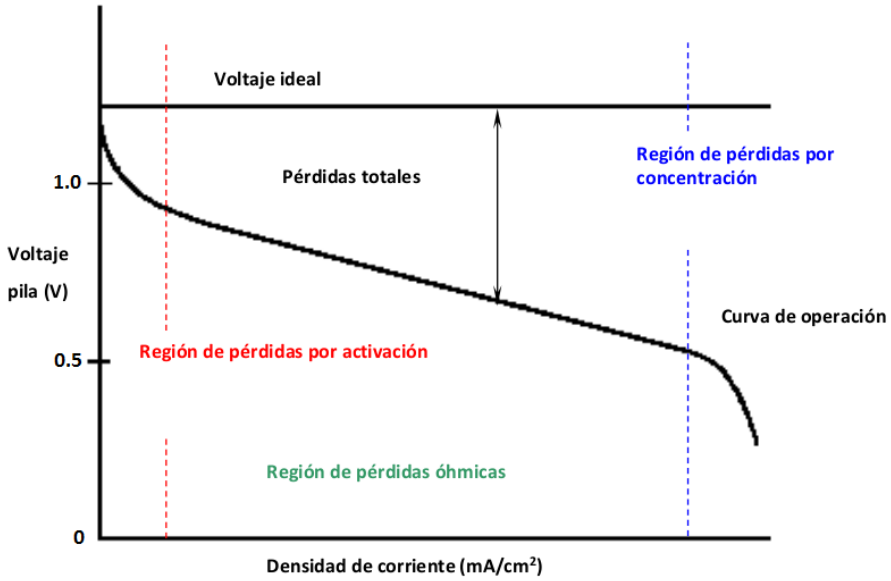


Figura 2.1: Curva de polarización de una celda de combustible.

del comportamiento ideal de la celda.

- Región 2: Pérdidas óhmicas, debidas a las resistencias a la conducción electrónica en el circuito externo y a las resistencia debidas a la mala conducción iónica en la membrana electrolítica. Se observa en la zona de densidades de corriente moderada y su tendencia es prácticamente lineal.

- Región 3: Pérdidas por concentración, se debe a que el proceso de difusión de especies reactivas es muy lento y el transporte de masa de la fase fluida a los sitios catalíticos no es suficiente para satisfacer la carga demandada, es decir, el proceso más lento es la difusión, y por lo tanto, controla el desempeño de la celda. Se está alcanzando la corriente límite.

Las reacciones electroquímicas en el ánodo ocurren de la siguiente manera: hidrógeno en gas (H_2) circula por los canales de flujo, cuando éste se encuentra cerca de los sitios activos del catalizador y sitios de transferencia sobre la membrana, las moléculas se rompen en átomos de los cuales los protones atraviesan la membrana para alcanzar

el cátodo, los electrones, por su parte, son recolectados en un plato conductor y son direccionados a un circuito externo para realizar un trabajo eléctrico. La membrana debe estar humidificada (con un contenido elevado de agua) para que pueda ocurrir la transferencia de protones, si no, entonces las perdidas ohmicas aumentan. Sin embargo, es necesario eliminar el exceso de agua para que no disminuya la transferencia de masa. Es decir, hay que extraer el agua que se forma en el cátodo por la reacción de reducción de oxígeno.

La reacción electroquímica que modela el proceso anódico es,

$$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^- \tag{2.1}$$

En el cátodo circula aire con oxígeno diatómico, cuando éste alcanza los sitios activos en el catalizador, se reducen con los protones y los electrones para formar agua. El mecanismo es muy complejo no se forma O_2^- por el rompimiento de la molécula de oxígeno

La reacción catódica puede ser representada por la siguiente ecuación,

$$2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O. \tag{2.2}$$

La reacción completa de la celda de combustible es,

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O. \tag{2.3}$$

Los productos de este proceso son electricidad, agua líquida y calor, considerando así a la PEMFC de hidrógeno como una fuente limpia de energía.

2.1. Modelo semi-empírico

Este modelo describe satisfactoriamente el comportamiento del voltaje en función de la densidad de corriente de la celda de combustible, involucra una serie de parámetros derivados de las ecuaciones de Tafel, en las cuales se describe el sobrepotencial del ánodo y del cátodo según los sustratos (oxígeno e hidrógeno) [14, 65]. Este modelo puede describir el potencial de una pila de celdas.

Para una celda de combustible el voltaje generado puede ser definido por la

ecuación,

$$V_{FC} = E_{Nerts} - \eta_{act} - \eta_{Ohmic} - \eta_{con} \tag{2.4}$$

donde,

- E_{Nerts}, potencial termodinámico de la celda, representa el voltaje reversible.
- η_{act}, pérdida de voltaje debido a la activación del ánodo y cátodo, conocido como sobrepotencial de activación.
- η_{Ohmic}, pérdida de voltaje óhmico, conocido como sobrepotencial óhmico, medida de la pérdida óhmica resultante de las resistencias a la conducción de protones y los electrones.
- η_{con}, pérdida de voltaje debido a la reducción de la concentración de gases reactantes, o alternativamente al transporte de masa de oxígeno e hidrógeno, conocido como sobrepotencial por concentración.

Para una pila con n celdas conectadas en serie el voltaje V_s es la suma de los potenciales individuales de cada celda. Sin embargo, suponiendo que las celdas son idealmente iguales entonces el voltage generado puede ser calculado por,

$$V_s = n \cdot V_{FC} \tag{2.5}$$

El potencial termodinámico reversible de la reacción $H_2 + O_2$, se describe por la ecuación de Nerts [68],

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[P_{H_2} P_{O_2}^{0.5} \right]. \tag{2.6}$$

donde, E^0 es el potencial de referencia, T la temperatura de la celda en Kelvin, y los términos de presión parcial P_{O_2} y P_{H_2} (atm.), están relacionadas a las concentraciones de oxígeno e hidrógeno en el cátodo y ánodo. La ecuación de Nerts para la celda de hidrógeno, usando valores de la literatura para el cambio de entropía en estado estándar [65],

$$E_{Nerts} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3}(T - 298.15) + 4.308 \times 10^{-5} T \left[ln(P_{H_2}) + \frac{1}{2} ln(P_{O_2}) \right] \tag{2.7}$$

El sobrepotencial de activación total η_{act}, es la suma de los sobrepotenciales locales del cátodo y ánodo, $\eta_{act,c}, \eta_{act,a}$, respectivamente.

El sobrepotencial del ánodo puede ser representado por [14, 65],

$$\eta_{act,a} = -\frac{\Delta G_{ec}}{2F} + \frac{RT}{2F}\ln(4FAk_a^0 C_{H_2}) - \frac{RT}{2F}\ln(i), \tag{2.8}$$

donde, ΔG_{ec} es la energía libre de activación (J/mol), F, la constante de Faraday, A, el área activa de la celda (cm^2), k_a^0, la tasa de reacción en el ánodo (cm/s), C_{H_2}, la concentración de hidrógeno en fase líquida en la interfaz membrana/gas del ánodo (mol/cm^3), i, la corriente (amps.), y R, la constante de los gases (J/mol K).

El sobrepotencial del cátodo es descrito por [14, 65],

$$\eta_{act,c} = \frac{RT}{\alpha_c Fn}\left(\ln\left[nFAk_c^0 exp\left(-\frac{\Delta G_e}{RT}\right)(C_{O_2})^{(1-\alpha_c)}(C_{H^+})^{(1-\alpha_c)}(C_{H_2O})^{\alpha_c}\right] - \ln(i)\right). \tag{2.9}$$

Se puede obtener una expresión simple para representar el sobrepotencial de activación,

$$\eta_{act} = -[\xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T ln(C_{O_2}) + \xi_4 T ln(i)], \tag{2.10}$$

donde, i (amps.) es la corriente de la celda, ξ_i $(i = 1, ..., 4)$, son coeficientes paramétricos descritos por,

$$\xi_1 = -\frac{\Delta G_{ec}}{2F} - \frac{\Delta G_e}{\alpha_c Fn}, \tag{2.11}$$

$$\xi_2 = \frac{R}{\alpha_c Fn}\ln\left[nFAk_c^0(C_{H^+})^{(1-\alpha_c)}(C_{H_2O})^{\alpha_c}\right] + \frac{RT}{2F}\ln(4FAk_a^0 C_{H_2}), \tag{2.12}$$

$$\xi_3 = \frac{R(1-\alpha_c)}{\alpha_c Fn}, \tag{2.13}$$

$$\xi_4 = -\left(\frac{R}{2F} + \frac{R}{\alpha_c Fn}\right). \tag{2.14}$$

La expresión para ξ_2 puede ser reescrita en función de A y C_{H_2} [25],

$$\xi_2 = 0.00286 + 0.0002 \times \ln(A) + (4.3 \times 10^{-5}) \times \ln(C_{H_2}). \tag{2.15}$$

La polarización óhmica debe ser resultado de la resistencia a la transferencia de electrones en los platos colectores de grafito y la resistencia a la transferencia de

protones en la membrana polimérica, es descrito usando la ley de Ohm por,

$$\eta_{Ohmic} = V_{ohmic}^{electronic} + V_{ohmic}^{proton} = i(R_M + R_C), \tag{2.16}$$

donde, R_M (Ω) es equivalente a la resistencia de la membrana a la conducción de protones. R_C (Ω) es equivalente a la resistencia de contacto a la conducción de electrones.

El voltaje debido a la pérdida por concentración se puede describir por la ecuación,

$$\eta_{con} = -B \cdot \left(1 - \frac{J}{J_{max}}\right). \tag{2.17}$$

Las concentraciones de oxígeno e hidrógeno en $mol \cdot cm^{-3}$ se obtienen con las expresiones,

$$C_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{5.08 \times 10^6 \times e^{-(498/T)}}, \tag{2.18}$$

$$C_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{1.09 \times 10^6 \times e^{(77/T)}}. \tag{2.19}$$

La resistencia a la membrana R_M se describe por,

$$R_M = \frac{\rho_M \times l}{A}, \tag{2.20}$$

donde, ρ_M es la resistividad específica de la membrana ($\Omega \cdot cm$), A es el área activa de la celda (cm^2), l es el grosor de la membrana (cm), y ρ_M es,

$$\rho_M = \frac{181.6[1 + 0.03 \cdot (i/A) + 0.062 \cdot (T/303)^2 \cdot (i/A)^2]}{[\psi - 0.634 - 3 \cdot (i/A)] \cdot exp[4.18 \cdot (T - 303/T)]}. \tag{2.21}$$

En resumen, el modelo semi-empírico presentando por la ecuación (2.4) describe una curva de polarización en función de la corriente eléctrica. Se puede observar que para este modelo es necesario conocer un conjunto de parámetros $\{\xi_1, \xi_3, \xi_4\}$. Por otro lado, si únicamente se tiene información de datos experimentales de la curva de polarización, entonces es posible también incluir en el conjunto de parámetros a estimar $\{A, B, L, \psi, J_{max}, R_C\}$. Por ejemplo, Outerio *et al.* en [79] presentan una propuesta en la estimación de parámetros cuyos resultados son reproducidos en este trabajo, ver tabla 2.1 y figura 2.2.

Parámetros	Outerio *et al.* 2008
A(cm^2)	62.05
λ (μm)	131
B (V)	0.0179
R_C (Ω)	0.00028
ξ_1	-0.9289
ξ_3	8.2×10^{-5}
ξ_4	-1.58×10^{-4}
ψ	23.06
J_{max} ($mAcm^2$)	1537

Tabla 2.1: Datos extraídos de Outerio *et al. 2008.*

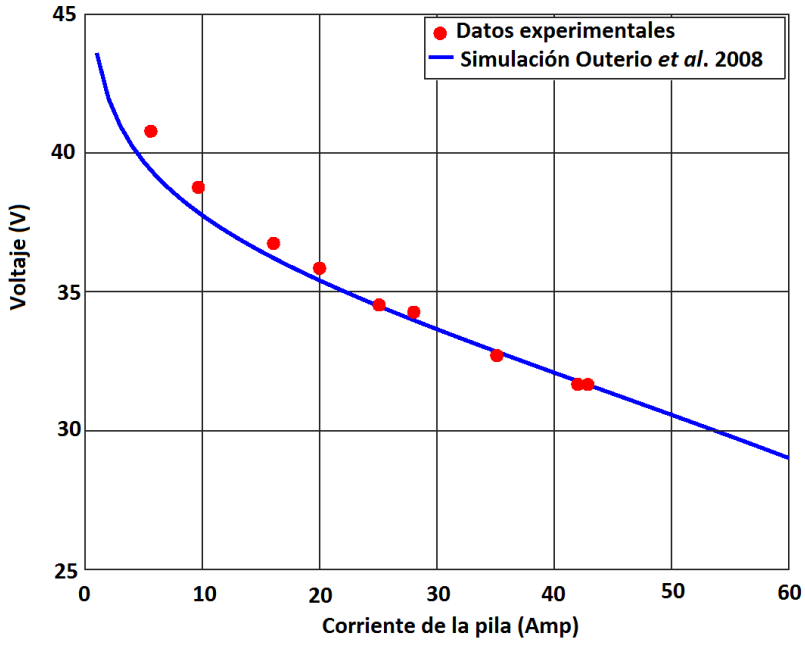


Figura 2.2: Curva de polarización según los resultados de Outerio *et al. 2008.*

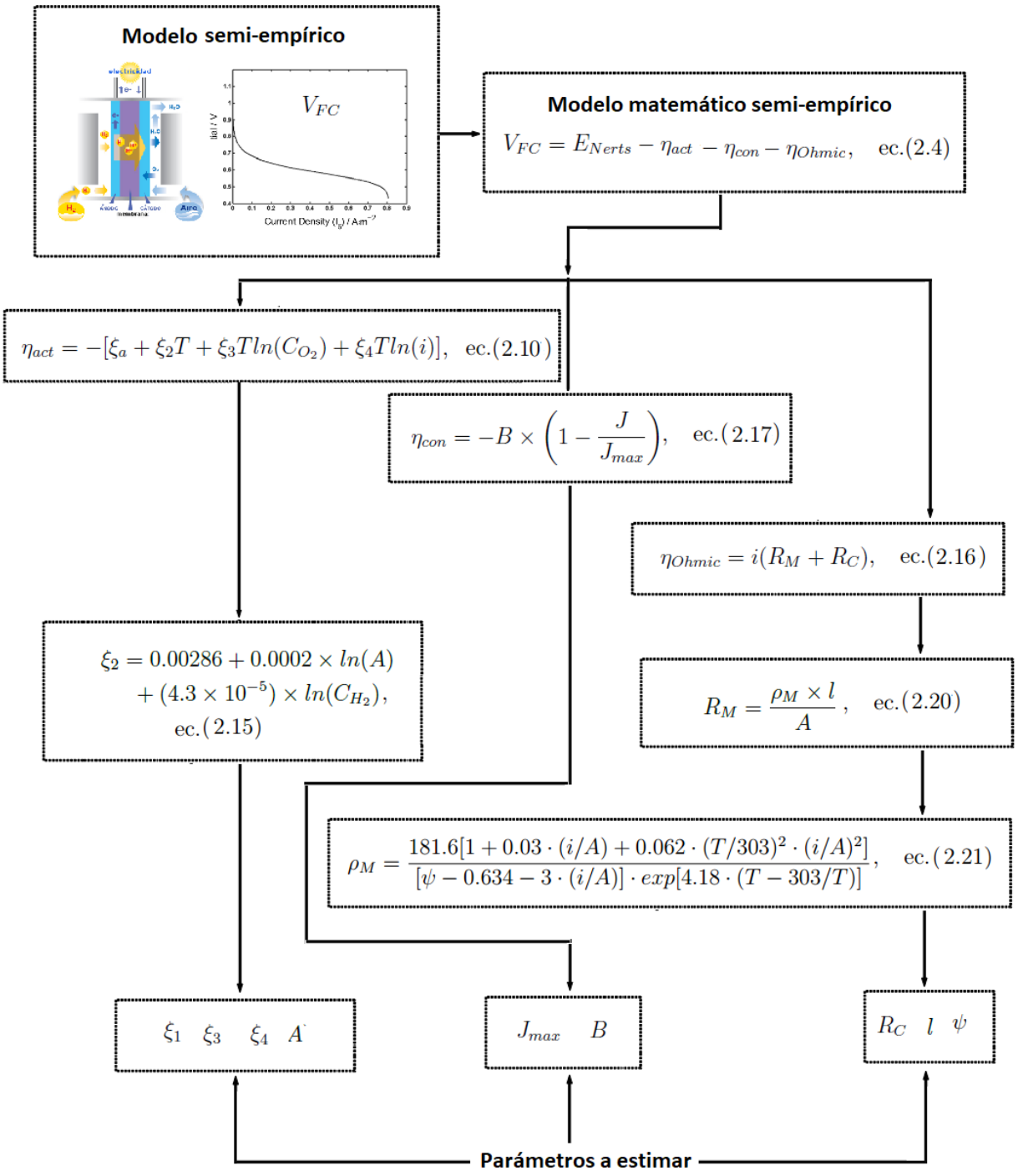


Figura 2.3: Resumen del modelo semi-empírico (ecuaciones algebraicas)

2.1.1. Estimación de parámetros en sistemas algebraicos

Sea $\Theta \subseteq R^p$ y $f : [t_0, T] \times \Theta \to \mathbb{R}^n$ una función con variable de control $t \in [t_0, T]$ y vector de parámetros $\theta \in \Theta$ de tal forma que determinan un modelo matemático con variable de respuesta y, es decir,

$$y = f(t; \theta), \quad (t, \theta^T) \in [t_0, T] \times \Theta \tag{2.22}$$

Con frecuencia se presenta el problema de estimar el vector de parámetros θ, de tal manera que la superficie (variedad) definida por la ecuación (2.22) se "ajuste" lo más posible a una colección de observaciones dadas por la tabla:

$$\mathbb{T} = \left\{ (t_i, y_i^T)^T \in [t_0, T] \times \mathbb{R}^n | \quad y_i = f(t_i; \theta) + \epsilon_i, i = 1, ..., m \right\}, \tag{2.23}$$

donde $\epsilon_i \in \mathbb{R}^n$ son errores de observaciones (variables aleatorias independientes e idénticamente distribuidos con media cero y varianza σ^2), con $mn > p$. Un criterio usual para este ajuste es el criterio de mínimos cuadrados:

Sea $F : \Theta \to \mathbb{R}^{mn}$ la función definida por

$$F(\theta) = \left(f(t_1; \theta)^T, f(t_2; \theta, ..., f(t_m; \theta)^T \right), \quad \theta \in \Theta \subseteq \mathbb{R}^p \tag{2.24}$$

y

$$Y = (y_1^T, y_2^T ...., y_m^T) \in \mathbb{R}^{mn}, \tag{2.25}$$

el vector de observaciones dada por la ecuación (2.23). Entonces el problema de estimación de parámetros, consiste en determinar $\hat{\theta}$ en Θ de tal manera que la función objetivo $g : \Theta \to \mathbb{R}_+$ dada por

$$g(\theta) = \frac{1}{2} ||Y - F(\theta)||_2^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{m} ||y_i - f(t_i; \theta)||_2^2, \quad \theta \in \Theta, \tag{2.26}$$

alcance un mínimo en dicho punto.

2.2. Modelos de capa catalítica

Las reacciones electroquímicas en una celda de combustible ocurren en las capas catalíticas catódica y anódica. En el ánodo, ocurre la oxidación de hidrógeno y en el cátodo, la reducción de oxígeno. Las dos son importantes ya que sin una no ocurre la otra. El catalizador está conformado por: una fase activa de platino soportada en carbón. Entre ellos, la fase activa de platino y el soporte de carbón, hay una interacción electrónica y química, por eso a su conjunto se le llama catalizador. La capa catalítica incluye al catalizador y un aglomerante, usualmente basado en el mismo material de la membrana. Sin embargo, esto no ha sido suficiente para generar una buena conducción iónica, por lo que se ha tratado de mejorar al catalizador incluyendo materiales como el óxido de titanio sulfatado entre otros. Un análisis robusto y confiable del rendimiento de una celda requiere el entendimiento del desempeño de la capa catalítica a través de estudios paramétricos. Las investigaciones experimentales son indispensables pero consumen mucho tiempo y son muy costosas, particularmente en lo que se refiere a la medición experimental de parámetros. Además, puede resultar difícil correlacionar los datos experimentales dispersos a aspectos específicos de la estructura de la capa catalítica. Por lo tanto, el uso de simulaciones numéricas es de gran ayuda para predecir y optimizar el desempeño de la capa catalílica [54].

Los modelos matemáticos para la capa catalítica del cátodo han sido clasificados en tres diferentes categorías basadas en su nivel de complejidad: modelos de interfaz, modelos macro-homogéneos y modelos aglomerados.

Los modelos de interfaz fueron aplicados para modelar la celda entera, y han sido utilizados por su simplicidad. La capa catalítica se considera como una capa delgada infinitesimal que no intenta capturar los perfiles de variación espacial en sus soluciones. Consecuentemente, estos modelos son descritos en términos un conjunto limitado de parámetros que se pueden optimizar. Son computacionalmente eficientes y fácilmente escalables a cálculos multidimensionales y estudios paramétricos de la celda completa. Berning y Djilali [16–18] proponen un modelo matemático de EDP's en 3D, no isotérmico y aproximan su solución con diferencias finitas centrales, con lo cual investigan los efectos de la porosidad, grosor y tamaño de la capa difusora. Lum y McGuirk realizaron un estudio sobre la influencia de la permeabilidad y concentraciones del oxidante, así como de parámetros geométricos.

Los modelos macro-homogéneos, también llamados pseudo-homogéneos, fueron introducidos por Tiedemann y Newman [100], consideran el grosor de la capa catalítica con coeficientes de transporte promedio que describen los efectos variacionales en la composición de los parámetros que describen al catalizador de platino, al soporte de carbón, la matriz sólida de la capa catalítica y los materiales del electrolito. Marr y Li [67] utilizan este modelo para investigar la influencia de la composición de la capa catalítica y particularmente el rendimiento en función de la carga de platino, proveen evidencia experimental de que la capa catalítica puede ser humedecida con agua para bajas densidades de corriente. You y Liu [113] realizan simulaciones usando aproximaciones de volúmenes de control para estudiar el efecto de la conductividad de la membrana y la porosidad de la capa catalítica. Du *et al.* [32] realizaron estudios paramétricos en los cuales asumen que el oxígeno únicamente se difunde en los sitios activos en forma de gas, sin embargo, recientes estudios sugieren que el oxígeno es transportado en una fase macro-homogéneo disuelta dentro del ionómero.

Los modelos aglomerados representan las aproximaciones más exactas, toman en cuenta tanto la composición y la distribución estructural de los materiales en la capa catalítica. Las partículas consistentes de platino soportados en carbón (Pt/C) se agrupan en pequeños aglomerados que son rodeados y unidos con el electrolito y los materiales de la capa difusora de gas. Propuestas de modelos aglomerados han sido estudiados en los años recientes, Secanell *et al.* [90] presentaron estudios paramétricos para determinar los valores óptimos de la carga de platino, la razón Pt/C, la fracción del volumen del electrolito y la porosidad del la capa catalítica. Shah *et al.* [92] desarrollaron un modelo trascendente en 1D para el ensamble completo de la membrana de la celda considerando los efectos de la humedad, temperatura, tamaño de los poros y el ángulo de contacto en la capa catalítica. Wang *et al.* [108] estudian el efecto de la fracción vacía, el flujo de entrada de la humedad relativa, con el transporte neto de agua, muestran que bajas operaciones de humedad pueden beneficiar el rendimiento de la celda mediante la reducción del transporte de masa limitante a altas densidades de corriente.

De los tres modelos, el modelo de interfaz delgada es el más simple y el modelo aglomerado es el más complejo. El modelo macro-homogéneo cae en un modelo intermedio entre los anteriores y tiene la ventaja de que puede obtener resultados

que reproducen los datos experimentales para densidades de corriente baja y medias [54].

Para que un modelo capa catalítica sea capaz de predecir el rendimiento adecuado de una celda, es esencial que capture la estructura compleja del multimaterial de la capa catalítica. Los modelos aglomerados parecen proveer el mejor ajuste a los datos experimentales; sin embargo, no es claro aún como las aglomeraciones se forman y como ellos se definen en la compleja morfología aleatoria del multimaterial de la capa catalítica. Tomando en consideración las incertidumbres y la gran complejidad del modelo aglomerado, el modelo macro-homogéneo destaca más como una alternativa deseable para obtener información detallada acerca de las correlaciones entre la estructura del catalizador y el rendimiento del sistema físico.

El modelo macro-homogéneo del catalizador, se utiliza para estudiar el transporte a través de la capa catalítica junto con un rango medio de densidades de corriente. Las ecuaciones gobernantes son un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas que capturan la difusión del oxígeno, las reacciones electroquímicas y el transporte de electrones y protones.

2.2.1. Descripción del modelo macro-homogéneo

El hidrógeno del ánodo es descompuesto en electrones y protones en la capa catalítica del ánodo. Los electrones son transferidos a través de un circuito externo al cátodo CL, mientras los protones se mueven a través de la membrana al lado del cátodo. El oxígeno es suministrado en el cátodo donde se difunde en en forma de gas por los espacios vacíos de la capa difusora a la interfaz con la capa catalítica.

A continuación se describe lo que ocurre con las especies (oxígeno, protones y electrones) cuando alcanzan la capa catalítica del cátodo. Se asume que la capa catalítica del cátodo (CCC) consiste de cuatro regiones distintas:

- Cúmulos catalíticos (platino soportado sobre carbono, Pt/C).
- Fase ionómera de Nafión.
- Fase sólida en la capa difusora del cátodo (CDC).
- Espacios vacíos.

El oxígeno se difunde por los espacios vacíos y la membrana. El hidrógeno es transportado como iones por la region iónica y la superficie del catalizador, se conoce como spillover o difusión superficial; mientras que los electrones únicamente se mueven a través de la región sólida. Estas tres especies reaccionan al alcanzar los sitios activos sobre los cúmulos Pt/C donde las reacciones electroquímicas que ocurren son,

$$O_2 + 4H^+ - 4e^- \rightarrow 2H_2O + Calor$$

.

El modelo macro-homogéneo asume lo siguiente:

- El problema es modelado unidimensionalmente y en estado estable.
- La CCC es un medio macro homogéneo que consiste de las cuatro regiones antes mencionadas.
- La capa difusora y membrana se encuentran a una distancia bien definida en la CCC.
- Opera a presión y temperatura constante.
- Los espacios vacíos están completamente llenos de agua líquida.

Las ecuaciones se dividen en dos grupos: ecuaciones algebraicas que gobiernan la composición de la CCC y ecuaciones diferenciales que describen el transporte en la CCC.

2.2.2. Descripción de las componentes del cátodo

Para entender la composición estructural de la capa catalítica, se definen las siguientes fracciones de volumen,

- ϵ_c, es la porosidad del CCC.
- $L_{m,c}$, es la fracción del volumen en la región de la membrana.
- $L_{g,c}$, es la fracción de volumen de la CDC que penetra en la CCC.

- L_s, es la fracción de la porción sólida de la CDC, definida por,

$$L_s = L_{g,c}(1 - \epsilon_g), \tag{2.27}$$

  donde ϵ_g, es la porosidad de CDC.

- $L_{Pt/C}$, es la fracción del volumen de las partículas de Pt/C.

La siguiente ecuación describe la relación de los cuatro volúmenes correspondientes:

$$V_{tot} = V_{m,c} + V_c + V_{Pt/C} + V_s, \tag{2.28}$$

donde V_{tot} es el volumen total de la CCC. Las fracciones de volumen pueden ser escritas como,

$$L_{m,c} = \frac{A_{m,c}}{V_{tot}}, \quad \epsilon_c = \frac{V_c}{V_{tot}}, \quad L_{Pt/C} = \frac{V_{Pt/C}}{V_{tot}}, \quad L_S = \frac{V_s}{V_{tot}}, \tag{2.29}$$

y cumple con que,

$$L_{m,c} + L_{g,c}(1 - \epsilon_g) + L_{Pt/C} + \epsilon_c = 1. \tag{2.30}$$

La expresión $L_{Pt/C}$ en la ecuación (2.30) puede ser expresada en términos de la carga de masa de las partículas de catalizador por unidad de área en el cátodo. El volumen total de la CCC es $V_{tot} = A \times l_c$, donde A es el área del cátodo y l_c es el grosor de la capa catalítica. Por otro lado, se tiene que $V_{Pt/C} = V_{Pt} + V_C$, y se obtiene,

$$V_{Pt} = \frac{(masa)_{Pt}}{\rho_{Pt}}, \quad V_C = \frac{(masa)_C}{\rho_C},$$

donde ρ_{Pt} y ρ_C son la densidad de platino y carbón, respectivamente. Definiendo la carga de masa de platino y carbón por unidad de área del cátodo como,

$$m_{Pt} = \frac{(masa)_{Pt}}{A}, \quad V_C = \frac{(masa)_C}{A}, \tag{2.31}$$

se puede escribir,

$$L_{Pt/C} = \frac{m_{Pt}}{\rho_{Pt} l_c} + \frac{m_C}{\rho_C l_c}. \tag{2.32}$$

Se introduce la fracción de masa de platino en términos de las partículas de Pt/C,

$$f = \frac{m_{Pt}}{m_{Pt} + m_C}, \tag{2.33}$$

donde $f = 1$ es para platino puro y $f = 0$ es para carbón puro. Sustituyendo esta expresión (2.32) en la ecuación (2.30) para escribir la porosidad como,

$$\epsilon_c = 1 - L_{m,c} - L_{g,c}(1 - \epsilon_g) - \frac{m_{Pt}}{l_c}\left[\frac{1}{\rho_{Pt}} + \frac{1-f}{f}\frac{1}{\rho_C}\right] \tag{2.34}$$

Esta expresión se usa para determinar el coeficiente de difusión efectiva del oxígeno.

Se modela la difusión del oxígeno gaseoso a través de un elemento de control de volumen cilíndrico de radio r_2 rodeando una simple partícula de Pt/C con radio $0 < r_1 < r_2$. La partícula de platino se localiza en el centro del elemento y es rodeada por sectores que contienen el ionómero y fases sólidas y vacías.

La distribución de los cúmulos de Pt/C a través de la capa catalítica es aleatoria; por lo tanto, la hipótesis de homogeneidad es razonable. Además, las longitudes de difusion para el oxígeno a través de las fases sólidas y vacías es $r_2 - r_1$.

Análogo a la resistencia termal para la conducción de calor en cilindros, se define la resistencia de difusión R como,

$$R = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\pi D^{eff} l} \tag{2.35}$$

donde π representa la porción correspondiente de cada especie, y D^{eff} es un coeficiente de difusión efectiva. El oxígeno alcanza los sitios activos de Pt/C por difusión a través de dos rutas paralelas, por la fase ionómera y los espacios vacíos (los cuales son completamente humedecidos por el agua líquida). Usando la ecuación (2.35) las resistencias de difusión en el ionómero ($R_{m,c}$) y la región vacía (R_c) como,

$$R_{m,c} = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\pi_{m,c} D^{eff}_{O_2-m} l}, \quad R_c = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\pi_c D^{eff}_{O_2-w} l} \tag{2.36}$$

donde $\pi_{m,c}$ y π_c corresponden las porciones ocupadas por el ionómero y los espacios vacíos, y los coeficientes de difusión ($m^2 s^{-1}$) son denotados por $D^{eff}_{O_2-m}$ en la membrana y $D^{eff}_{O_2-w}$ en la región húmeda. De acuerdo a De la Rue [29], los coeficientes de difusión efectiva pueden ser obtenidos mediante,

$$D^{eff}_{O_2-m} = L^{3/2}_{m,c} D_{O_2-m}, \quad D^{eff}_{O_2-w} = \epsilon^{3/2}_c D_{O_2-w}, \tag{2.37}$$

donde D_{O_2-w} es una función de la temperatura (evaluada usando la ecuación de Wilke-Chang [83]) y D_{O_2-m} es obtenida por una curva de datos experimentales [81],

$$D_{O_2-m} = 1.4276 \times 10^{-11} T - 4.2185 \times 10^{-9}, \tag{2.38}$$

donde la temperatura T es medida en grados Kelvin, y D_{O_2-m} en $m^2 s^{-1}$.

Por lo tanto, las resistencias pueden ser obtenidas de la ecuación (2.36) como,

$$R_{m,c} = \frac{L_{m,c} + \epsilon_c + L_s}{L_{m,c}} \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi D^{eff}_{O_2-m} l}, \quad R_c = \frac{L_{m,c} + \epsilon_c + L_s}{\epsilon_c} \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi D^{eff}_{O_2-w} l}. \tag{2.39}$$

Tratando las resistencias individualmente en paralelo, la resistencia de difusión total R_{eq} puede ser determinada de,

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_{m,c}} \frac{1}{R_c}, \tag{2.40}$$

así,

$$R_{eq} = \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi D^{eff}_{O_2-m} l}, \tag{2.41}$$

El coeficiente de difusión efectiva total puede ser obtenido como sigue,

$$D^{eff}_{O_2} = D^{eff}_{O_2-m} \frac{L_{m,c}}{L_{m,c} + \epsilon_c + L_s} + D^{eff}_{O_2-w} \frac{\epsilon_c}{L_{m,c} + \epsilon_c + L_s}, \tag{2.42}$$

donde los $L_{m,c}/L_{m,c} + \epsilon_c + L_s$ y $\epsilon_c/L_{m,c} + \epsilon_c + L_s$ son las fracciones de volumen en el ionómero y en los espacios vacíos de la capa catalítica. Esta última ecuación asume que toda la fracción vacía dentro del catalizador contiene agua líquida.

2.2.3. Difusión de oxígeno

Se asume que el transporte debido a la difusión de oxígeno en la capa catalítica del cátodo sigue la ley de Fick,

$$N_{O_2} = -D_{O_2} \nabla O_2, \tag{2.43}$$

donde N_{O_2}, D_{O_2} y O_2 son el flujo molar superficial, el coeficiente de difusión de la capa difusora, y la concentración de oxígeno, respectivamente. La conservación de oxígeno en estado estable puede expresarse como,

$$\nabla \cdot N_{O_2} = R_{O_2}. \tag{2.44}$$

La tasa de consumo de oxígeno por unidad de volumen es denotada por R_{O_2}, el cual puede ser relacionado a la densidad de corriente protónica i por,

$$R_{O_2} = -\frac{s}{nF} \nabla \cdot i, \tag{2.45}$$

donde s es el coeficiente estequiométrico, n es el número de electrones que participan en la reacción, y F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}). Se tiene para el oxígeno que $s = 1$ y $n = 4$, y

$$R_{O_2} = -\frac{1}{4F} \frac{di}{dz}, \tag{2.46}$$

donde $\nabla \cdot i$ es reemplazada por di/dz en el caso 1D. Por lo tanto,

$$-D_{O_2}^{eff} \frac{d^2 O_2}{dz^2} = -\frac{1}{4F} \frac{di}{dz}, \tag{2.47}$$

donde D_{O_2} es reemplazada por el coeficiente de difusión efectiva $D_{O_2}^{eff}$.

Esta última ecuación está sujeta a las condiciones de frontera $i = I_\delta$ y $dO_2/dz = 0$ en $z = l_c$ en la interfaz de la membrana con la capa catalítica. Por lo tanto, se puede obtener integrando una vez,

$$\frac{dO_2}{dz} = \frac{i - I_\delta}{4F D_{O_2}^{eff}}, \tag{2.48}$$

En la figura 2.4 se muestran los perfiles de solución de la ecuación (2.48) en función

de la densidad de corriente total I_δ, con los parámetros presentados en [94], para mayor detalle ver la sección 2.4.

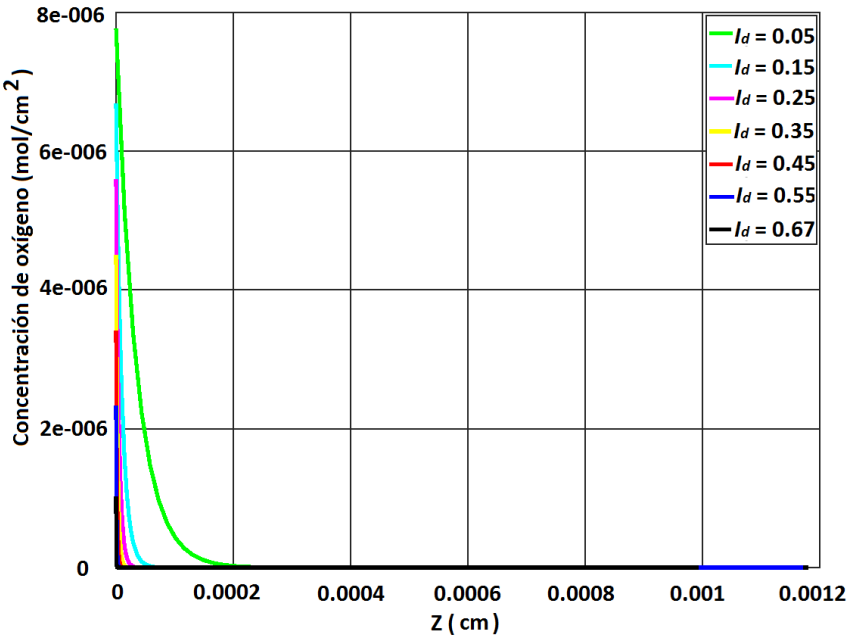


Figura 2.4: Concentración de oxígeno

2.2.4. Tasa de reacción electroquímica

La tasa de reacción electroquímica está determinada por la ecuación de Butler Volmer,

$$\frac{di}{dz} = ai_0 \left[exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT}\eta_{act}\right) - exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT}\eta_{act}\right)\right], \tag{2.49}$$

donde i_0 es la densidad de corriente de intercambio, α_c y α_a son los coeficientes de transferencia catódica y anódica, y a es el área específica que toma en cuenta la aspereza de los sitios de reacción.

La cantidad a puede ser expresada como,

$$a = \frac{(area)_{RS}}{(A \times l_C)}, \tag{2.50}$$

donde $(area)_{RS}$ es la verdadera área de los sitios activos. Entonces, definiendo A_s como el área superficial de reacción por unidad de masa de platino (m^2kg^{-1}),

$$A_s = \frac{(area)_{RS}}{(masa)_{Pt}}, \tag{2.51}$$

se puede escribir,

$$A_s = \frac{al_c}{m_{Pt}}, \quad a = \frac{m_{Pt}}{l_c}A_s, \tag{2.52}$$

Una función es empleada en [36] para aproximar A_s en términos de la fracción de la masa de platino f de acuerdo a,

$$A_s = (227.79f^3 - 158.57f^2 - 201.53f + 159.5) \times 10^3. \tag{2.53}$$

En la ecuación (2.49), i_0 es la densidad de corriente de intercambio, usualmente expresado en términos de una corriente de intercambio de referencia $i_{0,ref}$ y de una concentración de referencia $C_{O_2,ref}$ dada por,

$$i_0 = i_{0,ref}\left(\frac{O_2}{C_{O_2,ref}}\right)^{\gamma O_2}, \tag{2.54}$$

donde γO_2 es el orden de la reacción para el oxígeno, en este trabajo se toma el valor de $\gamma = 1$ como lo recomienda Newman y Thoma-Alyea [75]. La razón $C_{O_2}/C_{O_2,ref}$ en la ecuación (2.54) es un factor de correlación para la desviación de la concentración del estado de referencia. La densidad de corriente de intercambio $i_{0,ref}$de la ecuación (2.54) ($A \cdot m^{-2}$) es obtenida de otra curva ajustada de datos experimentales en [81],

$$i_{0,ref} = 10^{0.03741T - 16.96}, \tag{2.55}$$

donde T es la temperatura en grados Kelvin.

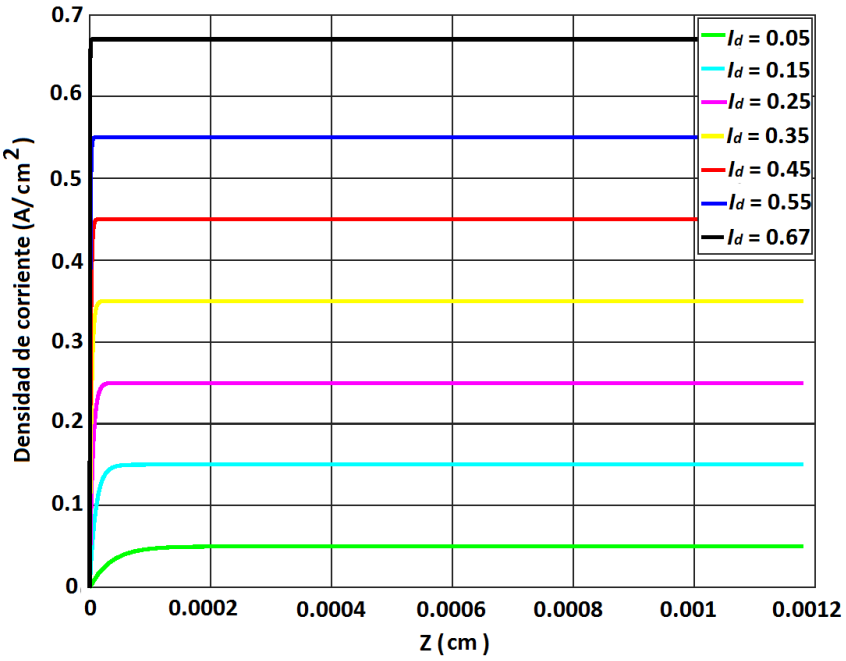


Figura 2.5: Densidad de corriente

En la figura 2.5 se muestran los perfiles de solución de la ecuación (2.49) en función de la densidad de corriente total I_δ, con los parámetros presentados en [94], para mayor detalle ver la sección 2.4.

2.2.5. Sobrepotencial de activación

El sobrepotencial de activación en la capa catalítica depende de las perdidas óhmicas debidas a la resistencia en el ionómero y las resistencias eléctricas en la fase sólida, de acuerdo a [67],

$$\frac{d\eta_{act}}{dz} = \frac{i}{\kappa^{eff}} + \frac{i - I_\delta}{\sigma^{eff}}. \tag{2.56}$$

La conductividad efectiva protónica κ^{eff} puede ser relacionada al valor κ de la capa catalítica y la fracción de volumen del ionómero por medio de la siguiente

ecuación,

$$\kappa^{eff} = (L_{m,c})^{3/2}\kappa, \tag{2.57}$$

similarmente, la conductividad electrónica efectiva puede ser expresada como,

$$\sigma^{eff} = (1 - L_{m,c} - \epsilon_c)^{3/2}\sigma. \tag{2.58}$$

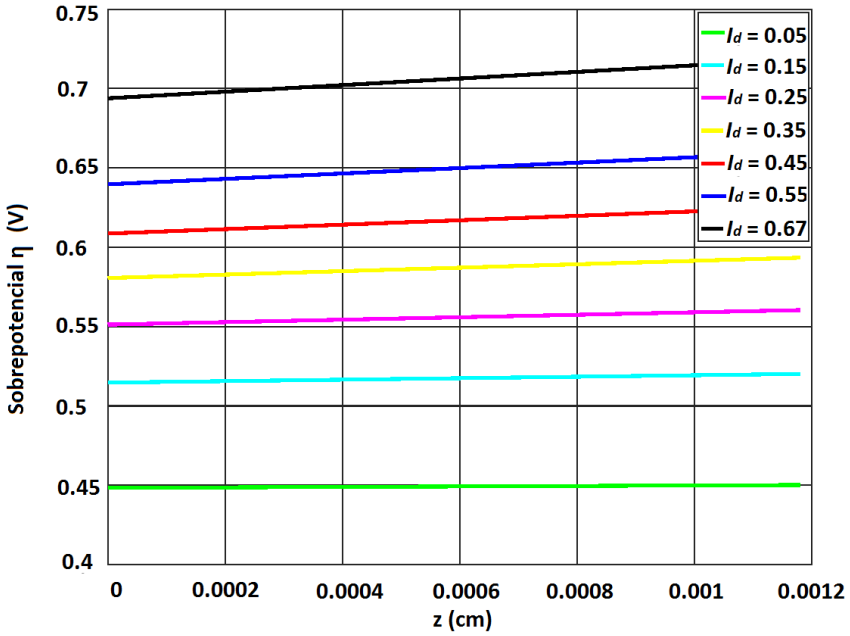


Figura 2.6: Sobrepotencial

En la figura 2.6 se muestran los perfiles de solución de la ecuación (2.56) en función de la densidad de corriente total I_δ, con los parámetros presentados en [94], para mayor detalle ver la sección 2.4.

2.2.6. Curva de polarización

Las ecuaciones anteriores (2.48), (2.49) y (2.56), comprenden el sistema acoplado de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales en las variables desconocidas C_{O_2}, i y η_{act} que gobiernan el transporte de oxígeno, protones y electrones en el cátodo.

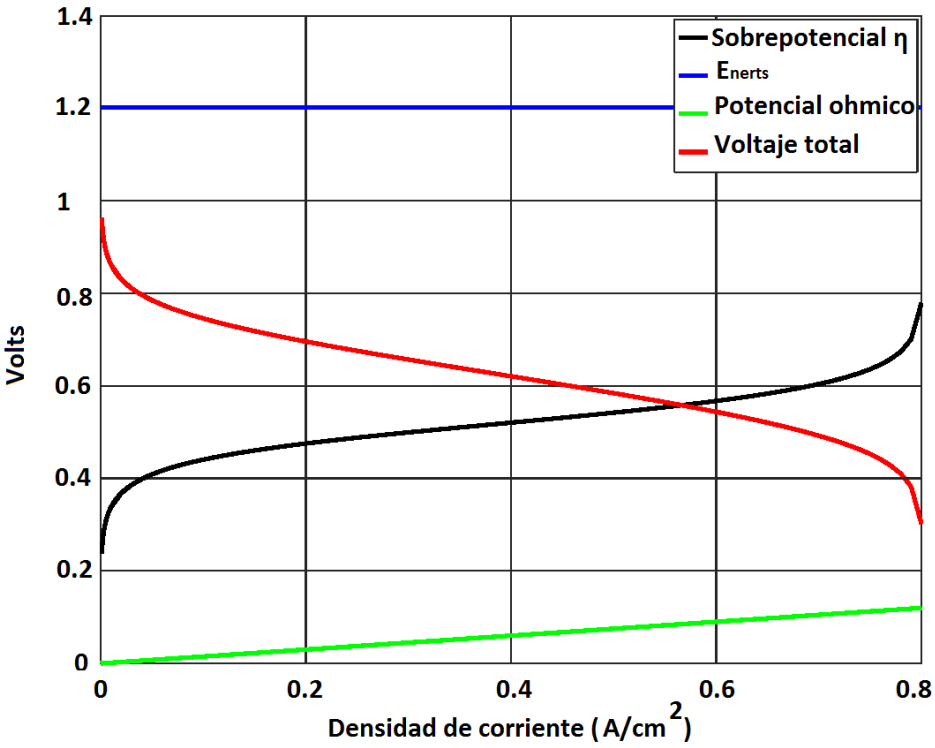


Figura 2.7: Perdidas de potencial

La curva de polarización que se obtiene por medio del modelo macro-homogéneo, se modela mediante la expresión (2.59), descrita en [54].

$$V_{FC} = E_{Nerts} - \eta|_{z=L_c} - R_{Ohmic} I_{\delta}. \tag{2.59}$$

donde R_{Ohmic} es la resistencia óhmica específica de la celda y E_{Nerts} es el voltaje reversible de la celda, la cual es descrita por la ecuación (2.7).

2.2.7. Condiciones de frontera

Para obtener un problema bien definido, debemos conocer las condiciones de frontera de cada ecuación,

- En la interfaz CDC con la CCC, $z = 0$: El oxígeno penetra por los poros de

la CDC, y como los poros se asumen completamente humedecidos con agua líquida, el oxígeno pasa a través de la interfaz de la CDC y el CCC $z = 0$ primeramente disuelta en agua. La concentración de oxígeno en la interfaz se determina mediante la ley de Henry,

$$O_2(0) = \frac{P_{O_2}}{H_{O_2}}, \tag{2.60}$$

donde la presión parcial del oxígeno esta dado por,

$$P_{O_2} = x_{O_2} P, \tag{2.61}$$

donde x_{O_2} es la fracción de oxígeno molar, y P es la presión de la mezcla de gas en la interfaz CDC/CCC. La constante de Henry H_{O_2} $(atm \cdot m^3 \cdot mol^{-1})$ es típicamente asumida como una función de la temperatura de acuerdo a

$$H_{O_2} = 1.33 exp(-\frac{666}{T}), \tag{2.62}$$

donde T es debido en grados Kelvin. Ya que se considera que la CDC es muy delgada, las condiciones de presión en la interfaz CCD/CCC son ajustados a los valores de los canales del cátodo.

La condición de frontera de la densidad de corriente protónica viene de asumir que los protones son consumidos antes de alcanzar la frontera de la interfaz, así,

$$i(0) = 0, \tag{2.63}$$

- En la interfaz de la CCC con la membrana, $z = l_C$: La densidad de corriente protónica en la membrana se aproxima a su valor máximo (es decir, la densidad de corriente de la celda, I_δ, así que,

$$i(l_c) = I_\delta, \tag{2.64}$$

También se tiene que el oxígeno no puede difundirse dentro de la membrana,

así que,

$$-\frac{dO_2}{dz}(l_c) = 0. \tag{2.65}$$

Generalmente, las simulaciones numéricas son usadas para estudiar la dependencia del rendimiento de la celda sobre cierto conjunto de parámetros estructurales del catalizador (cargas de masa de platino y carbón, grosor del la capa catalítica, fracción de volumen del ionómero, porosidades, etc.) [54, 94].

En esta tesis se seleccionan el conjunto de parámetros $\{\epsilon_g, m_{Pt}, \rho_{Pt}, D^{eff}_{O_2,GDL}, \eta_1\}$ a estimar para el ajuste de la curva de polarización (2.59). Las ecuaciones son resueltas utilizando el shooting method para la estimación del parámetro η_1 haciendo uso de una técnica de tipo Lobatto para integrar las ecuaciones en estado estable para densidades de corriente altas.

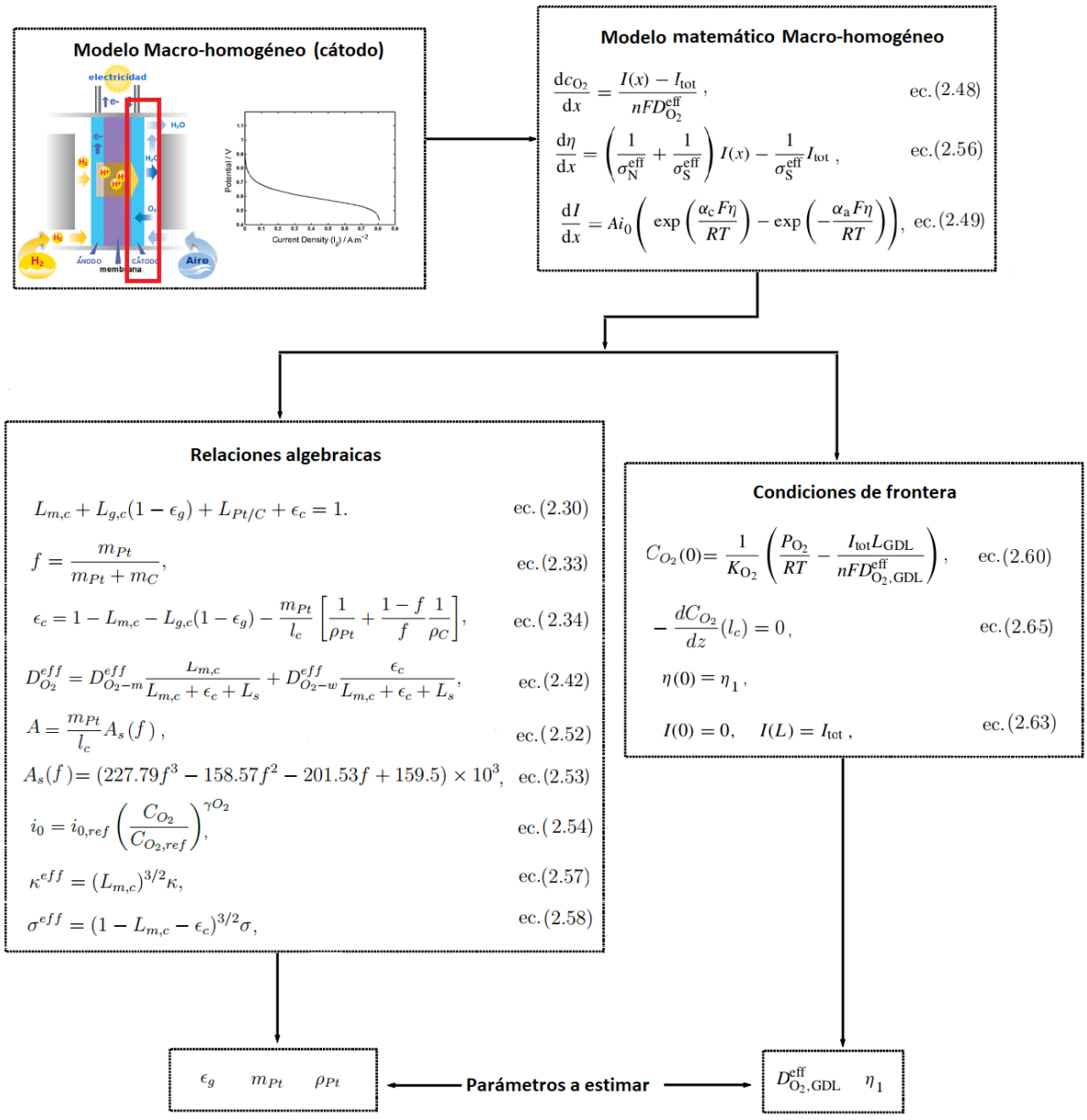


Figura 2.8: Resumen del modelo macro-homogéneo (ecuaciones diferenciales).

2.2.8. Estimación de parámetros en ecuaciones diferenciales ordinarias

Uno de los principales problemas que surgen al hacer modelación numérica del fenómeno es el hecho de no conocer todos los parámetros necesarios para reproducir el comportamiento físico, este problema se presenta también si no se cuenta con la suficiente información sobre las variables de estado (concentración de oxígeno, sobrepotencial, densidad de corriente, etc.). Todo esto ocasiona un nuevo problema, la estimación de parámetros a partir de los, posiblemente, escasos datos que se puedan obtener de manera experimental.

Justino Alaves y Jesús López, presentan de manera formal el problema de estimación de parámetros [2, 3], de la siguiente forma:

Dada una tabla o conjunto de datos experimentales:

$$\mathbb{T} = \{(t_i, y_i) \in [t_0, T] \times \mathbb{R}^n | y_i = \phi(t_i; t_0, \zeta, \beta) + \epsilon_i, i = 0, ..., n\}$$

donde $\epsilon_i \in \mathbb{R}^n$ *son los errores en las observaciones* y_i *estadísticamente independientes e idénticamente distribuidos con media cero y varianza* σ^2*, de valores observados de la solución,*

$$y(t) = \phi(t; t_o, \zeta, \beta),\ t \in [t_0, T] \tag{2.66}$$

en los instantes t_i*,* $i = 0, ..., n$*, en* $[t_0, T]$ *del problema de Valor Inicial,*

$$\dot{y} = f(t, y, \beta),\ y(t_0) = \zeta \tag{2.67}$$

donde $f : D \times \pi_1^{\Theta}(\Theta) \to \mathbb{R}^n$ *es continua, con* $\pi_1^{\Theta}\begin{pmatrix}\beta \\ \zeta\end{pmatrix} = \beta$*,* $D \subset \mathbb{R} \times \mathbb{R}^n$ *y* $\Theta \subset \mathbb{R}^p \times \mathbb{R}^n$ *conjuntos abiertos.*

En principio $\theta \in \Theta$ *con* $\theta^T = (\beta^T, \zeta^T)$ *tiene un valor teórico exacto* θ^**, pero desconocido. El problema matemático consiste en hallar una estimación* $\hat{\theta} \in \Theta$*,* $\hat{\theta^T} = (\hat{\beta}, \hat{\zeta})$*, para* θ^* *de tal manera que la solución* $y(t) = \phi(t; t_0, \hat{\zeta}, \hat{\beta})$ *del problema (2.67), sea la que mejor se ajuste a los valores observados en experimentación presentados en la tabla* $\mathbb{T}$*.*

También identifican varios casos que se pueden tener cuando se trata de un problema de estimación de parámetros, según la cantidad de información a la que se

pueda accesar:

1. **Problema Básico con Condiciones Iniciales Conocidas**. Se conocen los valores de t_0, y_0 y la tabla $\mathbb{T}$ de valores observados de todas las componentes de las solución $y(t) = \phi(t; t_0, y_0, \beta)$ del problema (2.67). En este caso, el vector de parámetros $\theta^T = (\beta^T, y_0^T)$ al ser conocido y_0 se reduce al vector β que es de dimensión p, y esto redunda en el costo computacional al resolver numéricamente el problema en dimensión p en vez de $p + n$.

2. **Problema Básico con Condiciones Iniciales Desconocidas**. Se conoce el valor de t_0 y la tabla $\mathbb{T}$ de valores observados de todas las componentes de la solución $y(t) = \phi(t; t_0, y_0, \beta)$ del problema (2.67), pero se desconocen el vector de condiciones iniciales η y el vector de parámetros $\theta^T = (\beta^T, y_0^T)$.

3. **Datos Parciales con Condiciones Iniciales Conocidas**. Se conoce el valor de t_0 y y_0, y solamente se dispone de una tabla incompleta $\mathbb{T}$, es decir, sólo se pueden tener observaciones de algunas de las componentes de la solución $y(t) = \phi(t; t_0, y_0, \beta)$ del problema (2.67) para estimar el parámetro β.

4. **Datos Parciales con Condiciones Iniciales Desconocidas**. Se conoce el valor de t_0, pero se desconoce el vector de condiciones iniciales η y solamente se dispone de una tabla incompleta $\mathbb{T}$, es decir, sólo se dispone de observaciones de algunas de las componentes de la solución $y(t) = \phi(t; t_0, y_0, \beta)$ del problema (2.67), como sucede en varios campos de la ciencia (medicina, química, biología, etc.).

En [2] se plantea la manera de solucionar el problema de estimación de parámetros y la presentan en dos partes:

1. Identificar θ^* en el sentido de mínimos cuadrados (Min Q's), es decir, dar condiciones suficientes para garantizar la existencia local y unicidad de al menos una solución θ^* del problema de Min Q's siguiente:

   Encontrar

   $$\hat{\theta} = \arg\, min_{\theta \in \Theta} g(\theta) \tag{2.68}$$

donde

$$g(\theta) = \frac{1}{2}\sum_{i=0}^{m} ||y_i - \phi(t_i; t_0, \eta, \beta)||^2_{W_i} \tag{2.69}$$

con $\theta = (\beta^T, \eta^T)^T \in \Theta$ y $W_i = diag(w_{i,1}, w_{i,2}, ..., w_{i,n})$ es la matriz de pesos en el dato y_i con $w_{i,j} > 0$, para $i = 0, ..., m$ y $j = 1, ..., n$, y $||z||_{W_i}$ en la sumatoria es la norma euclidiana pesada sobre $\mathbb{R}^n$, $||z||^2_{W_i} = \sum_{j=i}^{n} w_{i,j}|z_j|^2$.

2. Encontrar una estimación $\hat{\theta} = (\hat{\beta}^T, \hat{\eta}^T)^T \in \Theta$ para θ^* de tal manera que la solución $\phi(t) = \phi(t; t_0, \hat{\eta}, \hat{\beta})$ del problema (2.67), sea la que mejor se "ajuste" a los valores observados de la tabla $\mathbb{T}$.

Por lo general, la función f presentada en (2.67) es no lineal respecto a los parámetros, por lo cual, se tiene un problema de estimación de parámetros no lineal. Existe una variedad de métodos que aproximan la solución al problema de mínimos cuadrados no lineal, los más conocidos son:

1. Los métodos Quasi-Newton.

2. Los métodos Gauss-Newton.

3. Los Métodos de máximo descenso (consideran gradientes de máximo descenso), Gradiente conjugado (si las direcciones de descenso son direcciones conjugadas).

4. El Método de Levenberg-Marquardt o Método de Gauss Newton Regularizado Local.

Todos los métodos anteriores se basan en el uso de gradientes para hallar las direcciones de descenso para llegar a un mínimo, que por lo general es un Mínimo Local y no Global. Por ello, se han creado nuevos métodos que no quedan atrapados en mínimos locales y tratan de alcanzar una solución cada vez más óptima, es decir, algoritmos que tratan de llegar al mínimo absoluto sobre una región determinada, que además no son dependientes de las características de convexidad, derivabilidad y suavidad de la función, por lo que se podría modelar el problema de estimación de parámetros con otras funciones que no necesariamente sea mínimos cuadrados.

2.3. Modelo macro-homogéneo: perspectiva RCD

El modelo macro-homogéneo ha sido satisfactoriamente aplicado a densidades de corriente bajas y medias [54]. Para densidades de corriente altas, o más preciso, a densidades de corriente en la cual existen pérdidas por concentración, la pendiente de la curva de polarización asociada a una celda es grande, existen problemas numéricos para resolver el sistema de ecuaciones ordinarias. Para ello es indispensable analizar lo que sucede desde una perspectiva numérica. Cuando se tienen pérdidas por concentración, el sistema de ecuaciones ordinarias presenta soluciones de convección dominante. El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias del modelo macro-homogéneo presentado por Dalasm *et al* [54], se escribe de la forma [94],

$$\frac{dO_2}{dz} = \frac{i - I_\delta}{4FD_{o2}^{eff}}, \tag{2.70}$$

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{i}{k^{eff}} + \frac{i - I_\delta}{\sigma^{eff}}, \tag{2.71}$$

$$\frac{di}{dz} = ai_0 \left(\frac{C_{o2}}{C_{o2,ref}}\right) \left(exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT}\eta\right) - exp\left(-\frac{\alpha_a F}{RT}\eta\right)\right). \tag{2.72}$$

Para analizar el problema de convección asociado a las pérdidas de potencial por concentración se incrementa un orden la derivada espacial, transformando el conjunto de ecuaciones ordinarias en un sistema de ecuaciones de reacción-convección-difusión,

$$\frac{d^2O_2}{dz^2} = \frac{1}{4FD_{eff}}\frac{di}{dz} \tag{2.73}$$

$$\frac{d^2\eta}{dz^2} = \left(\frac{1}{k^{eff}} + \frac{1}{\sigma^{eff}}\right)\frac{di}{dz} \tag{2.74}$$

$$\frac{d^2i}{dz^2} = \left(\frac{ai_0}{C_{o2,ref}}\right)\frac{dC_{o2}}{dz}\left(exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT}\eta\right) - exp\left(-\frac{\alpha_a F}{RT}\eta\right)\right) \tag{2.75}$$

$$+ \left(\frac{ai_0}{C_{o2,ref}}\right) C_{o2}\left(\frac{\alpha_c F}{RT}\right)\frac{d\eta}{dz} exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT}\eta\right) \tag{2.76}$$

$$+ \left(\frac{ai_0}{C_{o2,ref}}\right) C_{o2}\left(\frac{\alpha_a F}{RT}\right)\frac{d\eta}{dz} exp\left(-\frac{\alpha_a F}{RT}\eta\right). \tag{2.77}$$

El sistema equivalente presenta las ecuaciones con las convecciones asociadas al fenómeno físico presente en la celda, se puede observar el fuerte acoplamiento del

sistema, la no linealidad de las ecuaciones resultantes y el factor dominante derivado de la ecuación correspondiente a la densidad de corriente de la celda, dependiente del acoplamiento con las ecuaciones del oxígeno y sobrepotencial.

La dificultad de resolver estos problemas radica en la fuerte convección que surge en un subdominio relativamente pequeño en el cual se tiene una pendiente que crece abruptamente para la solución de la densidad de corriente. Otra característica importante que surge es el acoplamiento no lineal del sistema. Para densidades de corriente "altas" (asociadas a las pérdidas por concentración), el mallado por medio del método de elemento finito, propuesto en esta investigación, debe ser cada vez más fino, y para mallas gruesas las soluciones numéricas resultan inestables en ciertas regiones del dominio. Para aproximar las soluciones se utiliza el método de elemento finito que se revisa en la sección 2.3.1, y el mallado adecuado para problemas singularmente perturbados en la sección 2.3.3, métodos de estabilización numérica en la sección 2.3.2.

El problema de estimación de parámetros asociado a los sistemas de ecuaciones necesita de las siguientes condiciones de frontera:

Para $z = 0$,

$$O_2(0) = C_1, \quad \eta(0) = \eta_1, \quad i(0) = 0.$$

Para $z = l_c$,

$$O_2(l_c) = C_2, \quad \eta(l_c) = \eta_2, \quad i(l_c) = I_\delta.$$

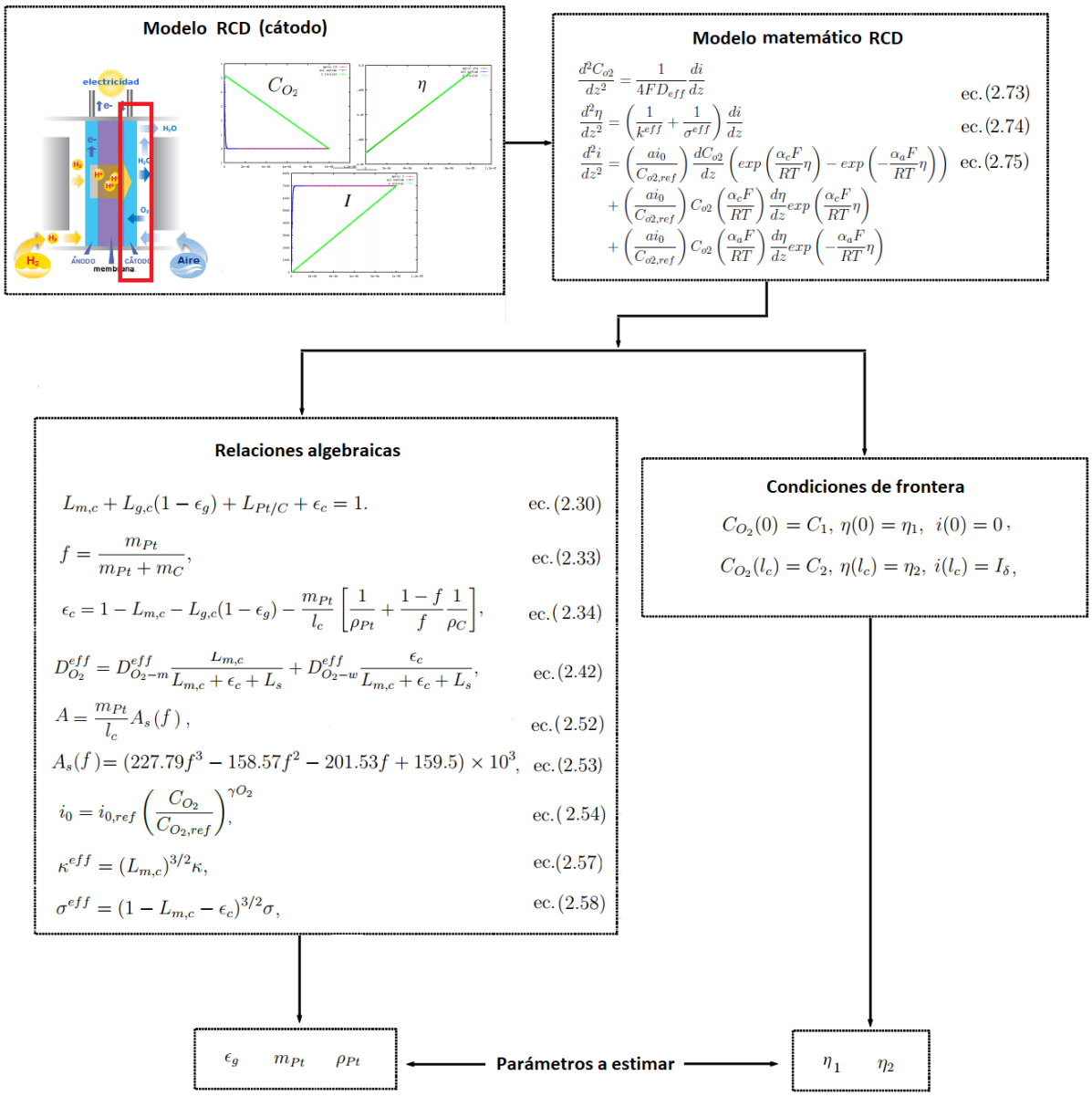


Figura 2.9: Resumen del modelo RCD (ecuaciones de reacción-convección-difusión).

2.3.1. Método de elemento finito

La ecuación unidimensional de reacción-convección-difusión estacionaria es,

$$-\frac{d}{dx}\left(k\frac{d\phi}{dx}\right)+u\frac{d\phi}{dx}=F(x), \tag{2.78}$$

donde k y u son los coeficientes de difusión y convección, respectivamente. Esta ecuación no es auto-adjunta, debido a la presencia del término convectivo, lo cual hace que la solución numérica de la misma sea un reto debido a las inestabilidades numéricas que se se presentan. Para analizar la relación de este término convectivo con la inestabilidad de la solución, se plantea a continuación la solución por el método de elementos finitos.

Multiplicando la ecuación (2.78) por una función de peso w e integrando sobre el dominio Ω,

$$-\int_\Omega w\frac{d}{dx}\left(k\frac{d\phi}{dx}\right)d\Omega+\int_\Omega wu\frac{d\phi}{dx}d\Omega=\int_\Omega wF(x)d\Omega, \tag{2.79}$$

$$-wk\frac{d\phi}{dx}\bigg|_\Gamma+\int_\Omega\frac{dw}{dx}k\frac{d}{dx}d\Omega+\int_\Omega wu\frac{d\phi}{dx}d\Omega=\int_\Omega wF(x)d\Omega, \tag{2.80}$$

Suponiendo que la función de peso se anula en la frontera Γ, se tiene,

$$k\int_\Omega\frac{dw}{dx}\frac{d\phi}{dx}d\Omega+u\int_\Omega w\frac{d\phi}{dx}d\Omega=\int_\Omega wF(x)d\Omega. \tag{2.81}$$

Se discretiza el dominio Ω en subdominios e,

$$k\sum_e\int_e\frac{dw}{dx}\frac{d\phi_e}{dx}d\Omega_e+u\sum_e\int_e w\frac{d\phi_e}{dx}d\Omega_e=\sum_e\int_e wF(x)d\Omega_e. \tag{2.82}$$

Suponiendo una solución de la forma 2.83 para un subdominio Ω_e,

$$\phi_e=\sum_{i=1}^{2}N_i(\xi)\phi_i,\quad x_e=\sum_{i=1}^{2}N_i(\xi)x_i \tag{2.83}$$

Donde $x_i\in[-1,1]$ y las funciones $N_i(\xi)$ deben satisfacer $\sum_{i=1}^{2}N_i(\xi)=1$, ver figura 2.10.

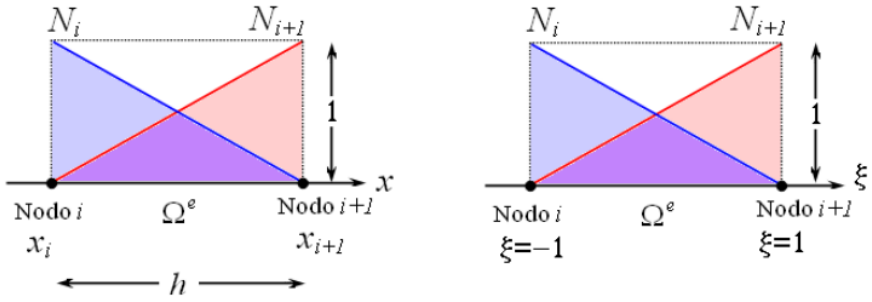


Figura 2.10: Funciones de forma lineales unidimensionales.

Por lo cual, se tiene $\frac{dN_2}{dx} = -\frac{dN_1}{dx}$. Así,

$$\sum_e \sum_{i=1}^{2} \left(k \int_e \frac{dw}{dx}\frac{dN_i}{dx}dx + u \int_e w \frac{dN_i}{dx}dx \right) \phi_i = \sum_e \int_e wF(x)d\Omega_e. \tag{2.84}$$

Cambiando los limites de integración al dominio normalizado y tomando $w = N_j(\xi)$, se obtiene el método de *Galerkin estándar* o método de *Bubnov-Galerkin* [74].

$$\sum_e \sum_{i=1}^{2} \left(k \int_{-1}^{1} \frac{dN_j}{dx}\frac{dN_i}{dx}dx + u \int_{-1}^{1} N_j \frac{dN_i}{dx}dx \right) \phi_i = \sum_e \int_{-1}^{1} N_j F(x)dx. \tag{2.85}$$

$$\sum_e \sum_{i=1}^{2} \left(k \int_{-1}^{1} \frac{dN_j}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\frac{dN_i}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\frac{dx}{d\xi}d\xi + u \int_{-1}^{1} N_j \frac{dN_i}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\frac{dx}{d\xi}d\xi \right) \phi_i = \sum_e \int_{-1}^{1} N_j F(x)dx. \tag{2.86}$$

$$\sum_e \sum_{i=1}^{2} \left(k \int_{-1}^{1} \frac{dN_j}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\frac{dN_i}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\frac{dx}{d\xi}d\xi + u \int_{-1}^{1} N_j \frac{dN_i}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\frac{dx}{d\xi}d\xi \right) \phi_i = \sum_e \int_{-1}^{1} N_j F(x)dx. \tag{2.87}$$

Escrito de manera matricial,

$$[D]_{ij} = k \int_{-1}^{1} \begin{bmatrix} \left(\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\right)^2 & \frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\frac{dN_2}{d\xi}\frac{d\xi}{dx} \\ \frac{dN_2}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx} & \left(\frac{dN_2}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\right)^2 \end{bmatrix} \frac{dx}{d\xi} d\xi \tag{2.88}$$

$$= k \int_{-1}^{1} \begin{bmatrix} \left(\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\right)^2 & \frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\left(-\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\right) \\ \left(-\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\right)\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx} & \left(\frac{dN_2}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\right)^2 \end{bmatrix} \frac{dx}{d\xi} d\xi \tag{2.89}$$

$$[D]_{ij} = k \int_{-1}^{1} \begin{bmatrix} \left(\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\right)^2 & \frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\left(-\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\right) \\ \left(-\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\right)\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx} & \left(-\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\right)^2 \end{bmatrix} \frac{dx}{d\xi} d\xi \tag{2.90}$$

$$= k \int_{-1}^{1} \begin{bmatrix} \left(\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\right)^2 & -\left(\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\right)^2 \\ -\left(\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\right)^2 & \left(\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\right)^2 \end{bmatrix} \frac{dx}{d\xi} d\xi \tag{2.91}$$

$$[D]_{ij} = k \int_{-1}^{1} \left(\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx}\right)^2 \frac{dx}{d\xi} d\xi \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \tag{2.92}$$

$$= k \int_{-1}^{1} \left(\frac{dN_1}{d\xi}\right)^2 \frac{d\xi}{dx} d\xi \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \tag{2.93}$$

De manera análoga la matriz elemental de convección adquiere la forma,

$$[C]_{ij} = u \int_{-1}^{1} \begin{bmatrix} N_1\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx} & N_1\frac{dN_2}{d\xi}\frac{d\xi}{dx} \\ N_2\frac{dN_1}{d\xi}\frac{d\xi}{dx} & N_2\frac{dN_2}{d\xi}\frac{d\xi}{dx} \end{bmatrix} \frac{dx}{d\xi} d\xi \tag{2.94}$$

$$= u \int_{-1}^{1} \begin{bmatrix} N_1\frac{dN_1}{d\xi} & N_1\frac{dN_2}{d\xi} \\ N_2\frac{dN_1}{d\xi} & N_2\frac{dN_2}{d\xi} \end{bmatrix} d\xi \tag{2.95}$$

$$[C]_{ij} = u \int_{-1}^{1} \begin{bmatrix} N_1 \frac{dN_1}{d\xi} & N_1 \left(-\frac{dN_1}{d\xi}\right) \\ (1-N_1)\frac{dN_1}{d\xi} & (1-N1)\left(-\frac{dN_1}{d\xi}\right) \end{bmatrix} d\xi \tag{2.96}$$

$$= u \int_{-1}^{1} \frac{dN_1}{d\xi} \begin{bmatrix} N_1 & -N_1 \\ (1-N_1) & -(1-N1) \end{bmatrix} d\xi \tag{2.97}$$

Utilizando integración de gauss de un punto, con $\xi = 0$ y $peso_g = 2$, se tiene

$$[D]_{ij} = kpeso_g \left(\frac{dN_1(0)}{d\xi}\right)^2 \frac{dx}{d\xi} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \tag{2.98}$$

$$= 2k \left(\frac{dN_1(0)}{d\xi}\right)^2 \frac{dx}{d\xi} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \tag{2.99}$$

$$[C]_{ij} = upeso_g \frac{dN_1(0)}{d\xi} \begin{bmatrix} N_1(0) & -N_1(0) \\ (1-N_1(0)) & -(1-N1(0)) \end{bmatrix} \tag{2.100}$$

$$= 2u \frac{dN_1(0)}{d\xi} \begin{bmatrix} N_1(0) & -N_1(0) \\ (1-N_1(0)) & -(1-N1(0)) \end{bmatrix} \tag{2.101}$$

Por lo tanto, la matriz de rigidez elemental esta dada por,

$$[M]_{ij} = [D]_{ij} + [C]_{ij} = 2k \left(\frac{dN_1(0)}{d\xi}\right)^2 \frac{dx}{d\xi} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} + \tag{2.102}$$

$$2u \frac{dN_1(0)}{d\xi} \begin{bmatrix} N_1(0) & -N_1(0) \\ (1-N_1(0)) & -(1-N1(0)) \end{bmatrix} \tag{2.103}$$

El lado derecho,

$$[F]_{ij} = \int_{-1}^{1} N_j F(x) dx = \int_{-1}^{1} \begin{bmatrix} N_1 \\ N_2 \end{bmatrix} F(x) \frac{dx}{d\xi} d\xi \tag{2.104}$$

$$= \int_{-1}^{1} \begin{bmatrix} N_1 \\ (1-N_1) \end{bmatrix} F(x) \frac{dx}{d\xi} d\xi \tag{2.105}$$

Integrando con puntos de gauss,

$$[F]_{ij} = 2F(x(0))\frac{dx}{d\xi}\begin{bmatrix} N_1(0) \\ (1 - N_1(0)) \end{bmatrix} \tag{2.106}$$

En particular, si $N_1(\xi) = \frac{1-\xi}{2}$ se obtiene las matrices de rigidez elemental,

$$[K_{lm}]^e[\phi_m]^e = [f_l]^e, \tag{2.107}$$

donde considerando el coeficiente de difusión k y la velocidad u constante en el interior del elemento e, se obtiene

$$[K_{lm}]^e = \frac{k}{h}\begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} + \frac{u}{2}\begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K_{aa} & K_{ab} \\ K_{ba} & K_{bb} \end{bmatrix} \tag{2.108}$$

Se puede observar que la matriz de rigidez del elemento está formada por dos componentes, una simétrica y una asimétrica. La primera se corresponde con el fenómeno de difusión y la segunda del proceso convectivo.

Al ensamblar las matrices elementales para el domino discretizado se obtiene,

$$\begin{bmatrix} ... & ... & ... & ... & ... \\ ... & K_{ab} & 0 & 0 & ... \\ ... & K_{bb}+K_{aa} & K_{ab} & 0 & ... \\ ... & K_{ab} & K_{bb}+K_{aa} & K_{ab} & ... \\ ... & 0 & K_{ba} & K_{bb}+K_{aa} & ... \\ ... & 0 & 0 & K_{ba} & ... \\ ... & ... & ... & ... & ... \end{bmatrix}\begin{bmatrix} ... \\ ... \\ \phi_{i-1} \\ \phi_i \\ \phi_{i+1} \\ ... \\ ... \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} ... \\ ... \\ f_{i-1} \\ f_i \\ f_{i+1} \\ ... \\ ... \end{bmatrix} \tag{2.109}$$

En general, si se escribe,

$$z_1 = 2k\left(\frac{dN_1(0)}{d\xi}\right)^2\frac{dx}{d\xi}, \quad z_2 = 2u\frac{dN_1(0)}{d\xi}, \tag{2.110}$$

se obtiene,

$$(-z_1+(1-N_1(0))z_2)\phi_{i-1}+(2z_1+(2N_1(0)-1)z_2)\phi_i+(-z_1-N_1(0)z_2)\phi_{i+1} \tag{2.111}$$

$$=2(1-N_1(0))F(x(0))\frac{dx_{e_1}}{d\xi}+2F(x(0))\frac{dx_{e_2}}{d\xi}N_1(0) \tag{2.112}$$

NOTA: Hay que tener cuidado con las evaluaciones de z_1 y z_2, debido a la evaluación del jacobiano de la transformación.

2.3.2. Método de estabilización SUPG

Existen problemas en los cuales la convección es dominante y se presentan inestabilidades numéricas al aproximar la solución, por ejemplo, consideremos el problema de difusión -convección,

$$-\frac{d}{dx}\left(\frac{d\phi}{dx}\right)+400\frac{d\phi}{dx}=x^2,\Omega=[0,1],\quad \phi(0)=\phi(1)=0. \tag{2.113}$$

La aproximación que se obtiene por medio elemento finito presenta inestabilidades, ver figura 2.11.

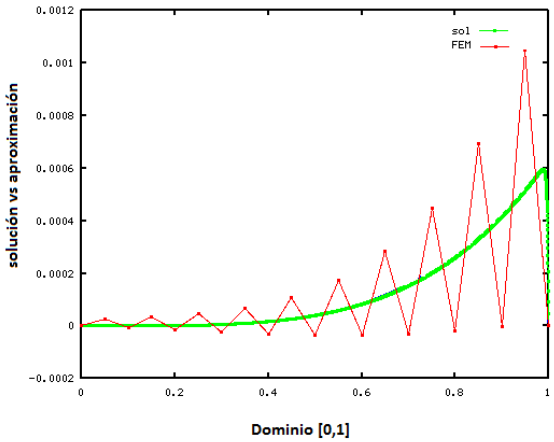


Figura 2.11: Solución y aproximación al problema con 20 elementos.

Una técnica de estabilización para el método de elemento finito es modificar las funciones de peso lineales. Existen distintas maneras de plantear la modificación de la función de peso, sin embargo, cualquiera que sea debe de aumentar el valor del término K_{ba} sobre el término K_{ab} de la ecuación (2.108), esto hace que la matriz de rigidez se aproxime a una forma simétrica [74].

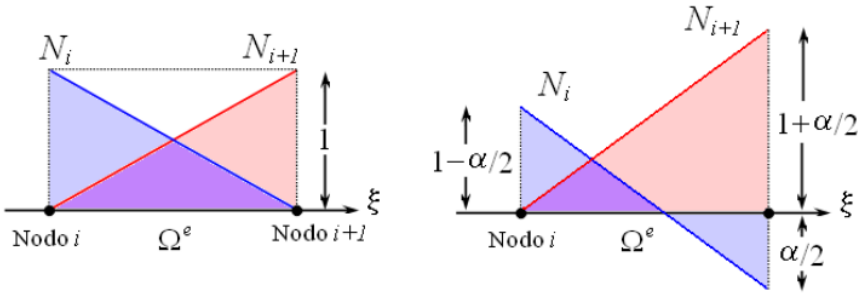


Figura 2.12: Funciones de forma unidimensionales lineales: estándar (izquierda), modificadas (derecha).

La modificación a las funciones de forma hace que las funciones de peso se conviertan en funciones discontinuas, lo cual es requerido para cambiar la ponderación sobre cada uno de los nodos y modificando el área de bajo las funciones, aumentando bajo la función N_{i+1} y reduciendose para el área bajo la función N_i. Este cambio en los valores de las áreas puede entenderse como una sobreponderación del término K_{ba} y una reducción del peso del término K_{ab}. Las funciones modificadas se expresan de la siguiente forma:

$$\hat{N}_l = N_l + \alpha \frac{dN_l}{d\xi} = N_l \pm \frac{\alpha}{2}, \tag{2.114}$$

Es decir, las funciones de forma modificadas son:

$$\hat{N}_i = \frac{1}{2}(-\xi - \alpha + 1), \quad \hat{N_{i+1}} = \frac{1}{2}(\xi + \alpha + 1), \tag{2.115}$$

en donde α es un parámetro de perturbación que debe ser calibrado [74]. Este método de estabilización se denomina el método de *Petrov-Galerkin en contracorriente,* o SUPG (Streamline Upwind Petrov-Galerkin). Cuando $\alpha = 0$, el método

se convierte en el método de Bubnov-Galerkin y las funciones de peso no resultan modificadas.

Realizando cálculos se obtiene la expresión,

$$\left[-\frac{k}{h}-\frac{u}{2}(1+\alpha)\right]\phi_{i-1}+\left[2\frac{k}{h}+u\alpha\right]\phi_i+\left[-\frac{k}{h}+\frac{u}{2}(1-\alpha)\right]\phi_{i+1}=f_i, \quad (2.116)$$

donde,

$$f_i=\frac{h}{2}\int_{\Omega^{e-1}}\left(N_i+\frac{\alpha}{2}\right)F(\xi)d\xi+\frac{h}{2}\int_{\Omega^e}\left(N_i-\frac{\alpha}{2}\right)F(\xi)d\xi \quad (2.117)$$

2.3.3. Mallas Shishkins

Las ecuaciones diferenciales singularmente perturbadas se caracterizan por un parámetro ϵ multiplicando alguno o todos los términos de alto orden en la ecuación diferencial. En general, las soluciones de dichas ecuaciones presentan un fenómeno multiescala. En ciertas subregiones pequeñas del dominio, las escalas de algunas derivadas parciales son significativamente más grandes que las otras derivadas.

Para valores muy pequeños de ϵ, se puede utilizar alguna técnica de expansión asintótica para aproximar una solución analítica.

Aproximaciones computacionales clásicas a problemas singularmente perturbados son conocidos por ser inadecuados ya que requieren un número extremadamente grande de puntos en la malla para producir soluciones estables sobre el dominio, ya que de lo contrario aparecen oscilaciones numéricas que generan soluciones inestables. Una técnica utilizada que captura la información de las regiones de cambio rápido en la solución son las mallas shishkin.

Una malla Shishkin es una malla uniforme a pedazos (o un producto tensorial en la versión de más de una dimensión). Las mallas Shishkin se distinguen de otros tipos de mallas uniformes a pedazos por la elección del llamado parámetro de transición, es decir, el punto en el cual la malla cambia abruptamente su longitud o dimensión.

Consideremos el dominio $\Omega=[a,b]$, se construye una malla uniforme a pedazos con N intervalos considerando el parámetro o punto de transición $\sigma\in(0,1)$ y sea $k=b-a$, se dividen $[a,a+k\sigma]$ y $[a+k\sigma,b]$ en M y N-M intervalos iguales de tamaño

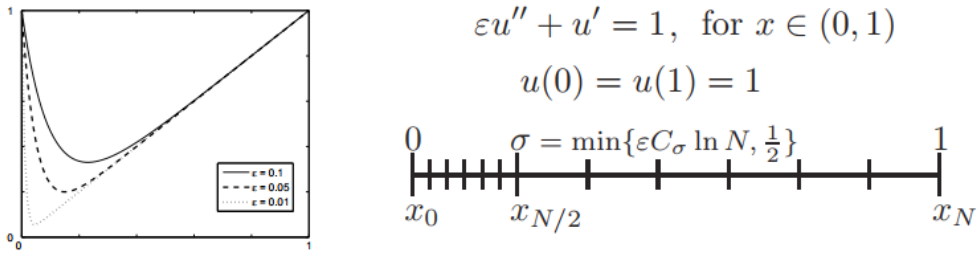


Figura 2.13: Malla Shishkin para una ecuacion singularmente perturbada.

$h = k\sigma/M$ y $H = (b - (a + k\sigma))/(N - M)$, respectivamente, así,

$$\{x_i = a + ih | i = o, ..., M, x_i = a + k\sigma + (i - N)H | i = M, ..., N\} \tag{2.118}$$

Es importante enfatizar que la elección de $\sigma = \frac{1}{2}$ y $M = \frac{1}{2}N$ lleva a una malla uniforme tradicional.

Para una ecuación de la forma $\epsilon y'' + a(x)y' = f(x)$, con $a(x) > 0$,

$$M := \frac{1}{2}N, \quad \sigma = \epsilon\hat{\sigma} := min\{\epsilon C_d \ln N, \frac{1}{2}\}, \quad C_d \neq p/\alpha \tag{2.119}$$

Donde p es el orden del método (error de truncación local), el parámetro α es tal que $0 < \alpha < a(x)$. Nótese que para el valor de $\sigma = \epsilon C_d \ln N$ es cambiado por $\sigma = \frac{1}{2}$ cuando $\epsilon C_d \ln N > \frac{1}{2}$. Así, para N suficientemente grande (relativo a $1/\epsilon$) la malla se convierte en una malla uniforme tradicional. Sobre la malla generada, se ha mostrado para ecuaciones similares aplicando métodos de primer y segundo orden que el error en la norma discreta del máximo es $O([N^{-1} \ln N]^p)$, donde p es el orden del método [55].

2.3.4. Iteración de punto fijo y Factorización LU.

El método de iteración de punto fijo es un método iterativo que permite resolver sistemas de ecuaciones no lineales. En particular, se puede utilizar para determinar las raíces de una función $f(x)$, también denominado el método de aproximación

sucesiva, el cual requiere de escribir la ecuación $f(x) = b$ en la forma $x = g(x)$.

Consideremos x^* la raíz de f. Supongamos que existe y la función g es conocida y cumple, $f(x) = x - g(x)$, $\forall x$ del dominio de f. Entonces,

$$f(x^*) = 0 \Leftrightarrow x^* - g(x^*) = 0 \Leftrightarrow x^* = g(x^*) \tag{2.120}$$

Así, se tiene que x^* es punto fijo de g.

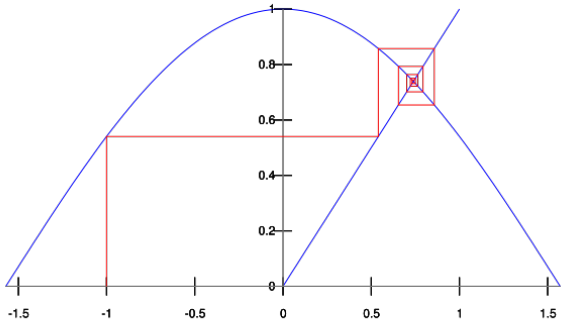


Figura 2.14: Iteración de punto fijo $x_{n+1} = cos(x_n)$.

Este procedimiento también es aplicable a sistema de ecuaciones lineales o no lineales de la forma $\mathbf{A}(\tilde{\mathbf{x}}) = \tilde{\mathbf{b}}$.

En ocasiones, la matriz es bandada y para que los cálculos sean menos costosos y se ocupe menos memoria en la computadora, se utiliza la factorización LU, donde una matriz $A \in \mathbb{R}^{n\times n}$ se descompone en el producto de una matriz triangular inferior unitaria $L \in \mathbb{R}^{n\times n}$, y una matriz triangular superior $U \in \mathbb{R}^{n\times n}$ de la forma,

$$A = L \cdot U. \tag{2.121}$$

Si A tiene ancho de banda superior e inferior k_u y k_l, respectivamente, entonces, L es una matriz triangular superior con ancho de banda inferior k_l, y U es una matriz triangular con ancho de banda superior k_u.

En esta tesis se trabaja la factorización LU de la matriz bandada A obtenida del método de elemento finito y se propone un realocamiento de los elementos de la banda de A en una matriz B de tamaño $n \times (k_u + k_l + 1)$, para reducir las dimensiones de la matriz original, de la siguiente forma,

$$B = [\text{ elementos banda inferior, diagonal, elementos banda superior}]. \tag{2.122}$$

La factorización LU de la matriz B se presenta en el algoritmo 2.3.4.

Algorithm 1 Factorización LU

Encontrar el ancho de banda superior e inferior, k_l y k_u de A.
Generar una matriz B de tamaño $n \times (k_u + k_l + 1)$.
Insertar los elementos de la banda de A en B.
for k = 0 hasta n-1 **do**
  for i = k+1 hasta $min(k + k_u + 1, N)$ **do**
    Hacer $B_{i,k-i+k_u} = B_{i,k-i+k_u}/B_{k,l_u}$
  end for
  for j = k+1 hasta $min(k + k_l + 1, N)$ **do**
    for i = k+1 hasta $min(k + k_u + 1, N)$ **do**
      Hacer $B_{i,j-i+k_u} = B_{i,j-i+k_u} - B_{i,k-i+k_u} * B_{k,j-k+l_u}$
    end for
  end for
end for
Fin

El sistema $Ax = b$, se resuelve de la manera tradicional, primero resolviendo el sistema $Ly = b$, luego el sistema $Ux = y$, ver algoritmos 2.3.4 y 2.3.4.

El algoritmo general de punto fijo para solucionar un sistema de ecuaciones algebraicas se presenta en el algoritmo 2.3.4

Algorithm 2 Ly = b

Leer L, b, k_l, n
Hacer $y_0 = b_0$.
for i = 1 hasta n-1 **do**
  Hacer $s = b_i$.
  for j = $max(0, i - k_l)$ hasta i-1 **do**
    Hacer $s = s - L_{i,j-i+k_l} * y_j$.
  end for
  Hacer $y_i = s$.
end for
Fin

Algorithm 3 Ux = y

Leer U, y, k_l, n
Hacer $x_{n-1} = y_{n-1}/U_{n-1,k_l}$.
for i = n-1 hasta 0 **do**
  Hacer $s = y_i$.
  for j = i+1 hasta $min(i + k_u) + 1, n - 1$ **do**
    Hacer $s = s - U_{i,j-i+k_l} * x_j$.
  end for
  Hacer $x_i = s/U_{i,k_l}$.
end for
Fin

Algorithm 4 Punto Fijo

Dar u_0, iniciales, iter, tolerancia, i = 1.
Calcular $f_0(u_0)$.
Calcular $Ly = f_0$.
Calcular $Uu_0^0 = y$.
while i < iter y tol > tolerancia **do**
  Calcular $f_i(u_i)$.
  Calcular $Ly = f_i$.
  Calcular $Uu_i = y$.
  Hacer $tol = norma(f_i - f_{i-1})/norma(f_i)$.
end while
Hacer $u = u_i$.
Fin

2.3.5. Método de punto fijo en el modelo RCD

El sistema de ecuaciones diferenciales RCD es no lineal y genera un sistema no lineal de ecuaciones matriciales asociada de método de elemento finito,

$$\mathbf{M}(\mathbf{O_{2k+1}}, \eta_{\mathbf{k+1}}, \mathbf{I_{k+1}}) = \tilde{\mathbf{b}}, \tag{2.123}$$

donde, M es la matriz no lineal asociada a las 3 variables de estado O_2, η, I, en la iteración k, y $\vec{b}$ es el vector de funciones independientes. La equación (2.123) puede reescribirse de la forma $\mathbf{K}(\phi) - \mathbf{f} = \mathbf{0}$. El sistema presentado en este capítulo tiene

Algorithm 5 Punto Fijo matrices FEM

Discretizar el dominio [0, L]
Dar O_{20}, η_0, I_0 iniciales, Nciclos, tolerancia, k = 0.
while k < Nciclos y norma > tolerancia **do**
  Calcular matriz $M = A(O_{2k}, \eta_k, I_k)$ y vector $\vec{b}$.
  Resolver $M[O_{2k+1}, \eta_{k+1}, I_{k+1}]^t = \vec{b}$.
  Recalcular matriz $M_2 = A(O_{2k+1}, \eta_{k+1}, I_{k+1})$
  Hacer $norma = ||M_2[O_{2k+1}, \eta_{k+1}, I_{k+1}]^t - \vec{b}||$.
  Hacer $k = k + 1$.
end while
Fin

Algorithm 6 Punto Fijo con $\theta-$método

Discretizar el dominio [0, L]
Dar O_{20}, η_0, I_0 iniciales, Nciclos, tolerancia, k = 0, θ.
while k < Nciclos y norma > tolerancia **do**
  Calcular matriz $M = A(O_{2k}, \eta_k, I_k)$ y vector $\vec{b} = \theta M[O_{2k}, \eta_k, I_k]^t + \vec{F}$.
  Resolver $(1-\theta)M[O_{2k+1}, \eta_{k+1}, I_{k+1}]^t = \vec{b}$.
  Recalcular matriz $M_2 = A(O_{2k+1}, \eta_{k+1}, I_{k+1})$
  Hacer $norma = ||M_2[O_{2k+1}, \eta_{k+1}, I_{k+1}]^t - \vec{F}||$.
  Hacer $k = k + 1$.
end while
Fin

una fuerte no linealidad y presenta una convección dominante para valores grandes de I_δ. Otra metodología que se puede aplicar es el $\theta-$método, el cual ayuda a tener una combinacoón lineal de soluciones explícitas e implícitas de los sistemas de ecuaciones.

2.3.6. Estimación de parámetros para problemas con ecuaciones diferenciales de segundo orden.

Dada una tabla o conjunto de datos experimentales:

$$\mathbb{T} = \{(t_i, y_i) \in [t_0, T] \times \mathbb{R}^n | y_i = \phi(t_i; t_0, \zeta, \beta) + \epsilon_i, i = 0, ..., n\}$$

donde $\epsilon_i \in \mathbb{R}^n$ son los errores en las observaciones y_i estadísticamente independientes e idénticamente distribuidos con media cero y varianza σ^2, de valores observados de la solución,

$$y(t) = \phi(t; t_o, \zeta, \beta),\ t \in [t_0, T] \tag{2.124}$$

en los instantes t_i, $i = 0, ..., n$, en $[t_0, T]$ del problema de Valor en la Frontera,

$$y'' = f(t, y, y', \beta),\ y(t_0) = \zeta_0,\ y(T) = \zeta_T \tag{2.125}$$

donde $f : D \times \pi_1^{\Theta}(\Theta) \to \mathbb{R}^n$ es continua, con $\pi_1^{\Theta}\begin{pmatrix}\beta^T \\ \zeta^T\end{pmatrix} = \beta$, y $\zeta = [\zeta_0, \zeta_T]$ $D \subset \mathbb{R} \times \mathbb{R}^{2n}$ y $\Theta \subset \mathbb{R}^p \times \mathbb{R}^{2n}$ conjuntos abiertos.

En principio $\theta \in \Theta$ con $\theta^T = (\beta^T, \zeta^T)$ tiene un valor teórico exacto θ^*, pero desconocido. El problema matemático consiste en hallar una estimación $\hat{\theta} \in \Theta$, $\hat{\theta^T} = (\hat{\beta}^T, \hat{\zeta}^T)$, para θ^* de tal manera que la solución $y(t) = \phi(t; t_0, \hat{\zeta}, \hat{\beta})$ del problema (2.125), sea la que mejor se ajuste a los valores observados en experimentación presentados en la tabla $\mathbb{T}$.

El planteamiento para solucionar el problema de estimación de parámetros se presenta en dos partes:

1. Identificar θ^* en el sentido de mínimos cuadrados (Min Q's), es decir, dar condiciones suficientes para garantizar la existencia local y unicidad de al menos una solución θ^* del problema de Min Q's siguiente:

   Encontrar

   $$\hat{\theta} = \arg\ min_{\theta \in \Theta} g(\theta) \tag{2.126}$$

   donde

   $$g(\theta) = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{m} ||y_i - \phi(t_i; t_0, \eta, \beta)||_{W_i}^2 \tag{2.127}$$

con $\theta = (\beta^T, \eta^T)^T \in \Theta$ y $W_i = diag(w_{i,1}, w_{i,2}, ..., w_{i,n})$ es la matriz de pesos en el dato y_i con $w_{i,j} > 0$, para $i = 0, ..., m$ y $j = 1, ..., n$, y $||z||_{W_i}$ en la sumatoria es la norma euclidiana pesada sobre $\mathbb{R}^n$, $||z||^2_{W_i} = \sum_{j=i}^{n} w_{i,j}|z_j|^2$.

2. Encontrar una estimación $\hat{\theta} = (\hat{\beta}^T, \hat{\zeta}^T)^T \in \Theta$ para θ^* de tal manera que la solución $\phi(t) = \phi(t; t_0, \hat{\zeta}, \hat{\beta})$ del problema (2.125), sea la que mejor se "ajuste" a los valores observados de la tabla $\mathbb{T}$.

2.4. Simulación de los modelos matemáticos

En las secciones 2.1, 2.2.1 y 2.3, se describieron los modelos matemáticos que se abordan en esta tesis. En resumen, el modelo semi-empírico, consta de una serie de expresiones algebraicas que describen una curva de polarización; el modelo macro-homogéneo, consta de un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden, y que se resuelven sobre el dominio de la longitud de la CC del cátodo y con ellas se genera la curva de polarización; el modelo RCD, se propone para analizar las inestabilidades numéricas que presentan las soluciones con el modelo macro-homogéneo en un subdominio de la longitud del catalizador, donde se produce una convección dominante asociadas a la región 3 (pérdidas por concentración) de la curva de polarización.

En esta sección se muestra el tipo de solución que se tiene para los diferentes modelos antes mencionados, se utilizan datos de la curva de polarización presentada en [94] (ver apéndice A para detalles en los parámetros base).

2.4.1. Modelo semi-empírico

El conjunto de parámetros del cual depende este modelo siguiendo la investigación de [80], es $\theta = \{\xi_1, \xi_3, \xi_4, A, L, B, \psi, J_{max}, R_C\}$ (ver sección 2.1).

Este modelo describe los datos experimentales de las tres regiones de una curva de polarización. En la figura 2.15 se observa la simulación de la curva de polarización utilizando la ecuación (2.4) con valores en los parámetros presentados en la tabla 2.2.

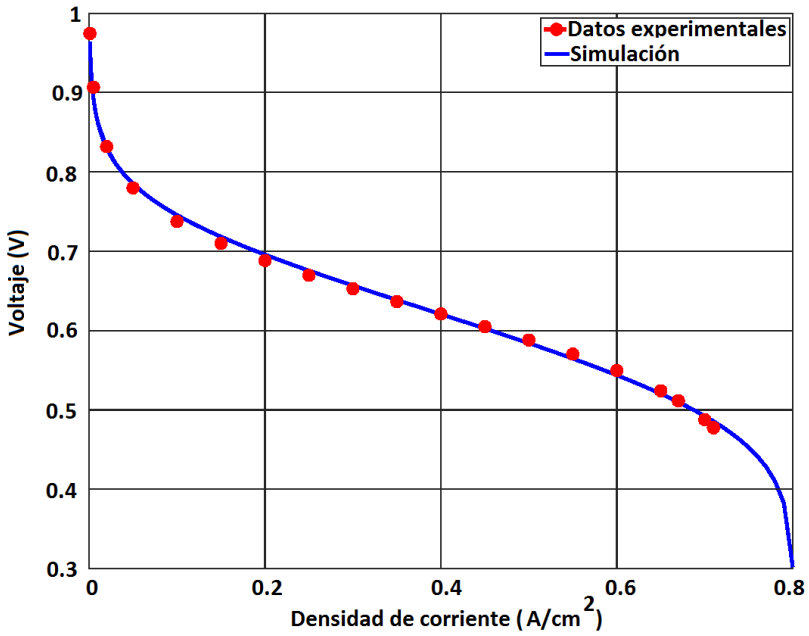


Figura 2.15: Comparación: simulación vs. datos experimentales.

Parámetros	Valores
A(cm^2)	60.5
λ (μm)	131.78
B (V)	0.04132
R_C (Ω)	0.00034323
ξ_1	-0.89118
ξ_3	8.913×10^{-5}
ξ_4	-1.407×10^{-4}
ψ	21.4274
J_{max} (Acm^2)	0.80180

Tabla 2.2: Parámetros utilizados para describir la curva de polarización experimental presentada en [94].

2.4.2. Modelo macro-homogéneo

La curva de polarización del modelo macro-homogéneo se obtiene resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales (2.48), (2.49) y (2.56), y tomando el valor de $\eta|_{z=L_c}$ en función de I_δ usando la expresión (2.59) para el potencial de la celda (sección 2.2.6).

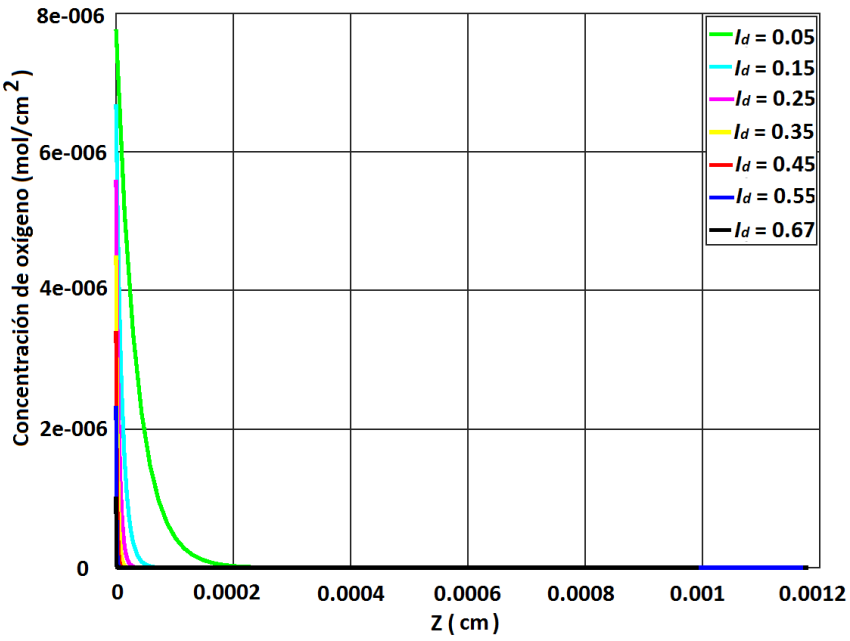


Figura 2.16: Simulación: concentración de oxígeno en función de I_δ.

En la figura 2.16, se presenta el resultado de las simulaciones de la concentración de O_2 en función de distintas densidades de corriente final I_δ, se puede observar que a mayor densidad de corriente final, los perfiles de concentración de oxígeno disminuyen rápidamente, propiciando un comportamiento en los perfiles de densidad de corriente un crecimiento acelerado al inicio del dominio, (ver figura 2.17). Por otro lado, el sobrepotencial η, presenta perfiles de solución que crecen conforme la densidad de corriente aumenta y el consumo de oxígeno disminuye, figura 2.17.

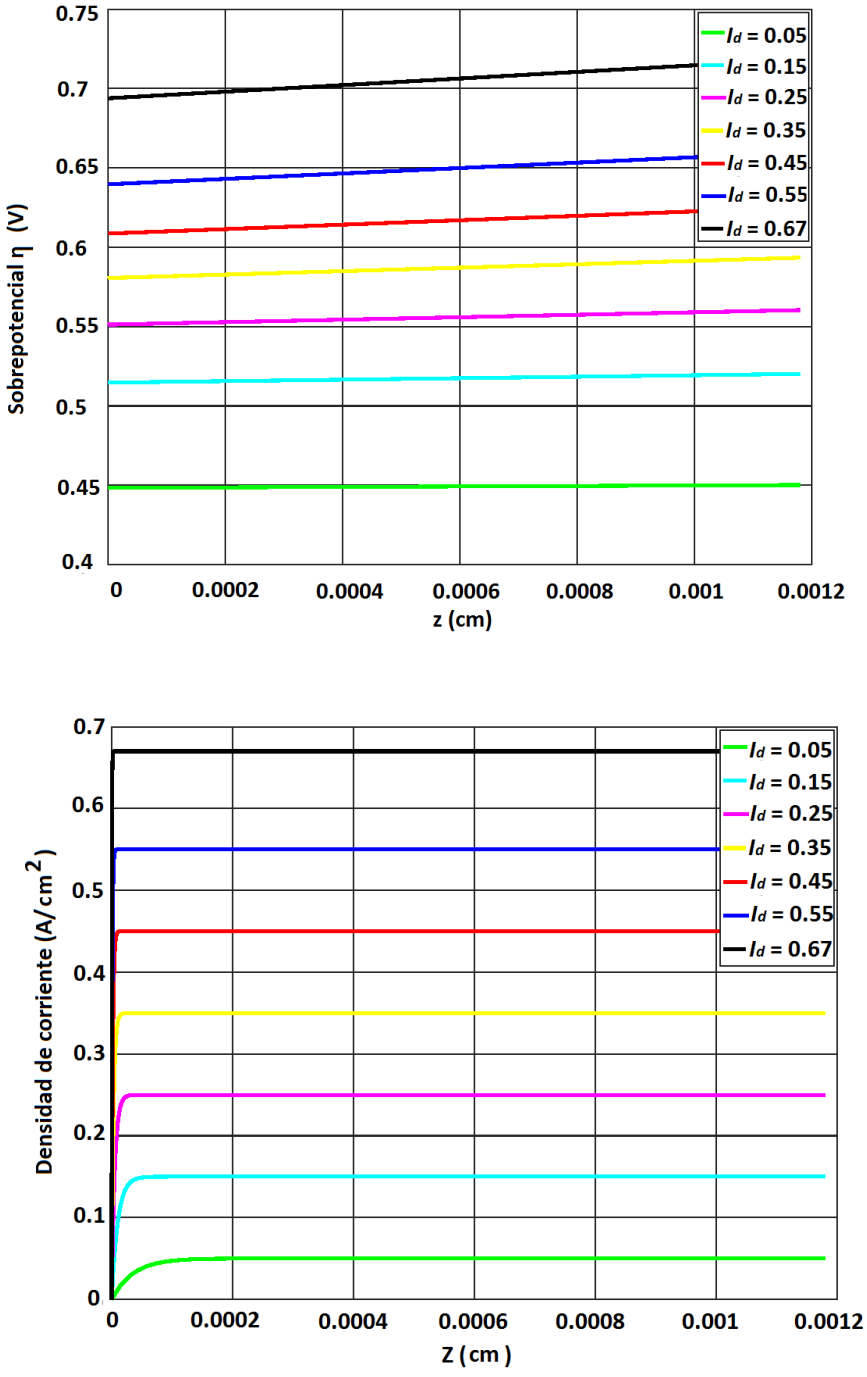


Figura 2.17: Simulación: sobrepotencial en función de I_δ (arriba), densidad de corriente en función de I_δ (abajo).

Debido a que las soluciones presentan un comportamiento drástico (aumenta rápidamente para el caso de la densidad de corriente, y decrece rápidamente para la concentración de oxígeno), surgen inestabilidades numéricas debido a un comportamiento singularmente perturbado en los cuales los métodos tradicionales de solución de ecuaciones diferenciales como Runge-Kutta o los métodos de Lobatto no logran estabilizar. Por ello, en la figura 2.16, se presenta la curva de polarización obtenida con las simulaciones, valores de (I_δ, V_{I_δ}), no son posibles de obtener por el modelo macro-homogéneo, para nuestro ejemplo, para valores mayores a $I_\delta = 0.71$.

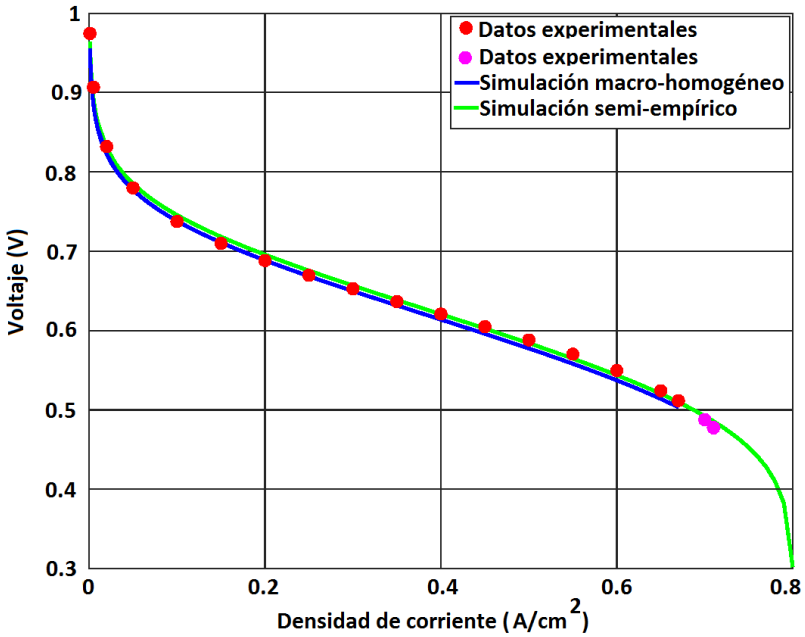


Figura 2.18: Simulación curva de polaraización: modelo modelo macro-homogéneo vs. semi-empírico.

En la figura 2.18, se presenta la comparación de las soluciones obtenidas por el modelo semi-empírico, el modelo macro-homogéneo y los datos experimentales tomados del artículo de referencia de [94], usando los parámetros presentados en el apéndice A.1.

2.4.3. Modelo RCD

Como se observa en la figura 2.18, las soluciones del modelo macro-homogéneo no pueden describir la curva de polarización en la región de pérdidas por concentración (región 3). El modelo RCD permite analizar desde una perspectiva de ecuaciones de reacción-convección-difusión las soluciones del modelo macro-homogéneo.

Para realizar un análisis del comportamiento convectivo se utilizan las soluciones cercanas a las soluciones inestables del modelo macro-homogéneo y se usan como datos experimentales debido a la falta de datos experimentales reales.

Para las inestabilidades numéricas asociadas a las convecciones altas, se utiliza las técnicas numéricas estudiadas en las secciones 2.3.1, 2.3.2, 2.3.3, 2.3.4, 2.3.5.

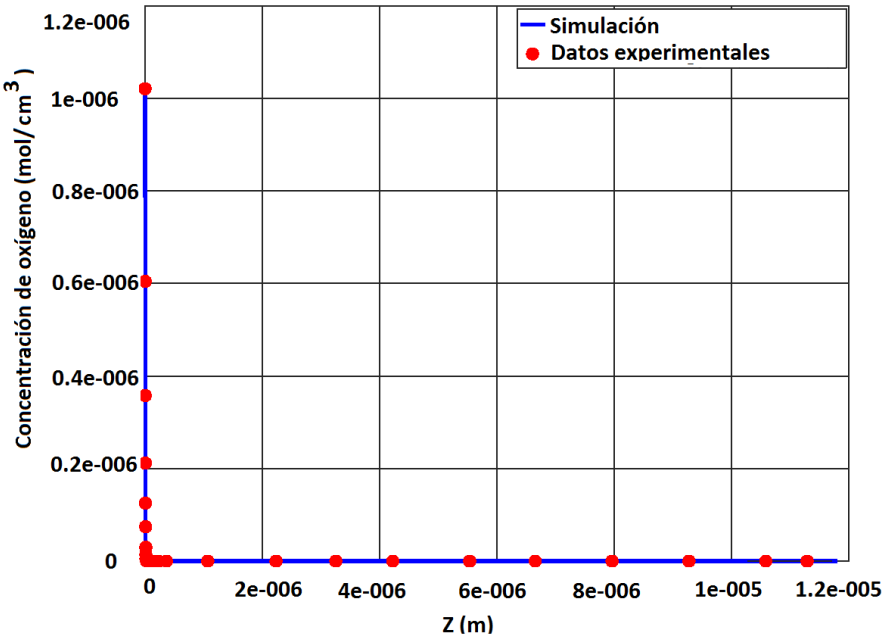


Figura 2.19: Simulación: concentración de oxígeno para $I_\delta = 0.67\ A/cm^2$.

En las figuras 2.19, 2.20, se observan las soluciones al modelo RCD obtenidas como simulaciones según los parámetros presentados en el apéndice A.1.

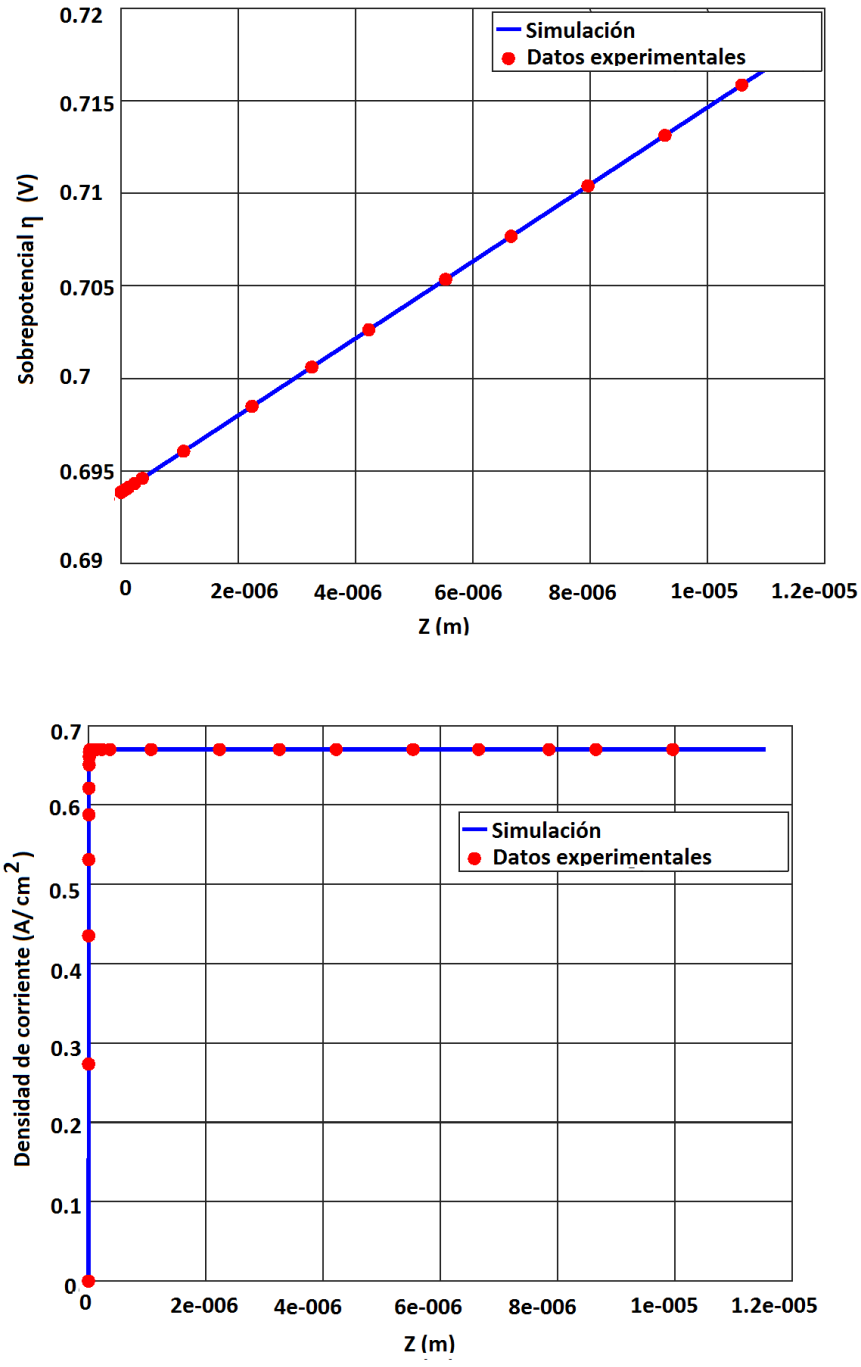


Figura 2.20: Simulación: sobrepotencial (arriba), densidad de corriente (abajo), para $I_\delta = 0.67\ A/cm^2$.

Al igual que los modelos semi-empírico y macro-homogéneo, es posible recuperar la curva de polarización por medio del modelo RCD, en la figura 2.21, se puede observar la simulación de esta curva comparada con las obtenidas con las curvas de polarizacíon de los otros dos modelos, para mayor detalle ver sección 5.2.

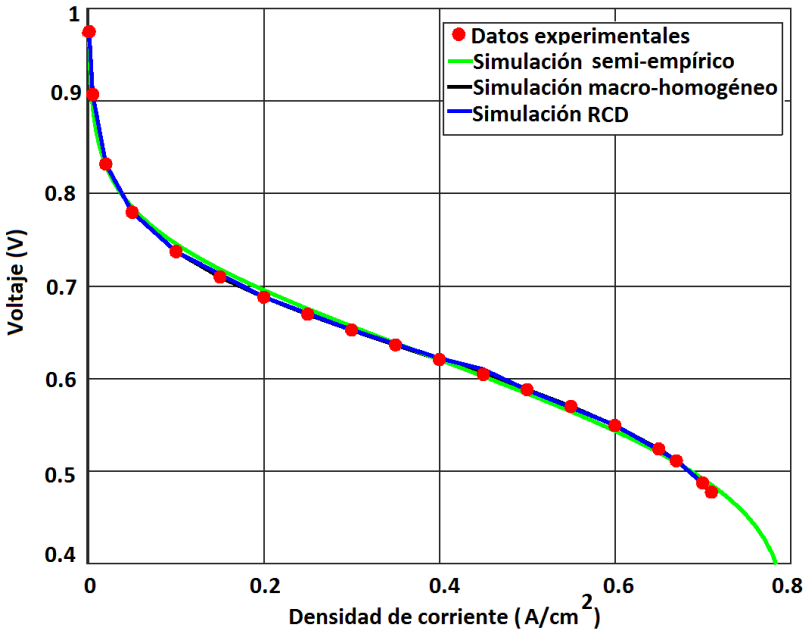


Figura 2.21: Comparativo y aproximaciones a la curva de polarización experimental.

Capítulo 3

Algoritmos de estimación de distribución

3.1. Métodos metaheurísticos

Los algoritmos metaheurísticos están siendo aplicados con éxito a una gran variedad de problemas de búsqueda y optimización cuando los métodos exactos no son aplicables. Un algoritmo metaheurístico se puede definir como aquel proceso iterativo que guía y/o modifica las operaciones y/o soluciones de uno o más algoritmos heurísticos subordinados para producir soluciones de mayor calidad en un tiempo razonable. Manipulan una única solución o un conjunto de éstas en cada una de las iteraciones y a medida que el proceso avanza la solución o soluciones van mejorando [40, 66].

Entre los métodos metaheurísticos existe un subconjunto que imita el comportamiento de sistemas naturales, tanto biológicos como físicos, como pueden ser la evolución natural de las especies, la termodinámica, el trabajo cooperativo en una colonia de hormigas o el comportamiento de las neuronas en el cerebro. Una de las metaheurísticas utilizadas para la estimación de parámetros en celdas de combustible son los algoritmos genéticos [67, 72, 78, 116], cuya idea básica, inspirada en los procesos evolutivos en biología, consiste en suponer que el contenido genético de una población de posibles soluciones a un problema dado contiene potencialmente la solución óptima [50, 66]. Sobre una población o conjunto de posibles soluciones

iniciales, algunos individuos (soluciones) son seleccionados para la reproducción, con mas oportunidades para los mejor adaptados al ambiente, estos serán los *padres* de la nueva generación denominada *hijos*. Durante la reproducción, los nuevos individuos de la población resultan de modificaciones e intercambio genético de los padres. Una vez que se renueva la población, el proceso recomienza.

La evolución se da a nivel de los individuos físicos-fenotipo(características visibles que deben tener las soluciones)-, que deben adaptarse para ser seleccionados, y luego, a nivel de la información genética, mediante cromosomas -genotipo (representación abstracta de las características de las soluciones)-, a través de los operadores que intercambian y varían la información genética [40, 50, 66]. Cada solución potencial se asocia con un valor de *aptitud*, el cual mide qué tan buena es una solución comparada con las otras soluciones de la población [40, 50]. Los algoritmos genéticos y otras metaheurísticas han sido aplicados en diversos problemas de optimización, como la asignación de horarios y materias en una escuela, optimización del flujo vehicular, reconocimiento de placas en automóviles, estimación de parámetros en celdas de combustible, etc. [38, 66, 78, 84, 116].

3.2. Algoritmos de Estimación de Distribución

El comportamiento complejo de los individuos en el espacio de búsqueda de los algoritmos de computo evolutivo como los algoritmos genéticos o estrategias evolutivas, depende de un conjunto de parámetros asociados a los mismos (operadores genéticos, cruce y mutación, probabilidades de cruce, mutación, tamaño de población, número de generaciones, etc.). Si no se tiene experiencia en el uso del algoritmo evolutivo en el problema de optimización que se pretende resolver, la determinación de los valores adecuados para los parámetros anteriores se convierte en si mismo en un problema de optimización, una mala elección de los valores de los parámetros puede llevar a que el algoritmo obtenga soluciones alejadas del óptimo, [45]. Lo anterior junto con la necesidad de identificar las correlaciones entre las variables utilizadas para representar a los individuos, motivó el nacimiento de un tipo de algoritmos conocidos como algoritmos de estimación de distribuciones (Estimation of Distribution Algorithms, EDAs)).

Los EDAs fueron introducidos en el ámbito de la computación evolutiva por Muhlenbein y Paaβ en 1996 [73]. Aproximaciones similares pueden encontrarse en el libro de Zhigljavsky (1991) [117]. Con ello se comenzó a investigar la interacción de las variables en los algoritmos genéticos, técnicas que se denominaron linkage learning, Holland (1975) [47].

Estas mismas ideas han sido seguidas por otros autores, tales como Goldberg *et al.* (1989), Goldberg *et al.* (1993), Kargupta (1996), Kargupta y Goldberg (1997), Bandyopadhyay *et al.* (1998), Lobo y col. (1998), van Kemenade (1998), Bosman y Thierens (1999b), [12, 19, 41, 42, 51, 52, 62, 102]. En los trabajos mencionados, los algoritmos genéticos se extienden para procesar los denominados building blocks, entendiendo por los mismos agrupaciones de variables que conviene que el algoritmo genético no destruya en su proceso evolutivo.

Los EDA's son algoritmos heurísticos de optimización que basan su búsqueda, al igual que los algoritmos genéticos, en el carácter estocástico de la misma. También están basados en poblaciones que evolucionan, sin embargo, a diferencia de los algoritmos genéticos, en los EDAs la evolución de las poblaciones no se lleva a cabo por medio de los operadores de cruce y mutación, en lugar de ello, los descendientes de una generación se obtienen de muestrear un modelo probabilístico que va evolucionando al pasar de las generaciones del proceso de optimización.

Mientras que en los algoritmos genéticos las correlaciones entre las variables representadas por los individuos se tienen en cuenta de manera implícita, en los EDA's se pueden expresar de manera explícita a través de la distribución de probabilidad asociada con los individuos seleccionados en cada generación. La estimación de la distribución de probabilidad conjunta asociada a los individuos seleccionados en cada generación es la principal dificultad de esta aproximación. Estos algoritmos incorporan aprendizaje dentro de la optimización. La exactitud en las aproximaciones de los EDA's depende de cuán bien se ha aproximado el modelo probabilístico que trata de estimar la distribución de las soluciones seleccionadas, o más aptas.

Uno de los elementos esenciales para tener un modelo que con alta probabilidad permita muestrear la solución óptima, es la función que mide cuán cerca del óptimo se encuentran las soluciones aproximadas del muestreo a través de las generaciones, esta medida al igual que un algoritmo genético, se realiza por medio de la función

de aptitud poblacional (dependiente del problema).

3.2.1. Paradigma de los EDA's

Los EDA's forman parte de la familia de las metaheurísticas y tienen sus fundamentos en los procesos probabilísticos. La definición general de un EDA es,

Definición 3.1. *Un algoritmo de estimación de distribución es el conjunto*

$$EDA = \{\theta_s, \Omega, \phi, \Psi, S, \mathbf{P}, i\}$$

donde

- $\theta_s = \{\theta_{s,1}, \theta_{s,2}, ..., \theta_{s,N_{ind}}\}$*, es una población de* N_{ind} *individuos en el estado* s*, con* $N_{ind} \in \mathbb{N}$*.*
- $\Omega \subset \mathbb{R}^{N_{ind}}$*, es el espacio de búsqueda de los* N_{ind} *individuos.*
- $\phi : \Omega \to \mathbb{R}^{N_{ind}}$*, es una función que asigna valores reales a los individuos, es denominada* **función objetivo.**
- $\Psi : \Omega^{N_{ind}} \to \Omega^{N_{ind}}$ *es la función de transición de generación, la cual describe el proceso completo de transformación de una población* Θ *a la subsecuente mediante la aplicación de operadores de selección y funciones de distribución.*
- $S : \Omega^{N_{ind}} \to \Omega^{\nu}$*, es el operador de selección que obtiene* ν *individuos a partir de* N_{ind} *individuos, donde* $\nu, N_{ind} \in \mathbb{N}$*.*
- $\mathbf{P} : \Omega \to [0,1]^{N_{ind}}$*, es una función de distribución de probabilidad de la población* Θ*.*
- $i : \Omega^{\nu} \to (falso, verdadero)$ *es el criterio de paro para el EDA.*

Definición 3.2. *Dado un EDA con función de transición de generación* $\Psi : \Omega^{N_{ind}} \to \Omega^{N_{ind}}$ *y población inicial* $P(0) \in \Omega^{N_{ind}}$*. La sucesión* $\theta_0, \theta_1, ...$ *se denomina población sucesiva si y sólo si*

$$\theta_{k+1} = \Psi(\theta_k) \quad \textit{para todo } k \in \mathbb{N}$$

Para explicar como funciona un EDA, consideremos el siguiente problema de minimización:

$$\text{mín}\, g(\theta), \quad \text{donde } \theta \in \Omega \subset \mathbb{R}^l. \tag{3.1}$$

donde l es el número de parámetros del cual depende $g : \Omega \to \mathbb{R}$.

Denotemos por θ_k a la población de tamaño N_{ind} en la iteración k de un EDA,

$$\theta_k = \{\theta_{k,1}, \theta_{k,2}, ..., \theta_{k,N_{ind}}\}, \tag{3.2}$$

con,

$$\theta_{k,h} = [\theta^1_{k,h}, \theta^2_{k,h}, ..., \theta^l_{k,h}], \quad 1 \leq h \leq N_{ind}, \tag{3.3}$$

donde l es número de parámetros a estimar en un problema, $\theta^s_{k,h}$ con $1 \leq s \leq l$, tiene un espacio de búsqueda definido por un intervalo $D_s = [L^{min}_s, L^{max}_s]$, por lo tanto, el espacio de búsqueda de la solución del problema de minimización es $\Omega = D_1 \times D_2 \times ... \times D_l \subset \mathbb{R}^l$.

En el algoritmo 7 se tiene un esquema general de cómo trabaja un EDA clásico, la cual se explicará a continuación:

Algorithm 7 Algoritmo EDA tradicional

1: Generar población inicial θ_0 de tamaño N, $k = 0$. tol, $Nciclos$.
2: **while** $k < Nciclos$ y norma $>$ tolerancia **do**
3: Seleccionar ν individuos $S_{\theta_k} \subset \theta_k$.
4: Generar la función de distribución de probabilidad según $p(x|S_{\theta_k})$.
5: Estimar θ_{k+1} a partir de $p(x|S_{\theta_k})$.
6: Calcular $norma$.
7: Hacer $k = k + 1$.
8: **end while**
9: Se toma la mejor aproximación como individuo solución.
10: Fin

- Línea 1: Se inicializa una población θ_0 de tamaño N_{ind}, muestreada de una distribución uniforme multivariada sobre Ω, se inicia el contador de iteraciones $k = 0$ y se define una tolerancia $tol > 0$, para analizar la convergencia que las aproximaciones deben alcanzar en $N_{ciclos} > 1$.

- Línea 2: Comienza el ciclo para obtener las aproximaciones, el cual se termina

cuando $k < Nciclos$ o norma $>$ tolerancia.

- Línea 3: Se seleccionan ν individuos de la población y se genera $S_{\theta_k} \subset \theta_k$, ver sección 3.2.2.
- Línea 4: Se estima una función de distribución de probabilidad paramétrica subyacente $p(x|S_{\theta_k})$, ver sección 3.2.3.
- Línea 5: Se muestrea la siguiente población θ_{k+1} de tamaño N_{ind}.
- Línea 6: Se calcula el valor de norma.
- Línea 7: Se incrementa el contador, $k = k + 1$
- Línea 8: Se regresa a la Línea 2 y se verifican los criterios de paro.
- Línea 9: Se toma al mejor de los individuos como estimador de los parámetros del problema dado.
- Línea 10: Se termina el algoritmo.

El concepto de convergencia es comúnmente usado para medir los comportamientos límite de los algoritmos evolutivos, incluyendo los EDA's, el cual es derivado de los conceptos de convergencia de secuencias aleatorias. Para EDA's, la siguiente definición de convergencia fue derivada por Zhang y Muhlenbein [114],

Definición 3.3. *Si* $\lim_{t\to\infty} F(t) = g^*$ *se cumple para un EDA dado, donde* $F(t)$ *es el promedio de las aptitudes de los individuos en la t-ht generación y* g^* *es la aptitud del óptimo global, entonces se dice que el EDA converge al óptimo global.*

Es importante notar que la definición requiere que todos los individuos de una población alcancen el óptimo global.

Los EDA's al igual que los algoritmos evolutivos tienen dependencia del subconjunto de la población seleccionada y sobre todo de la metodología con la cual se realiza la selección. El operador selección puede ser derivado de algún tipo de función de distribución como por ejemplo, las funciones Boltzman, Uniforme, Normal, etc. [101]. Sea cual sea la manera de obtener la selección, ésta juega el papel de guiar a las poblaciones hacia una solución "óptima" (estimación aproximada a la solución óptima).

3.2.2. Selección en EDA's

Existen diferentes técnicas para la selección de individuos y generar las funciones de distribución de probabilidad y muestrear a la nueva población, entre estas se encuentran el método de selección de ruleta o proporcional, por truncación, Boltzman, torneo binario [101]. Para generar la función de distribución con la cual se muestrea la nueva población, se puede utilizar la población completa asignandole diferentes pesos a cada individuo, mientras más aptitud tenga el indivuduo más cerca estará de la solución optima, por lo cual, se tiene que los individuos más aptos deben pesos altos. Es posible seleccionar cierto subconjunto $S_{\theta_k} \subset \theta_k$ con las características de mayor aptitud poblacional que permita muestrear adecuadamente a la población en el espacio de búsqueda.

En esa investigación se propone utilizar un método de selección de ν individuos élite de dos maneras:

1. Selección de ν individuos élite. Se proporciona un umbral $0 < \nu < N_{ind}$, donde N_{ind} es el tamaño de la población, y se selecciona un subconjunto $S_{\theta_k} = \{\theta^{i*}_{k,1}, \theta^{i*}_{k,1}, ..., \theta^{i*}_{k,\nu}\} \subset \theta_k$ con todos los individuos que tengan función objetivo menor o igual a $\phi(\theta^{i*}_{k,\nu})$, para problemas de minimización, o todos los individuos que tengan función objetivo mayor o igual a $\theta^{i*}_{k,\nu}$, para problemas de maximización.

2. Selección de ν individuos variable. Se ordenan los individuos según su valor de función objetivo en orden ascendente y se inicializa para la primera generación,

$$\nu_0 = \begin{cases} \frac{N_{ind}}{2}, & \text{si } N_{ind} \text{ es par,} \\ \frac{N_{ind}+1}{2}, & \text{si } N_{ind} \text{ es impar.} \end{cases} \tag{3.4}$$

   Los individuos seleccionados son el subconjunto de la población de tamaño ν con mejor valor en función objetivo. Para las siguientes generaciones, se ordenan los individuos según su valor de función objetivo en orden ascendente y se recalcula ν de la siguiente forma,

$$\nu_{k+1} = \begin{cases} \nu_k, & \text{si } \phi(\theta_{\nu_k}) \leq \phi(\theta_{\nu_{k-1}}), \\ \nu_k - 1, & \text{si } \phi(\theta_{\nu_k}) > \phi(\theta_{\nu_{k-1}}). \end{cases} \tag{3.5}$$

3.2.3. Estimadores pesados en los EDA's

La función de distribución de probabilidad en un EDA se estima en base a la complejidad y los individuos seleccionados de una población. En este trabajo se presenta un EDA denominado UMDA^G (Univariate Marginal Distribution Algorithm for Gaussian models, [59]), la cual asume que la distribución de probabilidad l-dimensional conjunta de la iteración k se factoriza como un producto de l distribuciones de probabilidad univariadas e independientes, es decir, $\mathbf{P}_k(\theta_{k,h}|S_{\theta_k}) = \mathbf{P}_k(\theta^1_{k,h}, \theta^2_{k,h}, ..., \theta^l_{k,h}|S_{\theta_k}) = \prod_{i=1}^{l} \mathcal{P}_{k,i}(\theta^i_{k,h}|S_{\theta_k})$. Las funciones de distribución $\mathcal{P}_{k,i}(\theta^i_{k,h})$, son funciones gaussianas con media $\mu_{k,i}$ y varianza $\sigma^2_{k,i}$, para $0 < i \leq l$. Dichos parámetros son calculados de la siguiente manera:

$$\mu_{k,i}(S_{\theta_k}) = \sum_{s=1}^{N_{ind}} \theta^i_{k,s} p_{k,i}(\theta^i_{k,s}), \quad \sigma^2_{k,i}(S_{\theta_k}) = \sum_{s=1}^{N_{ind}} (\mu_{k,i} - \theta^i_{k,s})^2 p_{k,i}(\theta^i_{k,s}). \tag{3.6}$$

donde $p_{k,i}(\theta^i_{k,s}|S_{\theta_k})$ son los estimadores asociados a los N_{ind} individuos, ver sección 3.2.2. Estos pesos se calculan según la función $g(\theta)$ a minimizar, para ello consideremos la siguiente función normalizada sobre $X \subset \Omega$:

$$\phi(\theta^i_{k,h}, X) = \begin{cases} \frac{g(\theta_{k,\nu}) - g(\theta_{k,h}) + \varepsilon}{\sum_{j=1}^{\nu} \left(g(\theta_{k,\nu}) - g(\theta_{k,j}) + \varepsilon\right)}, & \text{si } \theta_{k,h} \in X, \\ 0, & \text{si } \theta_{k,h} \notin X, \end{cases} \tag{3.7}$$

donde $\varepsilon \in (0, 1)$ es un valor fijo para evitar problemas numéricos. En adelante ϕ será considerada la función objetivo a minimizar en el EDA. Los pesos $p_{k,i}(\theta^i_{k,s}|S_{\theta_k})$ se calculan para la iteración k por alguno de los siguientes métodos:

- Truncación: Se proporciona un umbral ν y se selecciona un subconjunto $S_{\theta_k} \subset \theta_k$, según la sección 3.2.2. Para $\theta_{k,h} \in \theta_k$ se asignan las probabilidades a $\theta^i_{k,h}$ en la iteración k para $0 < i \leq l$ de la siguiente forma,

$$p_{k,i}(\theta^i_{k,h}|S_{\theta_k}) = \begin{cases} \frac{1}{\nu}, & \text{si } \theta_{k,h} \in S_{\theta_k} \\ 0, & \text{si } \theta_{k,h} \notin S_{\theta_k}. \end{cases} \tag{3.8}$$

- Proporcional: para el subconjunto $S_{\theta_k} \subset \theta_k$ seleccionado según la sección 3.2.2,

para $\theta_{k,h} \in \theta_k$ se asignan las probabilidades a $\theta^i_{k,h}$ en la iteración k para $0 < i \leq l$ de la siguiente forma:

$$p_{k,i}(\theta^i_{k,h}|S_{\theta_k}) = \phi(\theta^i_{k,h}, S_{\theta_k}). \tag{3.9}$$

- Torneo Binario: para el subconjunto $S_{\theta_k} \subset \theta_k$ seleccionado según la sección 3.2.2, se crea una función binaria I, tal que

$$I(h,j) = \begin{cases} 1, & \text{si } \phi(\theta^i_{k,j}, S_{\theta_k}) \leq \phi(\theta^i_{k,h}, S_{\theta_k}), \\ 0, & \text{si } \phi(\theta^i_{k,j}, S_{\theta_k}) > \phi(\theta^i_{k,h}, S_{\theta_k}), \end{cases} \tag{3.10}$$

luego, para $\theta_{k,h} \in \theta_k$ se asignan las probabilidades a $\theta^i_{k,h}$ en la iteración k para $0 < i \leq l$,

$$p_{k,i}(\theta^i_{k,h}|S_{\theta_k}) = \begin{cases} \frac{\sum_{j=1}^{\nu} I(h,j)}{\sum_{i=1}^{\nu}\sum_{j=1}^{\nu} I(h,j)}, & \text{si } \theta_{k,h} \in S_{\theta_k} \\ 0, & \text{si } \theta_{k,h} \notin S_{\theta_k}, \end{cases} \tag{3.11}$$

3.2.4. Ejemplo comparativo

Consideremos el problema bidimensional,

$$\min_{x,y\in\Omega} f(x,y) = x^2 + y^2 + 3\sqrt{sin^2(5x) + sin^2(5y)} + 0.1 \tag{3.12}$$

donde $(x,y) \in \Omega = [-2,-2] \times [-2,-2]$. La función $f(x,y)$ varios mínimos locales cuyo mínimo absoluto se encuentra en $(0,0)$, ver figura 3.1-izquierda.

Se aplicó un algoritmo genético decimal, es decir, la codificación que ellos usan no es binaria sino decimal, con esto los bits o alelos puede tomar el valor de $\{0,1,...,9\}$, para obtener una aproximación a la solución del problema de minimización. En la figura 3.1-derecha, se puede apreciar una distribución inicial aleatoria de 100 individuos de una población para una simulación al problema de minimización.

Con 200 generaciones y utilizando una población de tamaño $N_{ind} = 100$, con 25 genes en los cromosomas, probabilidades de cruce y mutación de $pc = 0.8$; y $Pm = 0.2$, respectivamente, se obtiene una solución aproximada de $(x,y) = (-0.0005, -0.00323)$ y valor $f(x,y) = 0.14904$.

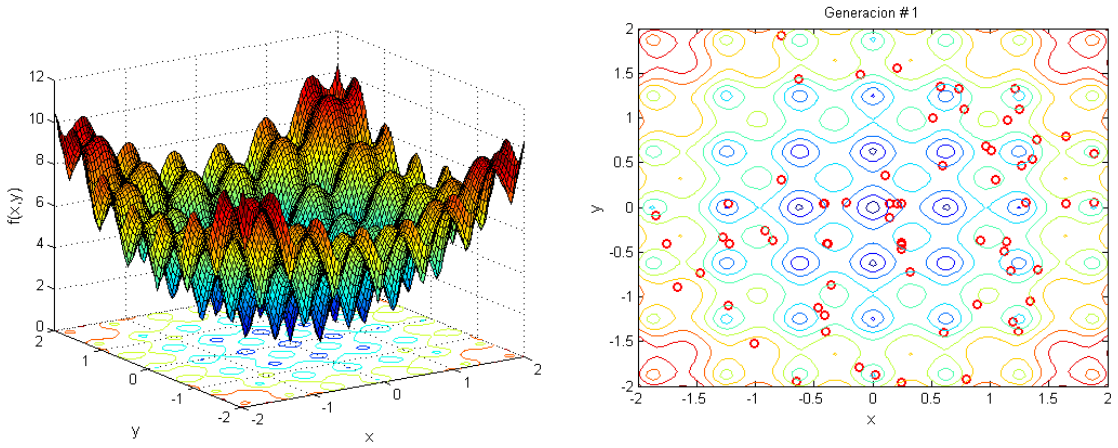


Figura 3.1: Gráfica de la función $f(x, y)$ a minimizar (izquierda), curvas de nivel de la función $f(x, y)$ y dispersión de los individuos de la población inicial (derecha).

Parámetros	A. G.	UMDA^G
N_{ind}	100	100
$Nciclos$	200	200
Pm	0.2	–
Pc	0.8	–
tol	$1e-7$	$1e-7$
Selección	–	fijo $\nu = 50$
iter	200	22

Tabla 3.1: Parámetros utilizados en los algoritmos.

Utilizando un UMDA^G con una población de tamaño $N_{ind} = 100$, $Nciclos = 200$, y operador de selección fijo a $\nu = 50$ individuos, se obtiene una aproximación a la solución luego de 22 itereaciones de $(x, y) = (1.8823e^{-8}, -1.8332e^{-8})$ y valor de función objetivo $f(x, y) = 0.100002$. El resumen de los parámetros se encuentra en la tabla 3.1 y los resultados en la tabla 3.2.

parámetros	real	A. G.	UMDA^G
x	0	-0.0005	$1.8823e-8$
y	0	-0.00323	$-1.8332e-8$
función objetivo	0.1	0.14904	0.100002

Tabla 3.2: Comparativo de los valores reales con las aproximaciones obtenidas del A. G. y el UMDA^G.

3.2.5. UMDA^G como algoritmo de estimación de parámetros en modelos PEMFC.

El problema de estimación de parámetros para los modelos matemáticos de una PEMFC, consiste en determinar $\hat{\theta}$ en Ω de tal manera que la función objetivo $g : \Omega \to \mathbb{R}_+$ dada por

$$g(\theta) = \frac{1}{2}||Y - F(\theta)||_2^2 = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{m}||y_i - f(t_i;\theta)||_2^2, \quad \theta \in \Theta, \tag{3.13}$$

alcance un mínimo en $\hat{\theta}$, ver secciones 2.1.1, 2.2.8 2.3.6.

En las secciones 3.2.2 y 3.2.3 se presentaron los técnicas de selección y cálculo de los pesos que tiene cada individuo dentro la población para estimar la función de distribución de probabilidad que muestrea la población en la siguiente generación, por lo cual ahora se mostrará la manera de procede en un problema de estimación de parámetros de una PEMFC, la cual se presenta en el algoritmo 8 y se describe a continuación:

- Línea 1: Se inicializa una población θ_0 de tamaño N_{ind}, muestreada de una distribución uniforme multivariada sobre Ω, se inicia el contador de iteraciones $k = 0$ y se define una tolerancia $tol > 0$, para analizar la convergencia que las aproximaciones deben alcanzar en $N_{ciclos} > 1$.

- Línea 2: Comienza el ciclo para obtener las aproximaciones, el cual termina cuando $k > Nciclos$ o norma $<$ tolerancia.

Algorithm 8 Algoritmo UMDA^G-PEMFC

1: Generar población inicial θ_0 de tamaño N, $k = 0$. tol, $Nciclos$.
2: **while** $k < Nciclos$ y norma $>$ tolerancia **do**
3: Seleccionar ν individuos $S_{\theta_k} \subset \theta_k$.
4: Calcular $T_{k,h} = [g(\theta_{k,h}), \phi(\theta_{k,h}, \theta_k), \mathbf{P}_k(\theta_{k,h}), k, \theta_{k,h}]$.
5: Calcular $\mu_{k,i}(S_{\theta_k})$, $\sigma^2_{k,i}(S_{\theta_k})$.
6: Estimar $\theta_{k+1} \sim \mathcal{N}_{k,i}(\mu_{k,i}, \sigma^2_{k,i})$.
7: norma $= |||[\sigma^2_{k,1}(S_{\theta_k}), \sigma^2_{k,2}(S_{\theta_k}), ..., \sigma^2_{k,l}(S_{\theta_k})]|||$.
8: Hacer $k = k + 1$.
9: **end while**
10: Se toma la mejor aproximación como individuo solución.
11: Fin

- Línea 3: Se seleccionan ν individuos de la población y se genera $S_{\theta_k} \subset \theta_k$, ver sección 3.2.2.
- Línea 4: Para tener control de los individuos se crea la tabla,

$$\{T_{k,h}\}_{h=1}^{N_{ind}} = [g(\theta_{k,h}), \phi(\theta_{k,h}, \theta_k), \mathbf{P}_k(\theta_{k,h}), k, \theta_{k,h}]_{h=1}^{N_{ind}} \tag{3.14}$$

- Línea 5: Se calculan $\mu_{k,i}(S_{\theta_k})$, $\sigma^2_{k,i}(S_{\theta_k})$.
- Línea 6: Se muestrea la nueva población θ_{k+1} a partir de la estimación de la función de distribución de probabilidad paramétrica subyacente $\mathbf{P}_k(\theta_{k,h}|S_{\theta_k}) = \prod_{i=1}^{l} \mathcal{N}_{k,i}(\mu_{k,i}, \sigma^2_{k,i})$, ver sección 3.2.3.
- Línea 7: Se calcula el valor norma $= |||[\sigma^2_{k,1}(S_{\theta_k}), \sigma^2_{k,2}(S_{\theta_k}), ..., \sigma^2_{k,l}(S_{\theta_k})]|||$.
- Línea 8: Se incrementa el contador, $k = k + 1$
- Línea 9: Se regresa a la Línea 2 y se verifican los criterios de paro.
- Línea 10: Se toma al mejor de los individuos como estimador de los parámetros del problema dado.
- Línea 11: Se termina el algoritmo.

Capítulo 4

Metodologías

En este capítulo se presentan las metodologías propuestas que se aplican para estimar parámetros de los tres modelos matemáticos (semi-empírico, macro-homogéneo, RCD). También se presenta una metodología de generalización para integrar los tres modelos y describir datos experimentales de una curva de polarización estimando parámetros de un modelo en función de alguno de los otros dos modelos matemáticos.

4.1. Artículos de referencia

Dentro del estado del arte de la modelación de celdas de combustible, se seleccionaron 4 investigaciones principales para darles seguimiento, debido a que presentan alguno de los tres modelos modelos de manera descriptiva y detallada, de tal forma que pueden ser reproducidas y analizadas; también presentan datos experimentales e información relevante a cerca de cada modelo basándose en investigaciones que han sido utilizadas en el estado del arte.

La aplicación a modelos semi-empírico, macro-homogéneo y RCD de la metodología propuesta en esta tesis se aplica y valida según los resultados de los artículos de referencia de los autores Outerio *et al.* (2008) [79], Dalasm *et al.* (2010) [54], Song *et al.* (2004) [94] y Salva *et al.* (2012) [88].

Autores	Datos	Semi-empírico	Macro-homogéneo	RCD
Outerio *et al.* (2008)	$\surd$	$\surd$	P	P
Dalasm *et al.* (2010)	$\surd$	P	$\surd$	P
Song *et al.* (2004)	$\surd$	P	$\surd$	P
Salva *et al.* (2013)	$\surd$	P	P	P

Tabla 4.1: Relación de modelos matemáticos presentados por distintos autores: $\surd$ = presentado en artículo, P = propuesta de modelo en esta tesis.

En la tabla 4.1, se resumen la información encontrada en los artículos de referencia, la información y modelos utilizados en dichos artículos se encuentran marcados con $\surd$, mientras que las propuestas de este trabajo son marcadas con P, es decir, propuestas de metodología para obtener el o los modelos matemáticos restantes a partir del modelo presentado por el autor de referencia, con ello, se pretende obtener parámetros de un modelo a partir de alguno de los otros dos.

Como se puede observar en la tabla 4.1, Outerio *et al.* en [79] presentan un modelo semi-empírico, aplican un algoritmo de recocido simulado para estimar los parámetros de dicho modelo. En las investigaciones de Dalasm *et al.* y Song *et al.* [54, 94] se presenta el modelo macro-homogéneo, realizan simulaciones de los modelos, diferenciándose el modelo de Song *et al.* al de Dalasm *et al.*, en que en el primero presentan un curva de polarización experimental con pérdidas por concentración (región 3), mientras que el análisis en la segunda investigación permite observar que existen convecciones altas para densidades de corriente altas, lo que deriva en inestabilidades numéricas cuando se aproxima la solución del conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias, esto se observa al resolver el modelo de Song *et al.*, y motiva al análisis de los modelos RCD que se proponen en este trabajo.

El estudio de Salva *et al.* (ver tabla 4.1), tiene particular interés debido a que solo presenta resultados de aproximaciones sin mencionar cuales fueron los parámetros utilizados, por lo cual, resulta interesante utilizar sus datos experimentales con las propuestas de esta tesis con el fin de mostrar que se pueden estimar los parámetros para diferentes modelos que reproduzcan el fenómeno físico y que los parámetros estimados sean coherentes con los que se uzilizan comúnmente en la literatura.

4.2. Metodología de estimación de parámetros en PEMFC

La metodología que se aplica para resolver el problema de estimación de parámetros es descrita por distintos niveles de ejecución (ver figura 4.1 y figura 4.2), según el tipo de información que se quiera obtener de los modelos matemáticos. A continuación se presentan dichos niveles:

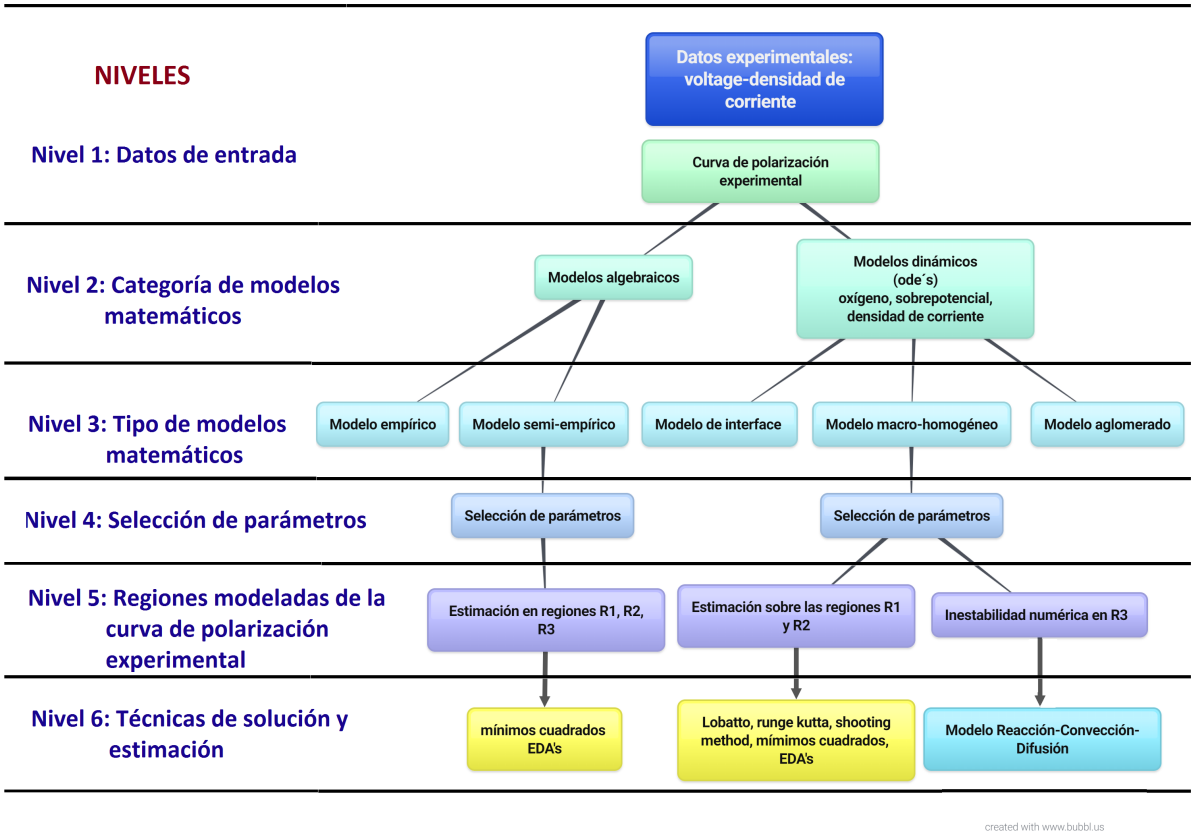


Figura 4.1: Metodología de solución de problemas para PEMFC (parte 1).

- Nivel 1. Datos de entrada: Se obtienen experimentalmente los datos de la curva de polarización (I_δ, V_{FC}).
- Nivel 2. Categoría de modelos matemáticos: Se selecciona la categoría de mo-

delación matemática: modelación algebraica o dinámica.

- Nivel 3. Tipo de modelos matemáticos: Se selecciona el tipo de modelo matemático a utilizar según la categoría elegida, en esta tesis se enfoca al modelo semi-empírico o macro-homogéneo.

- Nivel 4. Selección de parámetros: Se selecciona el conjunto de parámetros a estimar para el ajuste a los datos de la curva de polarización experimental.

- Nivel 5. Regiones modeladas de la curva de polarización: Según las regiones de la curva de polarización en las que se resuelven los modelos, se selecciona el conjunto de datos experimentales a utilizar en el ajuste de dichos modelos matemáticos.

- Nivel 6. Técnicas de solución y estimación: Cada modelo se soluciona mediante un conjunto de técnicas y herramientas numéricas para el problema de estimación de parámetros:

  - Modelo semi-empírico: Para todas las regiones, se resuelven las ecuaciones algebraicas de manera directa y se formula el problema de minimización del error de aproximación en el sentido de mínimos cuadrados, y se aplica un EDA para aproximar la solución mínima.

  - Modelo macro-homogéneo: Para las regiones R1 y R2, se resuelven los problemas de condiciones en la frontera asociados al sistema de ecuaciones diferenciales mediante el shooting method y métodos de integración de Runge-Kutta o Lobatto implícitos. Para el ajuste a los datos experimentales, se formula el problema de minimización del error de aproximación en el sentido de mínimos cuadrados, y se aplica un EDA para aproximar la solución mínima. Para la región R3, se utiliza el modelo RCD y se siguiendo los niveles 7 al 10, ver figura 4.2.

- Nivel 7. Para la región R3, se seleccionan soluciones cercanas a la región R3 del modelo macro-homogéneo y se analizan las soluciones por medio del modelo RCD.

- Nivel 8. FEM y análisis de estabilidad numérica: Se resuelve el modelo RCD y se analiza la estabilidad numérica, comparando con las soluciones del modelo macro-homogéneo.

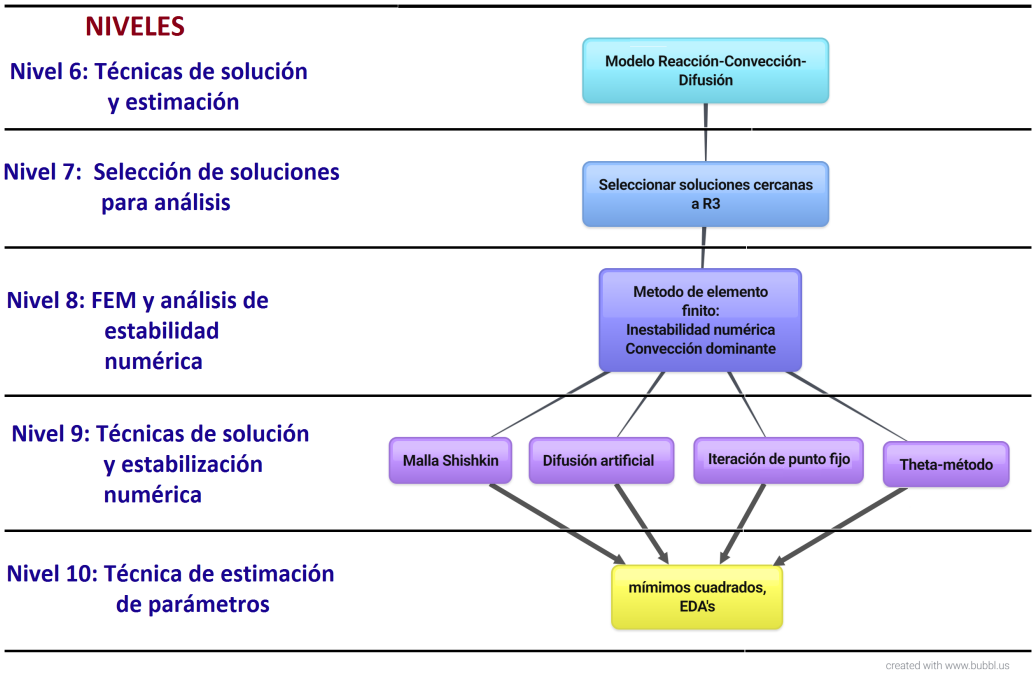


Figura 4.2: Metodología de solución de problemas para PEMFC (parte 2).

- Nivel 9. Técnicas de solución y estabilización numérica: Cuando las soluciones del modelo RCD por medio del FEM son inestables, se utilizan las técnicas de difusión artificial, malla shishkin e iteración de punto fijo con un $\theta-$método para solucionar el sistema de ecuaciones resultantes del FEM.

- Nivel 10. Técnicas de estimación de parámetros: Una vez estabilizadas las soluciones del modelo RCD, se procede a formular el problema de minimización del error de aproximación en el sentido de mínimos cuadrados y se optimiza mediante un EDA, obteniendo así una aproximación de los parámetros a estimar.

4.3. Metodología de integración

Los tres modelos matemáticos pueden describir los datos experimentales de la curva de polarización (ver sección 2.4.3), también, mediante la formulación de mínimos cuadrados es posible obtener el valor de parámetros difíciles de medir experimentalmente, tenido en cuenta esta información se puede generalizar una metodología que involucre los tres modelos matemáticos (para mayor detalle ver las secciones de resultados 5.2 y 5.3).

En esta sección, se parte con la suposición de tener datos experimentales de la concentración de O_2, sobrepotencial η y densidad de corriente I_δ. La idea es estimar parámetros del modelo RCD y utilizarlos en el modelo macro-homogéneo, y así, construir datos para estimar parámetros de un modelo semi-empírico que describa la curva de polarización experimental.

La metodología de integración propuesta consta de los siguientes pasos:

- Paso 1: Obtener datos experimentales de O_2, η, I_δ (para ejemplificar esto en esta tesis, se utilizan las soluciones del modelo macro-homogéneo como datos experimentales).
- Paso 2: Estimar parámetros seleccionados θ_{RCD}, mediante el modelo RCD y ajustar a los datos experimentales.
- Paso 3: Generar la curva de polarización Γ_{MH} con los parámetros estimados θ^*_{RCD} con el modelo macro-homogéneo.
- Paso 4: De la curva generada seleccionar una muestra $X_{\Gamma_{MH}}$ de coordenadas de la curva Γ_{MH}, los cuales harán la función de datos experimentales para un modelo semi-empírico.
- Paso 5: Se estiman los parámetros seleccionados θ^*_{SE} de un modelo semi-empírico utilizando la muestra $X_{\Gamma_{MH}}$.
- Paso 6: Obtener la curva de polarización $\Gamma_{SE}(\Gamma_{MH})$ que describe a la curva de polarización experimental.

Algorithm 9 Algoritmo de integración de modelos matemáticos

1: Datos experimentales de CO_2, η, I_δ.
2: Estimar parámetros θ^*_{RCD} del modelo RCD y ajustar a los datos experimentales.
3: Generar simulación de curva de polarización Γ_{MH} por medio del modelo macro-homogéneo en función de θ^*_{RCD}.
4: Seleccionar una muestra $X_{\Gamma_{MH}}$ de puntos de la curva Γ_{MH}.
5: Estimar parámetros θ^*_{SE} del modelo semi-empírico usando la muestra $X_{\Gamma_{MH}}$.
6: Graficar curva de polarización $\Gamma_{SE}(\Gamma_{MH})$.
7: Fin

Capítulo 5

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de las simulaciones realizadas con los algoritmos mencionados en el capítulo 4. En la sección 5.1, se presentan los resultados de la estimación de parámetros para los tres modelos matemáticos y siguiendo los datos extraídos de los cuatro artículos de referencia. En la sección 5.2, se presenta la dualidad del modelo macro-homogéneo con el modelo RCD propuesto, lo que lleva a un uso generalización de los tres modelos en la sección 5.3 siguiendo la metodología de integración(ver sección 4.3).

5.1. Estimación de parámetros

5.1.1. Modelo semi-empírico

El modelo semi-empírico describe una curva de polarización del voltaje en función de la densidad de corriente, ver sección 2.1. En este apartado se presenta la estimación del conjunto de parámetros $\theta = \{\xi_1, \xi_3, \xi_4, R_C, B, \psi, A, L_c, J_{max}\}$ utilizando datos experimentales de una curva de polarización.

Como ejemplo ilustrativo se tiene la investigación de Outerio *et al* [80], en el cual utilizan una pila de combustible Nexa^{TM} (producto de Ballard Power Systems) que consta de 43 celdas y cada uno produce aproximadamente 1 V a circuito abierto con aproximadamente 0.6 V en la salida de corriente completa.

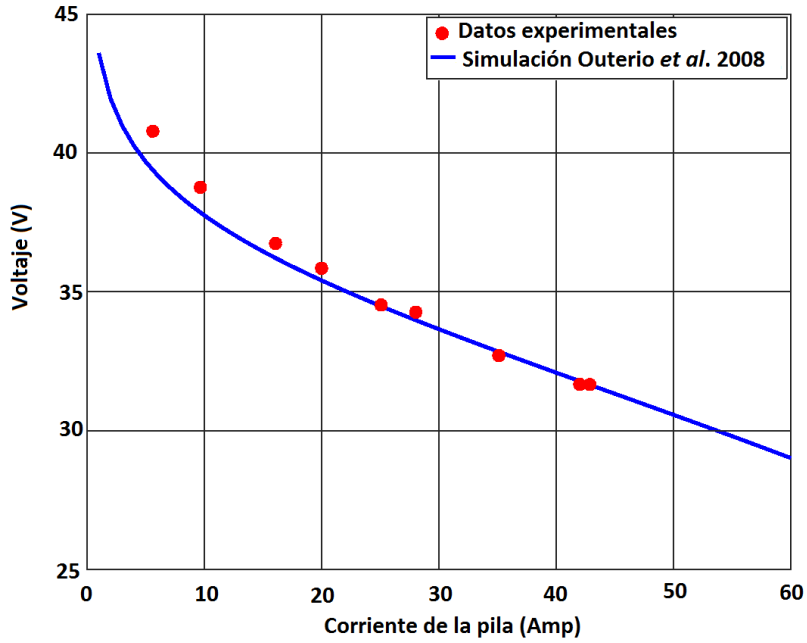


Figura 5.1: Curva de polarización según los resultados de Outerio *et al. 2008.*

Parámetros	Outerio *et al.* 2008
A(cm^2)	62.05
λ (μm)	131
B (V)	0.0179
R_C (Ω)	0.00028
ξ_1	-0.9289
ξ_3	8.2×10^{-5}
ξ_4	-1.58×10^{-4}
ψ	23.06
J_{max} ($mAcm^2$)	1537

Tabla 5.1: Datos extraidos de Outerio *et al. 2008.*

El combustible es 99.99 % hidrógeno seco sin humidificación con presión de 5 psig. El nivel de voltaje de salida varía de 43 V (sin carga) a aproximadamente 26 V (a carga completa). A carga completa, la corriente de salida es de 45 Amp y la

temperatura de funcionamiento en la pila es variable, de 50°C a 70 °C.

Los autores utilizan recocido simulado con un máximo de 500 iteraciones para el ajuste de los parámetros. La función de decrecimiento de la temperatura es una serie geométrica con razón de 0.97 y valor inicial de $T = 15$. Los parámetros estimados se encuentran en la tabla 5.1. La figura 5.1, muestra la gráfica utilizando los parámetros estimados comparados con los datos experimentales.

Modelo de Outerio *et al.* (2008)

Siguiendo la información del modelo de Outerio, se estiman los parámetros mencionados en [80] mediante un UMDA^G.

El UMDA^G Outerio-SE, utiliza una población de tamaño $N_{ind} = 100$, $Nciclos = 1000$ y operador de selección fijo $\nu = 50$ individuos, con lo cual, se obtiene una aproximación a la curva de polarización experimental luego de 122 iteraciones con valor de función objetivo $g(\theta^*) = 0.07793$. Los límites de los intervalos a los que pertenece cada parámetro a estimar se encuentra en la tabla 5.2, estos intervalos se tomaron en consideración según los resultados de la simulación en [79].

	ξ_1	ξ_3	ξ_4	R_C	B	ψ	A	L_c	J_{max}
Lim_{inf}	-0.952	7.04e-5	-1.98e-4	0.0001	0.016	14	60	130e-4	1530
Lim_{sup}	-0.794	9.8e-5	-0.488e-4	0.0009	0.5	23.5	65	132e-4	1540

Tabla 5.2: Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Outerio-SE*.

Parámetros	*UMDA^G Outerio-SE*
N_{ind}	100
$Nciclos$	200
tol	$1e-4$
Selección	ν fijo = 50
$N_{convergencia}$	122

Tabla 5.3: Parámetros utilizados en el *UMDA^G Outerio-SE* para la optimización.

Parámetros	Recocido simulado	UMDA^G Outerio-SE
ξ_1	-0.9289	-0.82018
ξ_3	8.2×10^{-5}	7.777×10^{-5}
ξ_4	-1.58×10^{-4}	-1.842×10^{-4}
R_C (Ω)	0.00028	0.0002995
B (V)	0.0179	0.0167
ψ	23.06	18.73
A(cm^2)	62.05	63.07
L_c (μm)	131	131.59
J_{max} ($mAcm^2$)	1537	1537.14
Función objetivo	0.29245	0.07793

Tabla 5.4: Comparación de resultados: Outerio *et al.* 2008 *vs.* UMDA^G Outerio-SE.

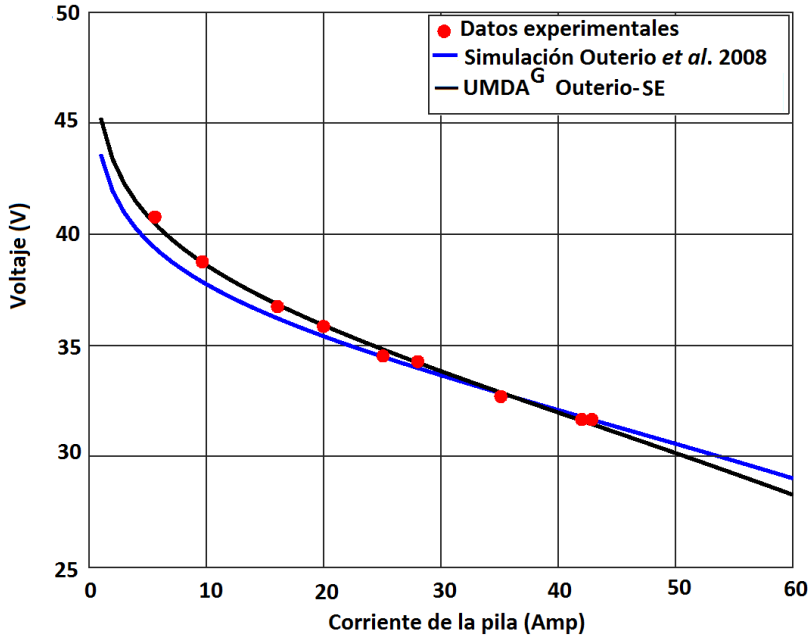


Figura 5.2: Ajuste a datos experimentales presentados en [79] luego de la estimación de parámetros con el UMDA^G Outerio-SE

Los parámetros utilizados por el UMDA^G Outerio-SE se encuentra en la tabla

5.3 y los resultados estimados luego de 122 iteraciones se presentan en la tabla 5.4, donde se comparan con los resultados obtenidos en [79], es importante notar que el valor de la función objetivo es menor con el UMDA^G, lo que señala un mejor ajuste a los datos experimentales de la curva de polarización, ver figura 5.2.

Propuesta según datos de Song *et al.* (2004)

Se proponen dos modelos semi-empíricos que describen la curva de polarización experimental extraída del artículo de Song *et al.* en 2004, [94], mediante la estimación de parámetros con un UMDA^G con características que se describen en la tabla 5.5. Las dos ejecuciones se realizan sobre el dominio de los parámetros de θ (ver tabla 5.6), obteniendo errores aproximados del orden de 10^{-4}.

Parámetros	UMDA^G Song-SE
N_{ind}	200
$Nciclos$	200
tol	$1e-4$
Selección	ν fijo $= 100$

Tabla 5.5: Parámetros utilizados en el *UMDA^G Song-SE* para la optimización.

En la tabla 5.7, se presentan los dos resultados obtenidos en las ejecuciones. En la simulación del *UMDA^G Song-SE 1* se obtuvo una suma del error cuadrático de aproximación de 7.9501×10^{-4}, mientras que para el *UMDA^G Song-SE 2* una suma del error cuadrático de aproximación de 8.46287×10^{-4}.

	ξ_1	ξ_3	ξ_4	R_C	B	ψ	A	L_c	J_{max}
Lim_{inf}	-0.952	7.04e-5	-1.98e-4	0.0001	0.016	14	60	110e-4	0.70
Lim_{sup}	-0.794	1.50e-4	-0.488e-4	0.0009	0.5	23.5	61.5	190e-4	0.85

Tabla 5.6: Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Song-SE*.

Parámetros	UMDA^G Song-SE 1	UMDA^G Song-SE 2
A(cm^2)	60.58	60.21
λ (μm)	131.78	138.32
B (V)	0.04132	0.03847
R_C (Ω)	0.00034323	0.000405
ξ_1	-0.89118	-0.89390
ξ_3	8.913×10^{-5}	8.846×10^{-5}
ξ_4	-1.407×10^{-4}	-1.399×10^{-4}
ψ	21.4274	21.541
J_{max} (Acm^2)	0.80180	0.8007
funcion objetivo	7.9501×10^{-4}	8.46287×10^{-4}

Tabla 5.7: Resultados de la simulación a los datos de Song *et al.* (2004).

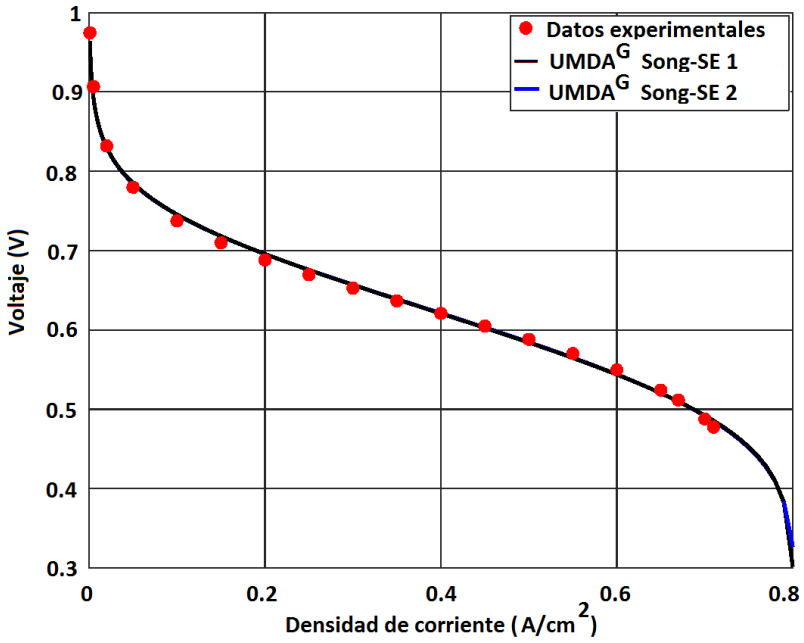


Figura 5.3: Comparativo de los modelos UMDA^G Song-SE 1 y 2 con los datos experimentales.

En la gráfica 5.3 se presenta un comparativo de los resultados del ajuste de los modelos semi-empíricos donde se puede observar que los dos ajustes describen adecuadamente los datos extraídos de la curva de polarización en [94].

Propuesta según datos de Dalasm *et al.* (2010)

En esta sección se proporciona un modelo semi-empírico que describe la curva de polarización experimental utilizadas en [54, 99], estimando parámetros mediante un UMDA^G. Las características del EDA utilizado se presentan en la tabla 5.8.El dominio de los parámetros de θ se encuentra en la tabla 5.10. La suma de errores cuadráticos de aproximación es del orden de 10^{-4}.

Parámetros	*UMDA^G Dalasm-SE*
N_{ind}	300
$Nciclos$	200
tol	$1e-4$
Selección	ν fijo $= 150$

Tabla 5.8: Parámetros utilizados en el *UMDA^G Dalasm-SE* para la optimización.

En la tabla 5.9, se presentan dos de los mejores resultados obtenido. En la simulación del *UMDA^G Dalasm-SE 1* se obtuvo una suma del error cuadrático de aproximación de 6.8611×10^{-4}, mientras que para el *UMDA^G Dalasm-SE 2* una suma del error cuadrático de aproximación de 7.8443×10^{-4}.

En la gráfica 5.4 se presenta un comparativo de los resultados de las propuestas de ajuste del modelo semi-empírico a los datos de Ticianelli *et al.* presentados en el artículo de referencia de Dalasm *et al.* en [54], en esta gráfica se puede observar que los dos ajustes describen adecuadamente la curva de polarización experimental.

Parámetros	UMDA^G Dalasm-SE 1	UMDA^G Dalasm-SE 2
ξ_1	-0.8954	-0.8934
ξ_3	1.150×10^{-4}	1.155×10^{-4}
ξ_4	-1.849×10^{-4}	-1.824×10^{-4}
R_C (Ω)	6.017×10^{-4}	6.573×10^{-4}
B (V)	0.2227	0.2227
ψ	19.2422	20.301
A (cm^2)	58.074	59.42
$L_c(\mu$m)	147.28	143.66
J_{max} $(mAcm^2)$	1770.5	1712.7
Funcion objetivo	6.8611×10^{-4}	7.8443×10^{-4}

Tabla 5.9: Resultados de la simulación a los datos de Dalasm *et al.* (2010).

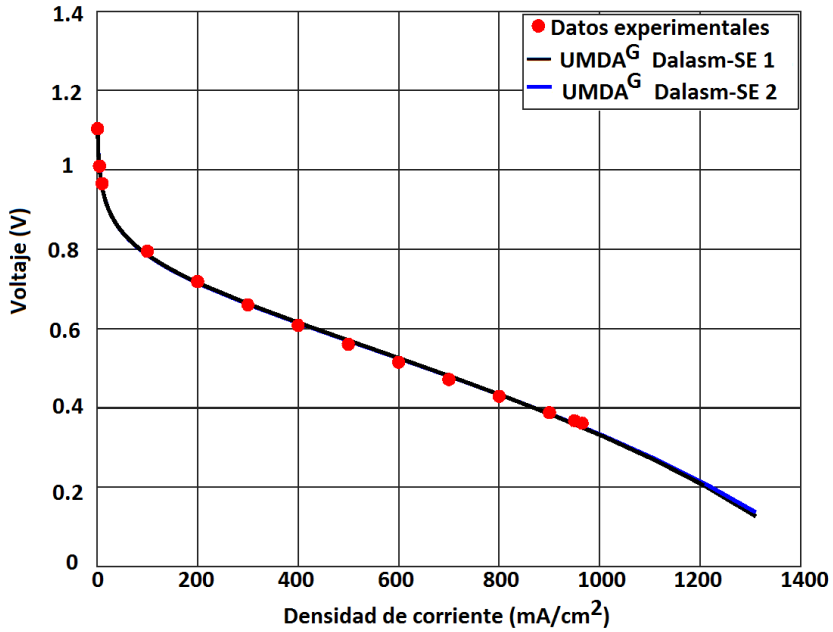


Figura 5.4: Ajuste del modelo semi-empírico a los datos de Ticianelli *et al.* presentados en [54].

	ξ_1	ξ_3	ξ_4	R_C	B	ψ	A	L_c	J_{max}
Lim_{inf}	-0.99	7.04e-5	-1.98e-4	0.0001	0.016	14	50	110e-4	1.0
Lim_{sup}	-0.7944	1.50e-4	-0.488e-4	0.0009	0.5	23.5	61.5	190e-4	1.85

Tabla 5.10: Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Dalasm-SE*.

Propuesta según datos de Salva *et al.* (2016)

En el artículo de Salva *et al.* de 2016, se presentan experimentos físicos obtenidos de una PEMFC Electro-Chem Inc. con capa catalítica de 50 cm^2 de área activa, con un serpentín de 5 canales de flujo. Los platos monopolares tiene un diseño de cruce de flujo con canales horizontales para el ánodo y canales verticales para el cátodo.El material usado en los platos es grafito.

Se utilizó una membrana con cargas catalíticas de 0.3 $mg\ Pt/cm^2$ para el ánodo y 0.6 $mg\ Pt/cm^2$ para el cátodo. La membrana es de Nafión-117. La temperatura de operación inicial es de $70°C$ y disminuye hasta $50°C$ dependiendo de las intensidades de corriente de la celda.

Parámetros	UMDA^G Salva-SE
N_{ind}	200
$Nciclos$	200
tol	$1e-4$
Selección	ν fijo $= 100$

Tabla 5.11: Parámetros utilizados en el *UMDA^G Salva-SE* para la optimización.

A diferencia de los ejemplos anteriores, en el artículo [88], Salva *et al.* no presentan modelo matemático, por lo cual se utilizan únicamente los datos experimtales este trabajo. Se propone un modelo semi-empírico optimizando los parámetros con un UMDA^G (ver tabla 5.11) para ajustar a los datos experimentales de mayor potencia en la celda presentados en [88]. El dominio de los parámetros de θ se muestra en tabla 5.13. La suma de los errores cuadráticos son del orden de 10^{-3}.

Parámetros	Datos reales	UMDA^G Salva-SE
L (micras)	175	174.808
A(cm^2)	50	50.6125
B (V)	-	0.058912
R_C (Ω)	-	0.0003689
ξ_1	-	0.871850
ξ_3	-	0.0001008
ξ_4	-	-0.0001603
ψ	-	1.4274
J_{max} (A)	≈ 35	34.58048
funcion objetivo		0.002364

Tabla 5.12: Resultados del UMDA^G Salva-SE.

	ξ_1	ξ_3	ξ_4	R_C	B	ψ	A	L_c	J_{max}
Lim$_{inf}$	-0.952	7.04e-5	-1.98e-4	0.0001	0.016	14	48	110e-4	28
Lim$_{sup}$	-0.257	1.50e-4	-0.488e-4	0.0009	0.5	23.5	52	190e-4	35

Tabla 5.13: Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Salva-SE*.

En la tabla 5.12, se presentan los resultados del ajuste del *UMDA^G Salva-SE*, obteniendo una suma del error cuadrático de aproximación de 0.002364.

En la gráfica 5.5 se presenta un comparativo de los resultados del modelo semi-empírico con los datos de la curva de polarización en [88].

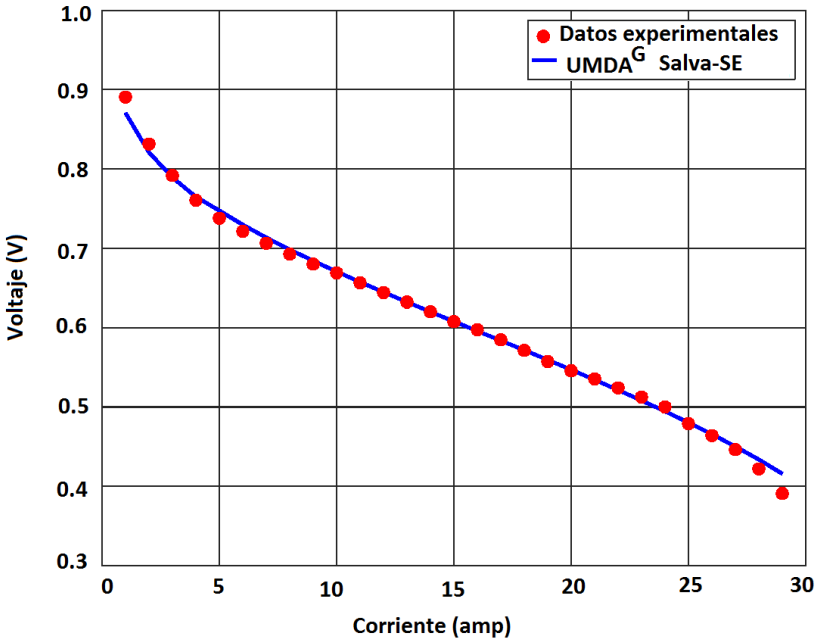


Figura 5.5: Curva de polarización obtenida por el $UMDA^G$ SALVA-SE.

5.1.2. Modelo macro-homogéneo

El modelo macro-homogéneo presentado en la sección 2.2.1, describe el comportamiento de la concentración de oxígeno, sobrepotencial y densidad de corriente en la capa catalítica del cátodo, que a diferencia de los modelos semi-empíricos son más complejos, debido a la no linealidad acoplada del sistema de ecuaciones diferenciales resultante [54, 94].

Modelo presentado por Song *et al.* (2004)

El primer problema de estimación de parámetros para el modelo matemático macro-homogéneo utiliza los datos presentados por Song *et al.* (2010) (apéndice A), con valor de los parámetros base presentados en el apéndice A.1.

Parámetros	*UMDA^G Song-MH*
N_{ind}	50
$Nciclos$	200
tol	$1e-3$
Selección	ν fijo $= 25$
$N_{convergencia}$	95

Tabla 5.14: Parámetros utilizados en el *UMDA^G Song-MH* para la optimización.

El UMDA^G Song-MH utiliza una población de tamaño $N_{ind} = 50$, $Nciclos = 200$, operador de selección fijo $\nu = 25$ individuos (ver tabla 5.14). Se obtiene un ajuste a los datos luego de 95 iteraciones con valor de función objetivo $g(\theta^*) = 2.24568 \times 10^{-5}$.

Los límites de los intervalos para cada parámetro a estimar se encuentra en la tabla 5.15, estos intervalos se tomaron en consideración según los resultados en [94].

	DO_{2gdl}	m_{pt}	p_{pt}	e_g
Lim_{inf}	0.2	0.2	21	0.31
Lim_{sup}	0.4	0.4	22	0.35

Tabla 5.15: Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Song-MH*.

Parámetros	Datos Song	UMDA^G Song-MH
DO_{2gdl} $(cm2/s)$	0.2396	0.23943
m_{Pt} (mg/cm^2)	0.332	0.331206
p_{Pt} (g/cm^3)	21.5	21.7428
e_g	0.33	0.330864

Tabla 5.16: Resultados comparativos del UMDA^G Song-MH y los presentados en [94].

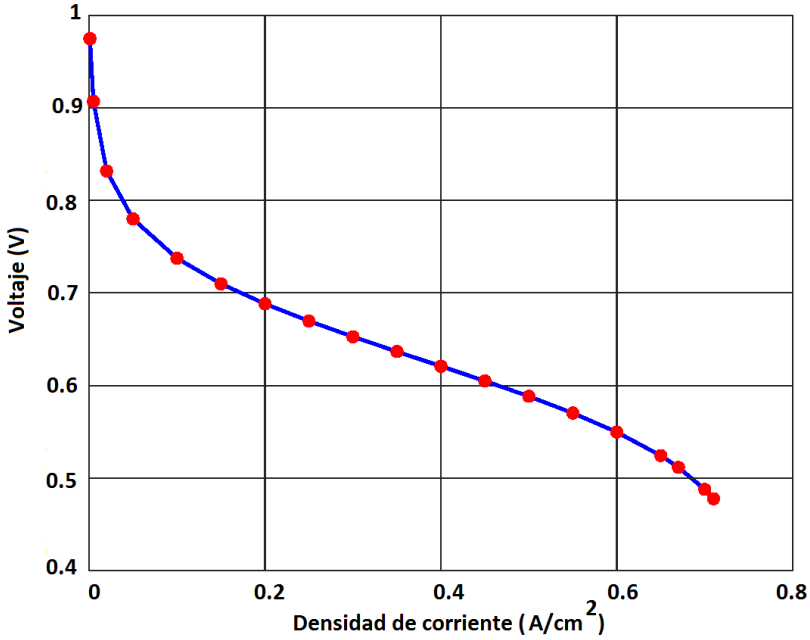


Figura 5.6: Ajuste a datos experimentales presentados en [94] luego de la estimación de parámetros con un UMDA^G Song-MH.

Los parámetros estimados luego de 95 iteraciones se presentan en la tabla 5.16. Se comparan los resultados obtenidos con los [94]. En la figura 5.6 se presenta el ajuste del modelo a los datos extraídos de [94].

Modelo presentado por Dalasm *et al.* (2010)

El modelo presentado por Dalasm *et al.* (2010) utiliza datos experimentales del artículo de Ticianelli *et al.* [99] para simular las soluciones del modelo macro-homogéneo, por lo cual, en esta sección se presenta un comparativo utilizando un $UMDA^G$ para hallar 3 parámetros, ya que a diferencia del modelo de Song *et al.*, Dalasm y colaboradores consideran una concentración de oxígeno fija en $z = 0$.

Parámetros	*UMDA^G Dalasm-MH*
N_{ind}	50
$Nciclos$	200
tol	$1e-3$
Selección	ν fijo $= 25$
$N_{convergencia}$	181

Tabla 5.17: Parámetros utilizados en el *UMDA^G Dalasm-MH* para la optimización.

El UMDA^G Dalasm-MH, utiliza una población de tamaño $N_{ind} = 50$, $Nciclos = 200$, operador de selección fijo $\nu = 25$ individuos (ver tabla 5.17). Se obtiene un ajuste a los datos luego de 181 iteraciones con valor de función objetivo $g(\theta^*) = 3.1521 \times 10^{-4}$.

Parámetros	Datos Dalasm	UMDA^G Dalasm-MH
m_{Pt} (mg/cm^2)	0.35	0.350037
p_{Pt} (g/cm^3)	21.4	21.4304
e_g	0.4	0.39949

Tabla 5.18: Resultados comparativos del UMDA^G Dalasm-MH con los valores presentados en [54].

	m_{pt}	p_{pt}	e_g
Lim_{inf}	0.3	18	0.3
Lim_{sup}	0.4	22	0.5

Tabla 5.19: Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Dalasm-MH*.

Los límites de los intervalos para cada parámetro a estimar se encuentra en la tabla 5.19, estos intervalos se tomaron en consideración según los resultados de la simulación en [54].

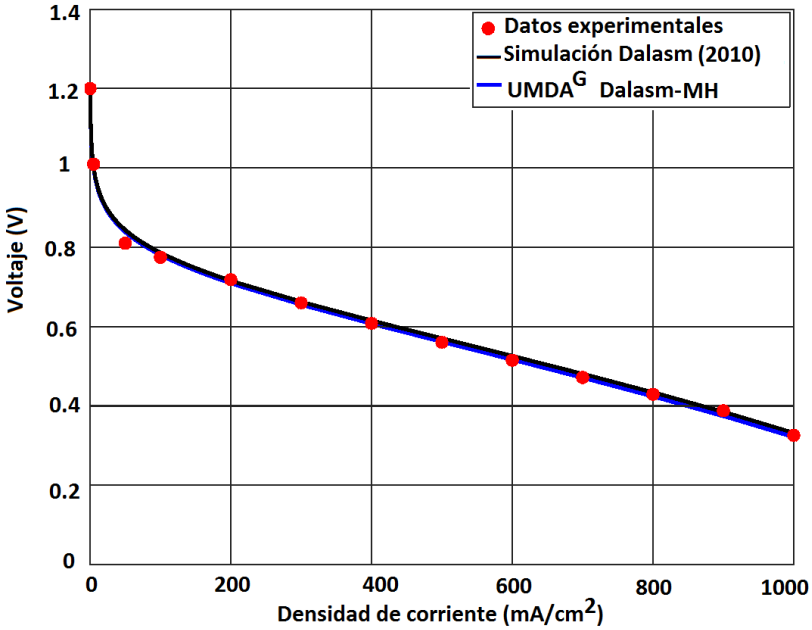


Figura 5.7: Ajuste a datos experimentales presentados en [54] luego de la estimación de parámetros con un UMDA^G Dalasm-MH.

Los resultados estimados luego de 181 iteraciones se presentan en la tabla 5.18, donde se comparan con los resultados obtenidos en [54]. Los resultados de la curva de polarización ajustada se encuentran en la figura 5.7.

Propuesta datos según Outerio *et al.* (2008)

Los datos experimentales del artículo de Outerio *et al.* han sido ajustados mediante el modelo semi-empírico en la sección 5.1.1, ahora se utilizará el modelo macro-homogéneo para ajustar la curva de polarización experimental, considerando los mismos parámetros que se estimaron en el modelo de Dalasm. La lista de parámetros base se encuentran en el apéndice C.1.

Parámetros	*UMDA^G Outerio-MH*
N_{ind}	30
$Nciclos$	200
tol	$1e-3$
Selección	ν fijo $= 15$
$N_{convergencia}$	105

Tabla 5.20: Parámetros utilizados en el *UMDA^G Outerio-MH* para la optimización.

El UMDA^G utiliza una población de tamaño $N_{ind} = 30$, $Nciclos = 200$, operador de selección fijo $\nu = 15$ individuos. Se obtiene un ajuste a los datos experimentales luego de 95 iteraciones. El valor de función objetivo alcanzado es $g(\theta^*) = 0.0654$.

Parámetros	UMDA^G Outerio-MH
m_{Pt} (mg/cm^2)	0.799
p_{Pt} (g/cm^3)	21.82
e_g	0.46

Tabla 5.21: Resultado de los parámetros para el ajuste de la curva de polarización experimental en [79].

	m_{pt}	p_{pt}	e_g
Lim_{inf}	0.4	19	0.3
Lim_{sup}	0.9	22	0.5

Tabla 5.22: Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Outerio-MH*.

Los límites de los intervalos para cada parámetro a estimar se encuentra en la tabla 5.22, estos intervalos se tomaron en consideración según los resultados de la simulación en [79].

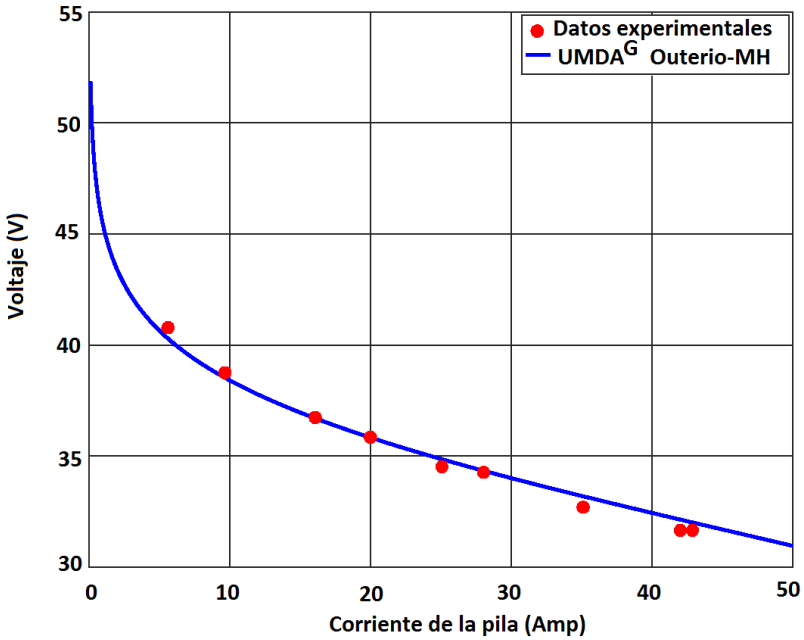


Figura 5.8: Ajuste a datos experimentales presentados en [79] luego de la estimación de parámetros con un UMDA^G.

Los resultados estimados luego de 105 iteraciones se presentan en la tabla 5.21. En la figura 5.8 se presenta el ajuste del modelo macro-homogéneo.

Propuesta de datos para Salva *et al.* (2016)

Para los datos tomados de [88], se utilizará el modelo macro-homogéneo para describir la curva experimental, los parámetros base del modelo se presenta en el apéndice D.1.

El UMDA^G Salva-MH utiliza una población de tamaño $N_{ind} = 30$, $Nciclos = 200$, operador de selección fijo $\nu = 15$ individuos. Se obtiene un ajuste de la curva de polarización experimental luego de 27 iteraciones obteniendo el valor de función objetivo $g(\theta^*) = 0.0654$ (ver tabla 5.23).

Parámetros	*UMDA^G Salva-MH*
N_{ind}	30
$Nciclos$	200
tol	$1e-3$
Selección	ν fijo $= 15$
$N_{convergencia}$	72

Tabla 5.23: Parámetros utilizados en el *UMDA^G Salva-MH* para la optimización.

Parámetros	UMDA^G Salva-MH
m_{Pt} (mg/cm^2)	0.500057
m_C (g/cm^3)	0.910011
e_g	0.417758

Tabla 5.24: Estimación obtenida con el UMDA^G Salva-MH.

Los límites de los intervalos para cada parámetro a estimar se encuentra en la tabla 5.25, siguiendo los resultados de la simulación de [79].

	m_{pt}	m_C	e_g
Lim_{inf}	0.5	0.91	0.3
Lim_{sup}	0.7	0.93	0.5

Tabla 5.25: Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Salva-MH*.

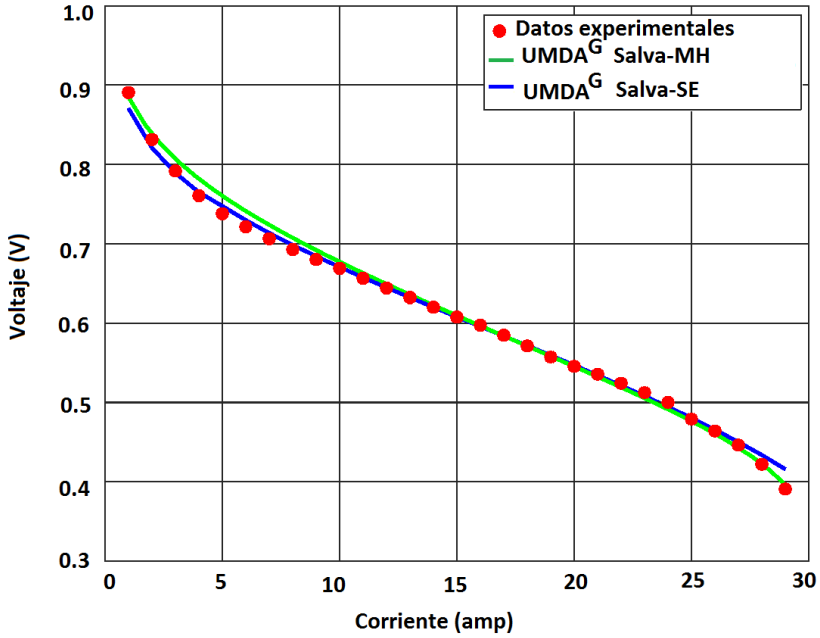


Figura 5.9: Ajuste a datos experimentales presentados en [79] luego de la estimación de parámetros con un UMDA^G Salva-MH.

Los resultados estimados luego de 72 iteraciones se presentan en la tabla 5.24. En la figura 5.9 se puede apreciar el ajuste a los datos experimentales.

5.1.3. Modelo RCD propuesto

El modelo matemático RCD se presenta en la sección 2.3, consta de un conjunto de ecuaciones ordinarias de segundo orden, presentan una convección no lineal entre las ecuaciones y describen los comportamientos de crecimiento-decrecimiento acelerado en un subdominio de la longitud de la CC del cátodo.

Propuesta de modelo para datos de Outerio *et al.* (2008)

El modelo presentado por Outerio *et al.* (2008) consta de un modelo algebraico, para esta sección se tomará un punto de la curva de polarización y se aproximarán parámetros del modelo RCD considerando soluciones del modelo macro-homogéneo

correspondiente a ese punto como si fueran datos experimentales. Para este ejemplo se utilizan las soluciones asociadas a $I_\delta = 677.58\ A/m^2$.

Parámetros	*UMDA^G Outerio-RCD*
N_{ind}	50
$Nciclos$	500
tol	$1e-4$
Selección	ν fijo $= 25$
$N_{convergencia}$	51

Tabla 5.26: Parámetros utilizados en el *UMDA^G Outerio-RCD* para la optimización.

El UMDA^G Outerio-RCD utiliza una población de tamaño $N_{ind} = 50$, $Nciclos = 500$, operador de selección fijo $\nu = 25$ individuos. Se obtiene una aproximación del modelo RCD luego de 51 iteraciones (ver tabla 5.26). Los límites de los intervalos a

	m_{pt}	p_{pt}	e_g
Lim_{inf}	0.7	21.0	0.3
Lim_{sup}	0.8	22.0	0.5

Tabla 5.27: Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Outerio-RCD*.

los que pertenece cada parámetro a estimar se encuentra en la tabla 5.27, y se siguen de [79].

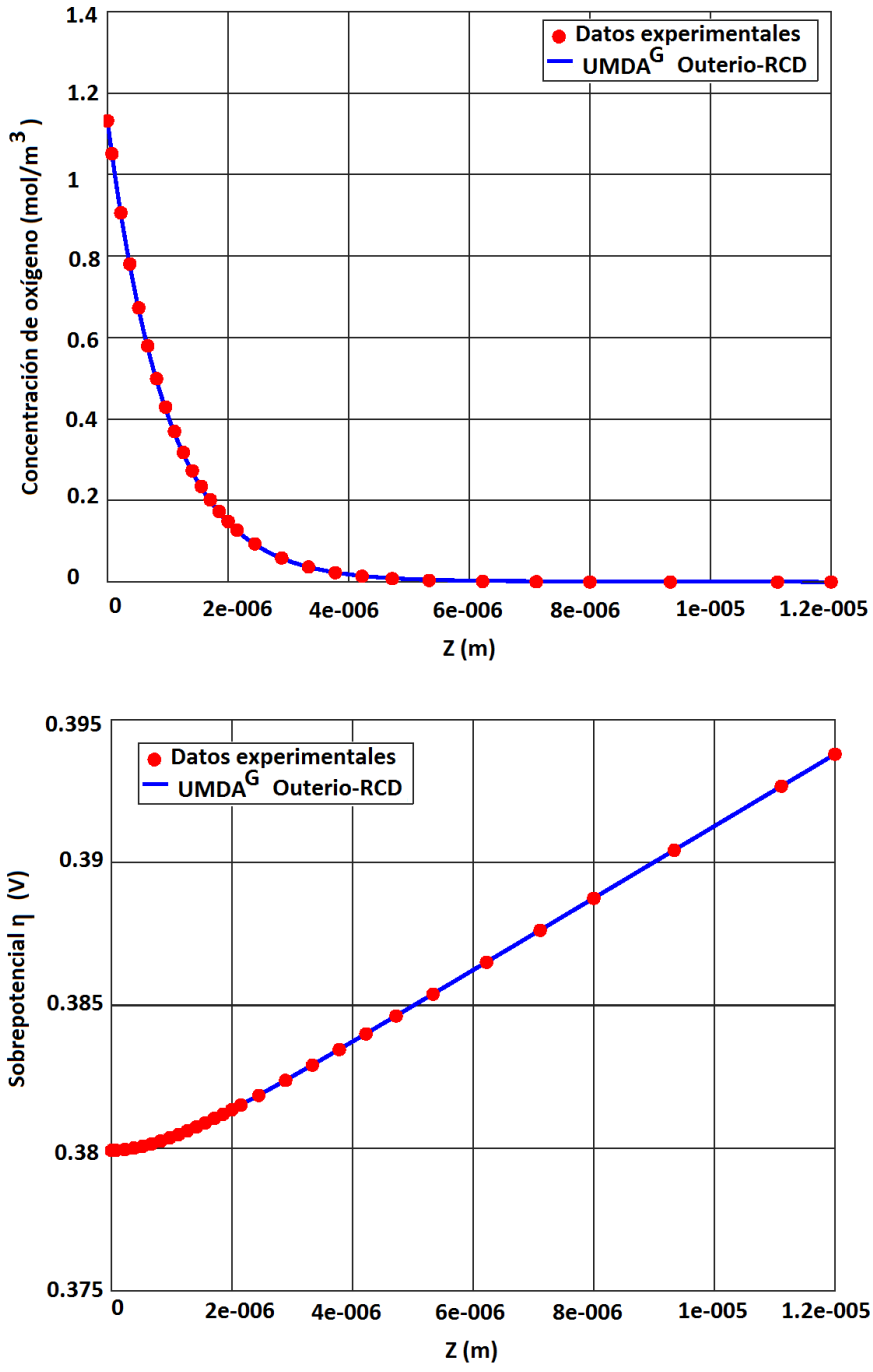


Figura 5.10: Ajuste: concentración de O_2 (arriba), sobrepotencial η (abajo).

Parámetros	UMDA^G Outerio-MH	UMDA^G Outerio-RCD
m_{Pt} (mg/cm^2)	0.799	0.8199
p_{Pt} (g/cm^3)	21.82	21.8
e_g	0.46	0.45

Tabla 5.28: Resultados comparativos del UMDA^G Outerio-MH y el UMDA^G Outerio-RCD.

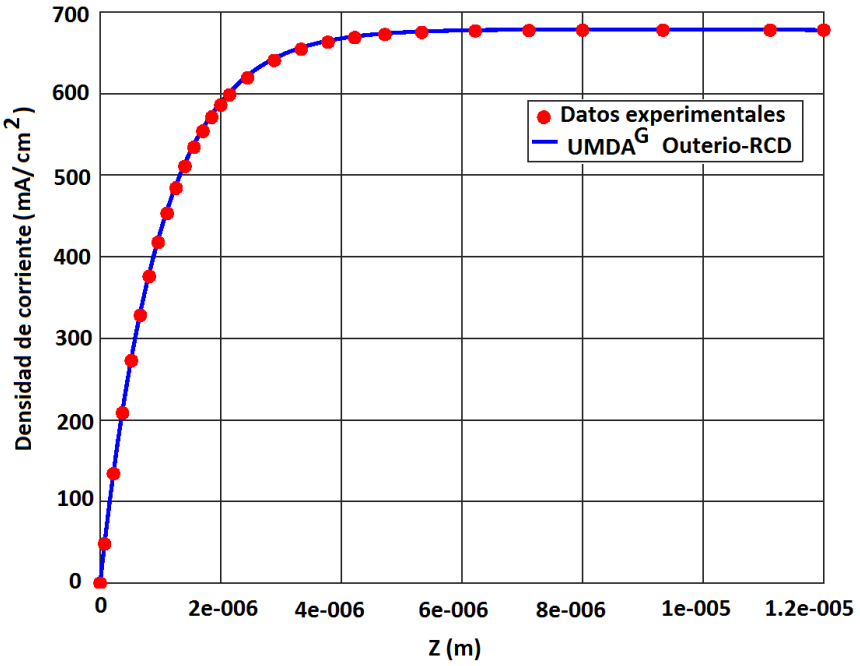


Figura 5.11: Ajuste a datos con UMDA^G para la densidad de corriente $I_\delta = 677.58$ mA/m^2.

Los resultados estimados luego de 51 iteraciones se presentan en la tabla 5.28, donde se comparan con los resultados obtenidos del UMDA^G Outerio-MH. Los ajustes a los datos se pueden ver en las figuras 5.10 y 5.11.

Propuesta de modelo para datos de Dalasm *et al.* (2010)

Los datos experimentales a utilizar para este apartado son las soluciones asociadas a $I_\delta = 7000\ A/m^2$.

El UMDA^G Dalasm-RCD utiliza una población de tamaño $N_{ind} = 20$, $Nciclos = 200$, operador de selección fijo $\nu = 10$ individuos, se alcanza la tolerancia permitida luego de 55 iteraciones.

Parámetros	*UMDA^G Dalasm-MH*
N_{ind}	20
$Nciclos$	200
tol	$1e-4$
Selección	ν fijo $= 10$
$N_{convergencia}$	55

Tabla 5.29: Parámetros utilizados en el *UMDA^G Dalasm-RCD* para la optimización.

	m_{pt}	p_{pt}	e_g
Lim_{inf}	0.34	21.3	0.3
Lim_{sup}	0.36	21.5	0.5

Tabla 5.30: Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Dalasm-MH*.

Los límites de los intervalos a los que pertenece cada parámetro a estimar se encuentra en la tabla 5.30.

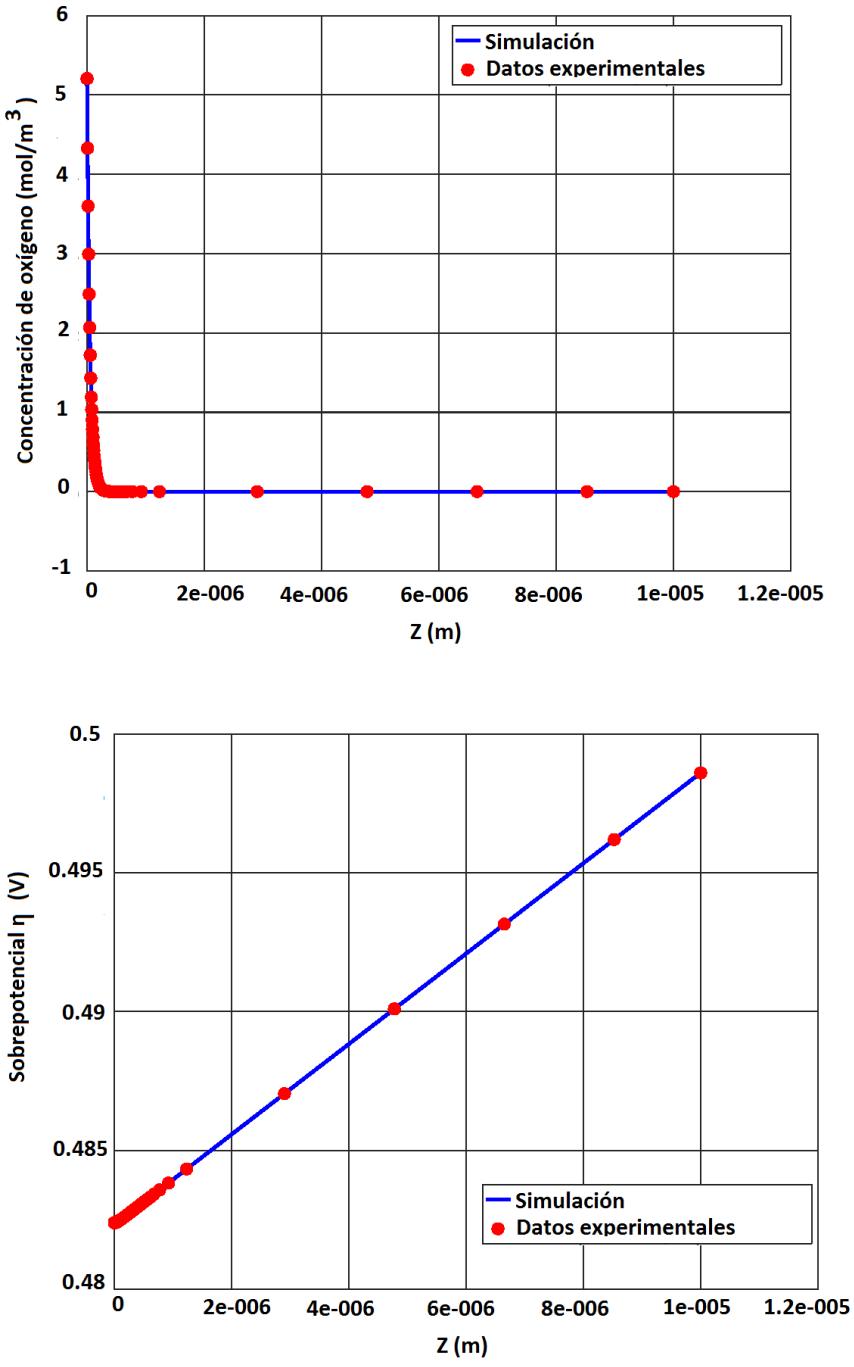


Figura 5.12: Ajuste: concentración de O_2 (arriba), sobrepotencial η (abajo).

Parámetros	Datos Dalasm	UMDA^G Dalasm-MH	UMDA^G Dalasm-RCD
m_{Pt} (mg/cm^2)	0.35	0.350037	0.35049
p_{Pt} (g/cm^3)	21.4	21.4304	21.3523
e_g	0.4	0.39949	0.3639

Tabla 5.31: Resultados obtenidos del UMDA^G Dalasm-RCD, el UMDA^G Dalasm-MH y valores presentados en [54].

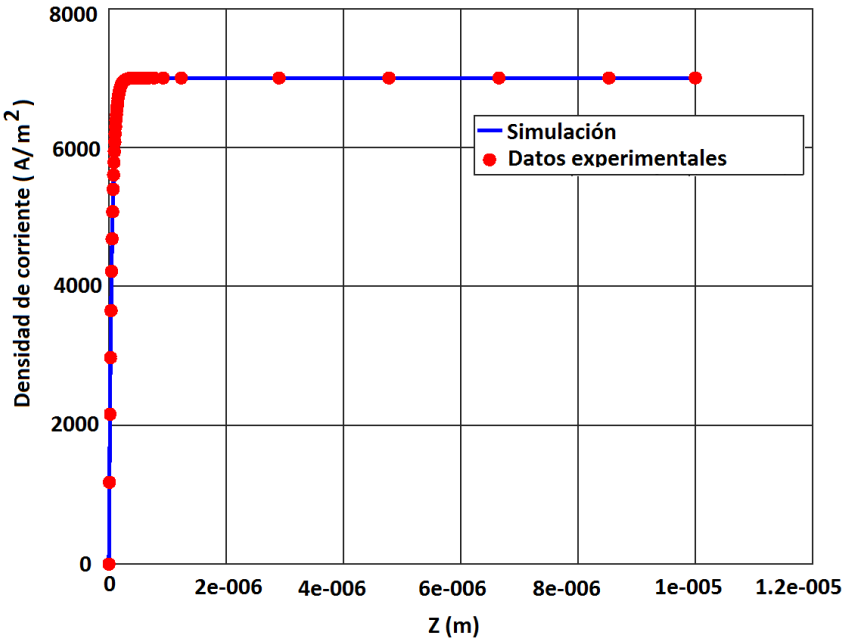


Figura 5.13: Ajuste a datos con UMDA^G para la densidad de corriente $I_\delta = 7000A/m^2$.

Los parámetros estimados luego de 55 iteraciones se presentan en la tabla 5.31, se comparan los resultados del UMDA^G Dalasm-RCD, los resultados del UMDA^G Dalasm-MH y los valores presentados en [79]. Los ajustes a cada variable de estado se pueden ver en las figuras 5.12 y 5.13 .

Propuesta de modelo para datos de Song *et al.* (2004)

Se aplica el modelo RCD a las soluciones del modelo macro-homogéneo de los datos de Song *et al.* (2004), lo parámetros base se encuentran en el apéndice A.1. Para este ejemplo se considera el valor de $I_\delta = 0.67\ A/cm^2$.

Parámetros	*UMDA^G Song-RCD*
N_{ind}	40
$Nciclos$	200
tol	$1e-4$
Selección	ν fijo $= 20$
$N_{convergencia}$	114

Tabla 5.32: Parámetros utilizados en el *UMDA^G Song-RCD* para la optimización.

El UMDA^G utiliza una población de tamaño $N_{ind} = 40$, $Nciclos = 200$, operador de selección fijo $\nu = 20$ individuos. El ajuste según la tolerancia establecida se alcanza a las 64 iteraciones.

	m_{pt}	p_{pt}	e_g
Lim_{inf}	0.2	21	0.2
Lim_{sup}	0.4	22	0.4

Tabla 5.33: Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Song-RCD*.

Los límites de los intervalos a los que pertenece cada parámetro a estimar se encuentra en la tabla 5.30.

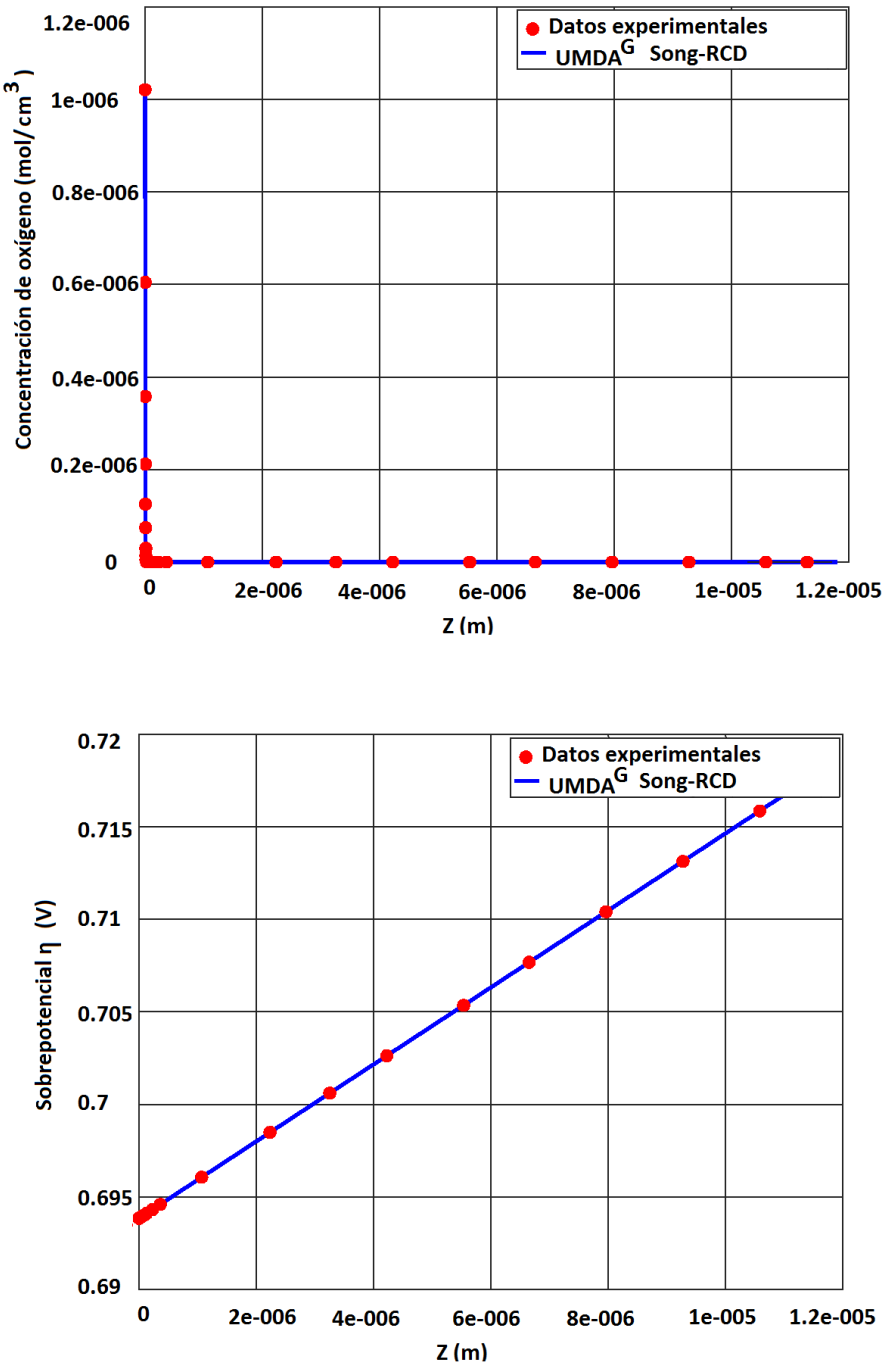


Figura 5.14: Ajuste: concentración de O_2 (arriba), sobrepotencial η para $I_\delta = 0.67$ A/m^2.

Parámetros	Datos Song	UMDA^G Song-MH	UMDA^G Song-RCD
m_{Pt} (mg/cm^2)	0.332	0.331206	0.331874
p_{Pt} (g/cm^3)	21.5	21.7428	21.54018
e_g	0.33	0.330864	0.32939

Tabla 5.34: Resultados comparativos del UMDA^G Song-RCD con el UMDA^G Song-MH y los valores presentados en [94].

En la tabla 5.34, se muestran los resultados de los parámetros estimados luego de 64 iteraciones y se comparan con los resultados presentados en [94] y los resultados obtenidos mediante el UMDA^G Song-MH. En las figuras 5.14 y 5.15, se puede apreciar el ajuste de cada variable de estado a los datos experimentales.

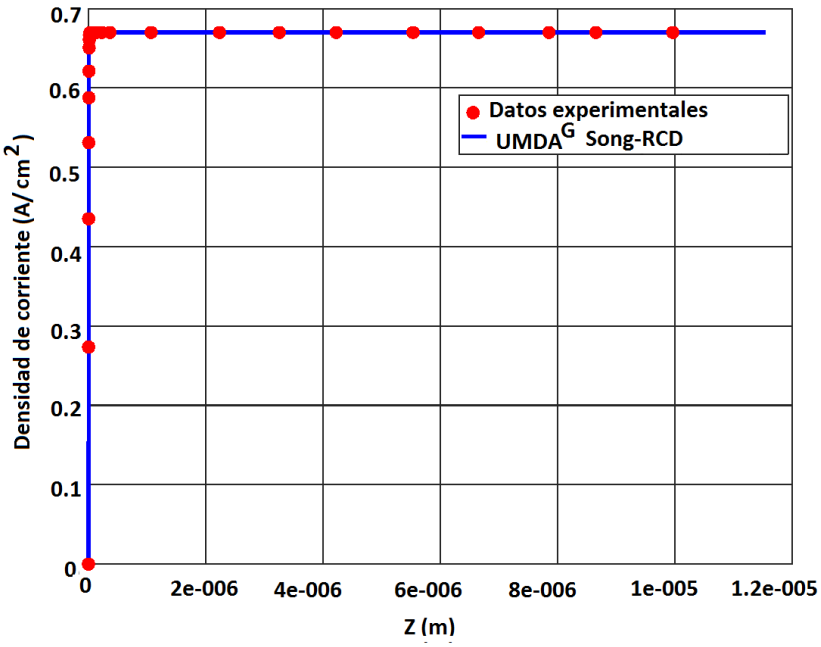


Figura 5.15: Ajuste: densidad de corriente para $I_\delta = 0.67\ A/cm^2$.

Propuesta de modelo para datos de Salva *et al.* (2016)

Se propone el modelo RCD a los datos presentados en [88] considerando las soluciones del modelo macro-homogéneo para $I_\delta = 4400\ A/m^2$.

Parámetros	*UMDA^G Salva-RCD*
N_{ind}	50
$Nciclos$	500
tol	$1e-4$
Selección	ν fijo $= 20$
$N_{convergencia}$	42

Tabla 5.35: Parámetros utilizados en el *UMDA^G Salva-RCD* para la optimización.

El UMDA^G Salva-RCD utiliza una población de tamaño $N_{ind} = 50$, $Nciclos = 500$, operador de selección fijo $\nu = 25$ individuos. Se obtiene un ajuste a los datos según la tolerancia establecida luego de 42 iteraciones.

Parámetros	UMDA^G Salva-MH	UMDA^G Salva-RCD
m_{Pt} (mg/cm^2)	0.500057	0.50378
m_C (g/cm^3)	0.91001	0.91690
e_g	0.417758	0.373233

Tabla 5.36: Comparativo de las aproximaciones del UMDA^G Salva-RCD y el UMDA^G Salva-MH.

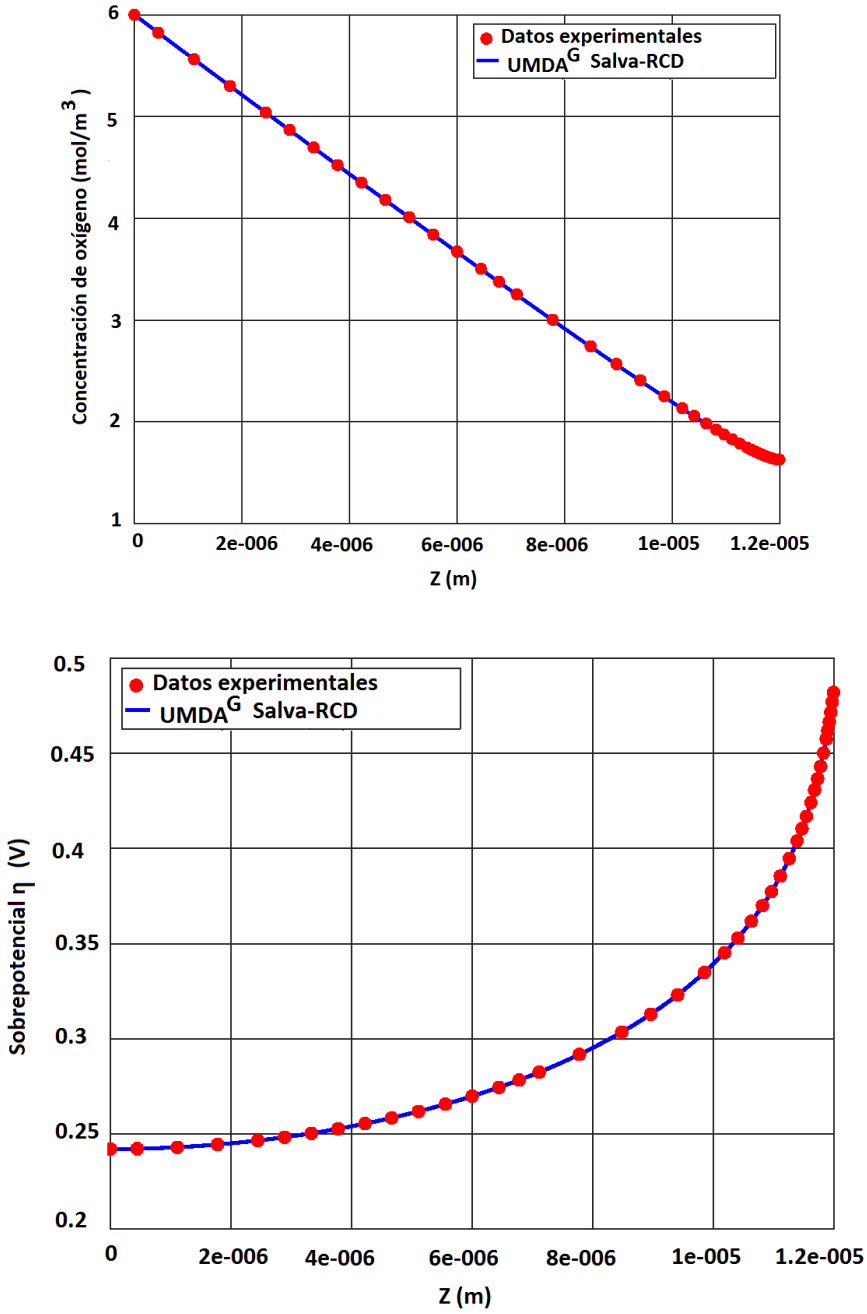


Figura 5.16: Ajuste: concentración de O_2 (arriba), sobrepotencial η (abajo), para $I_\delta = 4400\ A/m^2$.

	m_{pt}	m_C	e_g
Lim_{inf}	0.5	0.91	0.3
Lim_{sup}	0.7	0.93	0.5

Tabla 5.37: Dominio de los parámetros a estimar con el *UMDA^G Salva-RCD*.

En la tabla 5.37 se presentan los límites de los intervalos para cada parámetro a estimar.

Los parámetros estimados luego de 42 iteraciones se presentan en la tabla 5.36, se comparan con los resultados obtenidos del UMDA^G Salva-RCD con el UMDA^G Salva-MH. En las figuras 5.16 y 5.17, se muestran los resultados del ajuste de las soluciones con los datos experimentales.

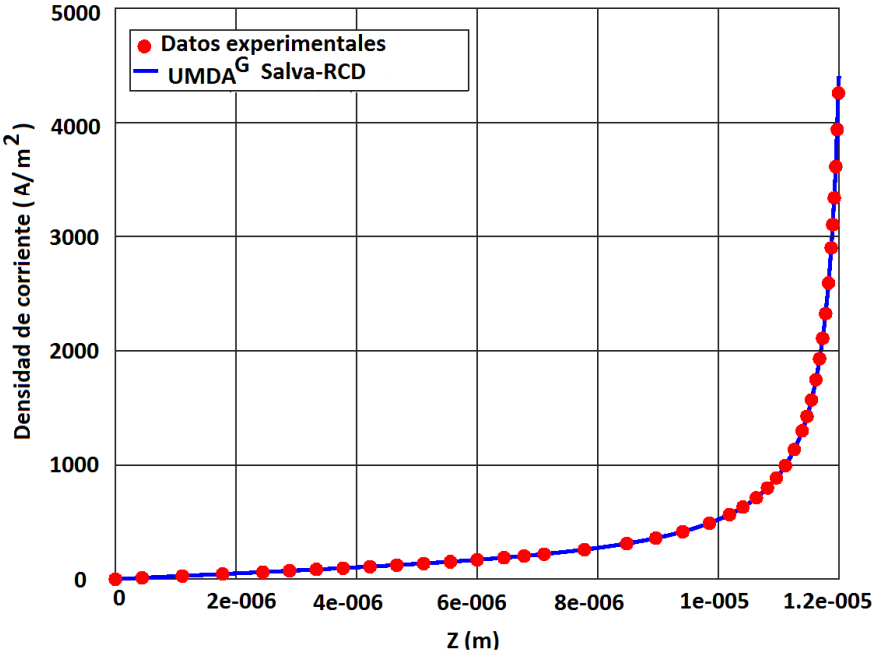


Figura 5.17: Ajuste: densidad de corriente para $I_\delta = 4400\ Am^2$.

5.2. Dualidad de modelos: macro-homogéneo-RCD

El modelo RCD hace uso de 6 condiciones de frontera, 2 para cada variable de estado (concentración de oxígeno O_2, sobrepotencial η y densidad de corriente I), sin embargo, en ocasiones las condiciones $C_{O_2}(l_c)$, $\eta(0)$ y $\eta(l_c)$, son desconocidas. En el modelo macro-homogéneo estas condiciones pueden ser estimadas mediante el shooting-method al imponer la condición $I(l_c) = I_\delta$, tal y como se hace en [54]. Ahora se propone considerar este conjunto de condiciones como parte de los parámetros a estimar mediante los $UMDA^G$.

Es importante hacer notar que con estas estimaciones se puede generar una aproximación a la curva de polarización experimental.

Para ejemplificar este procedimiento, se toman los datos extraídos de la curva de polarización presentados por Song *et al.* (2004), se aplica un $UMDA^G$ para cada conjunto de "datos experimentales"(datos tomados de las soluciones macro-homogéneas) utilizando los parámetros presentados en la tabla 5.38.

La tabla 5.39 muestra los resultados de las aproximaciones para los parámetros $\{m_{Pt}, p_{Pt}, e_g\}$ luego de N iteraciones, y la tabla 5.40 muestra las aproximaciones a las condiciones de frontera $\{O_2(l_c), \eta(0), \eta(l_c)\}$ comparadas con los resultados de las aproximaciones usado el shooting method con un $UMDA^G$ Song-RCD-CF.

Las estimaciones para los parámetros son coherentes con los presentados en [94]. Las aproximaciones a las condiciones de frontera son similares para ambos algoritmos, el Shooting-method y el $UMDA^G$ Song-RCD-CF, respectivamente.

Con cada una de las aproximaciones $(I_\delta, V_{FC}(\eta(l_c))))$ obtenidas por el modelo RCD generan una curva que aproxima la curva de polarización experimental, ver figura 5.18-arriba. Del mismo modo, cada aproximación de las soluciones de los parámetros $\{m_{Pt}, p_{Pt}, e_g\}$ generan una curva de polarización para el modelo macro-homogéneo que puede describir los datos experimentales, ver figura 5.18-abajo.

Parámetros	*UMDA^G Song-RCD-CF*
N_{ind}	40
$Nciclos$	200
tol	$1e-4$
Selección	ν fijo $= 20$

Tabla 5.38: Parámetros utilizados en el *UMDA^G Song-RCD-CF* para la optimización.

En resumen, con los resultados de las aproximaciones se puede recrear la curva de polarización, y por cada valor estimado de los parámetros que describen el modelo matemático RCD se pueden generar aproximaciones a la curva de polarización experimental usando el modelo macro-homogéneo, esto a pesar de no ser claro en la formulación de minimos cuadrados y del modelo matemático RCD en comparación con el modelo macro-homogéneo y su formulación en mínimos cuadrados.

I_δ	iteraciones	m_{Pt} (mg/cm^2)	p_{Pt} (g/cm^3)	e_g
Song *et al.* (2004)	-	0.33	0.332×10^{-3}	21.5
0.001	21	0.32922504	0.332069×10^{-3}	22.213935
0.02	150	0.32785083	0.332240×10^{-3}	21.413994
0.05	151	0.32939837	0.331874×10^{-3}	21.520189
0.1	149	0.34104537	0.330158×10^{-3}	21.702369
0.2	133	0.33970595	0.330223×10^{-3}	21.849373
0.3	145	0.31507269	0.325728×10^{-3}	21.906840
0.4	140	0.32203906	0.337049×10^{-3}	21.330581
0.5	112	0.30777430	0.334032×10^{-3}	21.682009
0.6	135	0.30216781	0.336135×10^{-3}	21.411401
0.7	144	0.25936953	0.338799×10^{-3}	21.356952

Tabla 5.39: Estimación de parámetros con el $UMDA^G$ para diferentes valores de I_δ.

I_δ	modelo	$O_2(l_c)$	$\eta(0)$	$\eta(l_c)$
0.001	RCD	0.2553767	0.000005836419	0.255396075985
	MH	0.2553960	0.000005836418	0.255396075901
0.02	RCD	0.3975514	0.00000000000063	0.3982372
	MH	0.3975579	0.000000000423	0.3982334
0.05	RCD	0.4483893	0.00000000000061	0.4501520
	MH	0.4483807	0.0	0.4501570
0.1	RCD	0.4888411	0.00000000000089	0.4927401
	MH	0.4890296	0.0	0.4926405
0.2	RCD	0.5344770	0.00000000000087	0.5417777
	MH	0.5344910	0.0	0.5417710
0.3	RCD	0.5666016	0.00000000000041	0.5771823
	MH	0.5663780	0.0	0.5773272
0.4	RCD	0.5940195	0.00000000000067	0.6076459
	MH	0.5945391	0.0	0.6091575
0.5	RCD	0.6231291	0.00000000000079	0.6419338
	MH	0.6234434	0.0	0.6417309
0.6	RCD	0.6593907	0.00000002987438	0.6798498
	MH	0.6584116	0.0	0.6780368
0.7	RCD	0.7171085	0.00000000000100	0.7430194
	MH	0.7166173	0.0	0.7422431

Tabla 5.40: Comparación de estimaciones en las condiciones de frontera utilizando los modelos $UMDA^G - RCD$ y MH-shooting method.

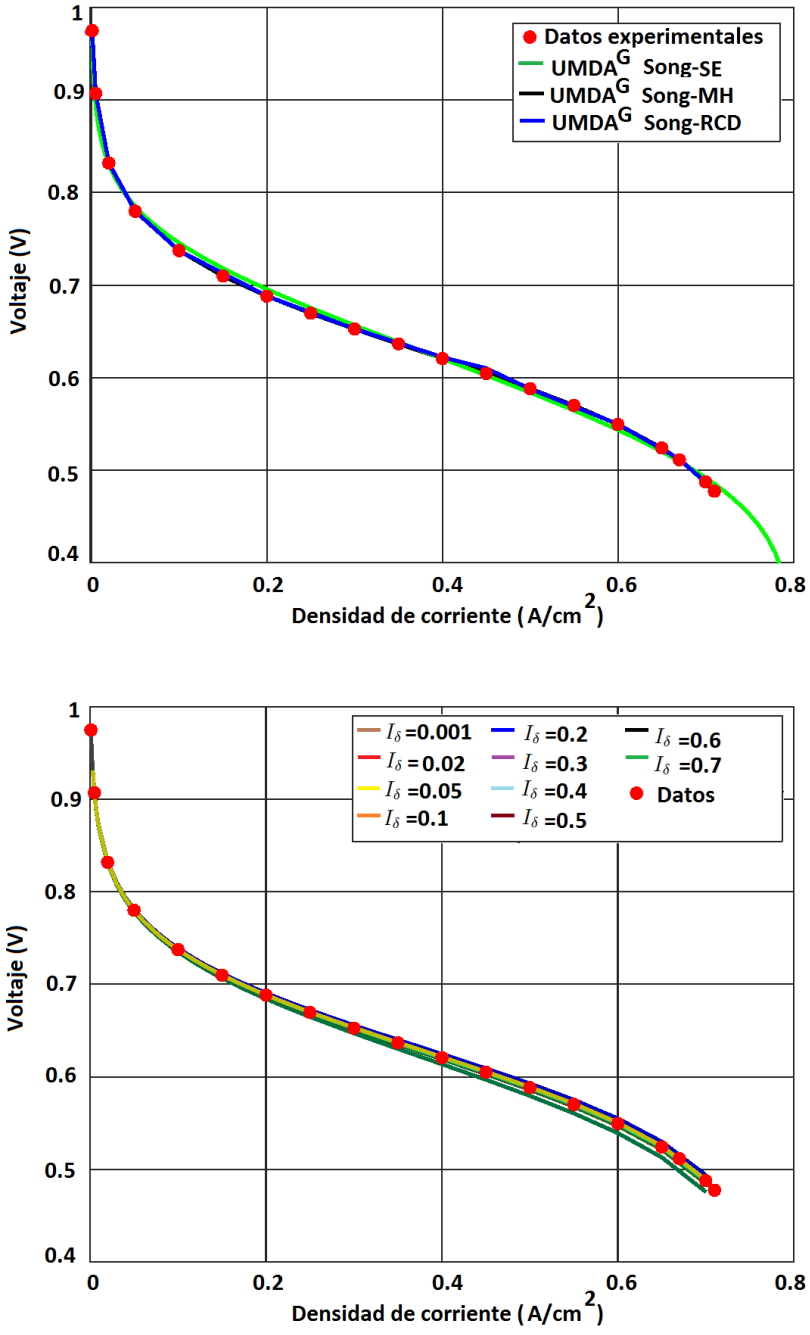


Figura 5.18: Comparativo: aproximaciones a la curva de polarización (arriba). Curvas de polarización del modelo macro-homogéneo para distintos valores estimados mediante el $UMDA^G - RCD - FC$ (abajo).

5.3. Descripción de la curva de polarización semi-empírica por un modelo RCD inicial

En la sección 4.3 se presentó una metodología para integrar los tres modelos matemáticos estudiados para describir datos experimentales de una curva de polarización, para ejemplificar esto, se considera el modelo RCD con parámetros base de Song *at al.* (2004) (ver apéndice A.1), y valor de $I_\delta = 0.005\ A/cm^2$.

El valor de I_δ se consideró debido a que resulta sencillo calcular las soluciones de un modelo RCD con una malla gruesa utilizando un $UMDA^G$ para estimar los parámetros de dicho modelo.

En las figuras 5.19 y 5.20-arriba se observan las soluciones de las variables de estado con los parámetros estimados (ver tabla 5.41). En la figura 5.20 se observa la curva de polarización Γ_{MH} del modelo macro-homogéneo utilizando los parámetros estimados de la tabla 5.41 del modelo RCD. Luego, en la figura 5.22-arriba se presenta la selección de la muestra $X_{\Gamma_{MH}}$, que será utilizada en el modelo semi-empírico para obtener la curva de polarización final, ver figura 5.22-abajo. En la tabla 5.42 se presenta el comparativo de las estimaciones en los parámetros utilizando los datos extraídos de [94] con los obtenidos utilizando el muestreo $X_{\Gamma_{MH}}$, donde se puede observar que los resultados son similares (ver metodología de integración de la sección 4.3).

Parámetros	Datos Song	UMDA^G Song-RCD
$m_{Pt}\ (mg/cm^2)$	0.332	0.31452
$p_{Pt}\ (g/cm^3)$	21.5	21.5950
e_g	0.33	0.31452
O_{20}	6.78932×10^{-7}	6.656×10^{-7}
η_0	0.32309	0.323091
η_{l_c}	0.32321	0.32322

Tabla 5.41: Soluciones de la optimización de 6 parámetros en el modelo de Song *et al.* (2004).

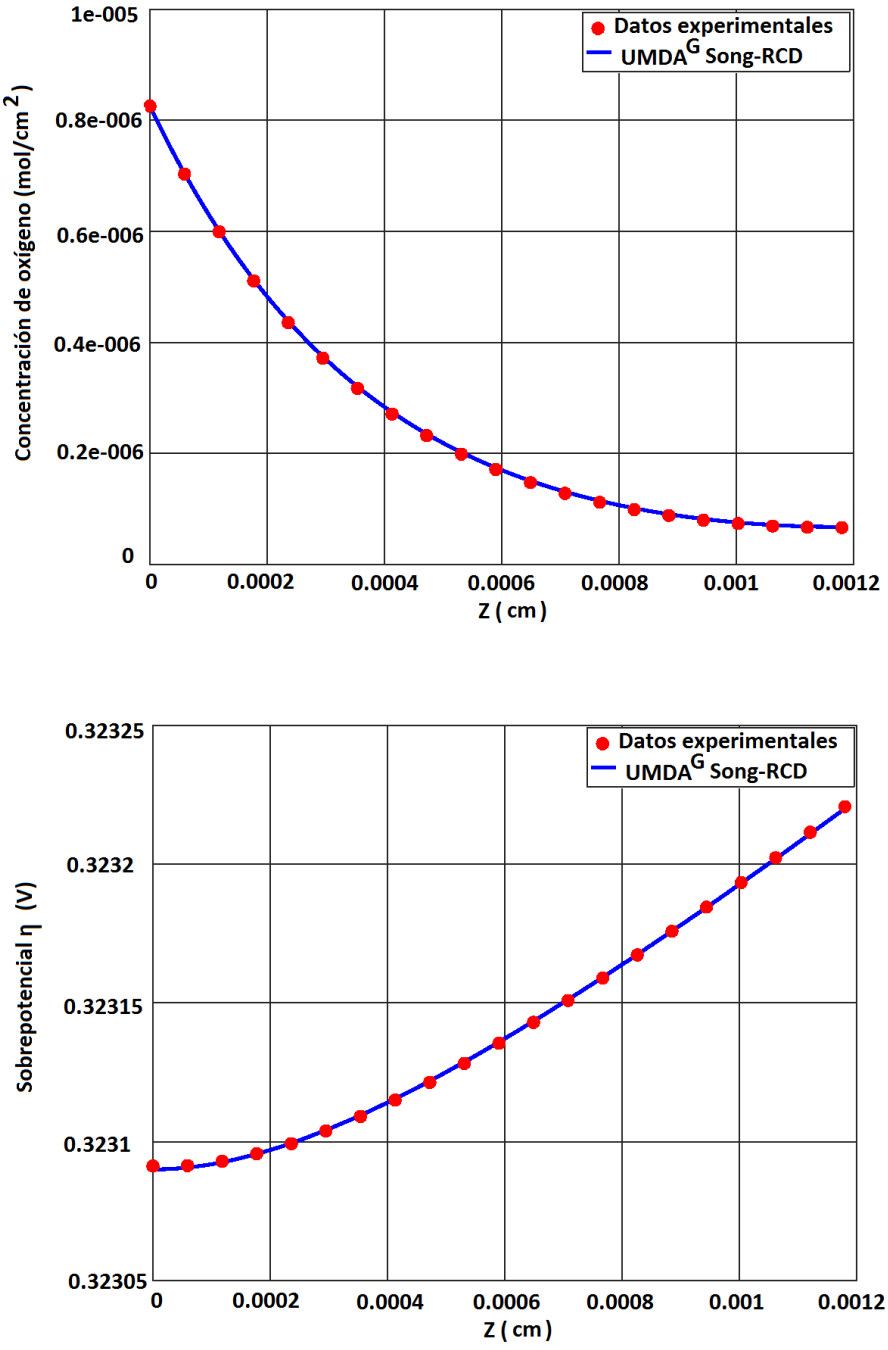


Figura 5.19: Ajustes: concentración de O_2 (arriba), sobrepotencial η (abajo).

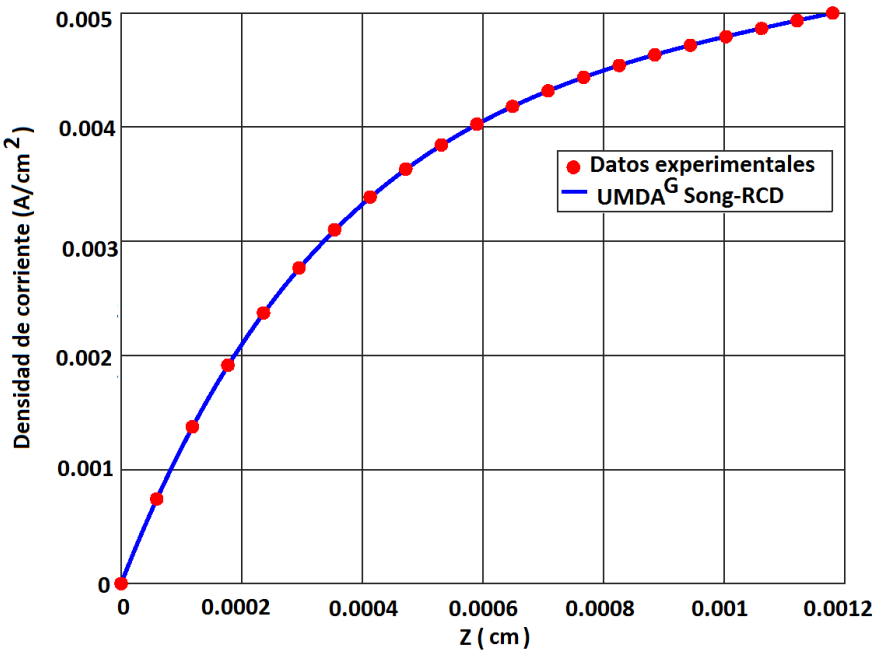


Figura 5.20: solución de la densidad de corriente.

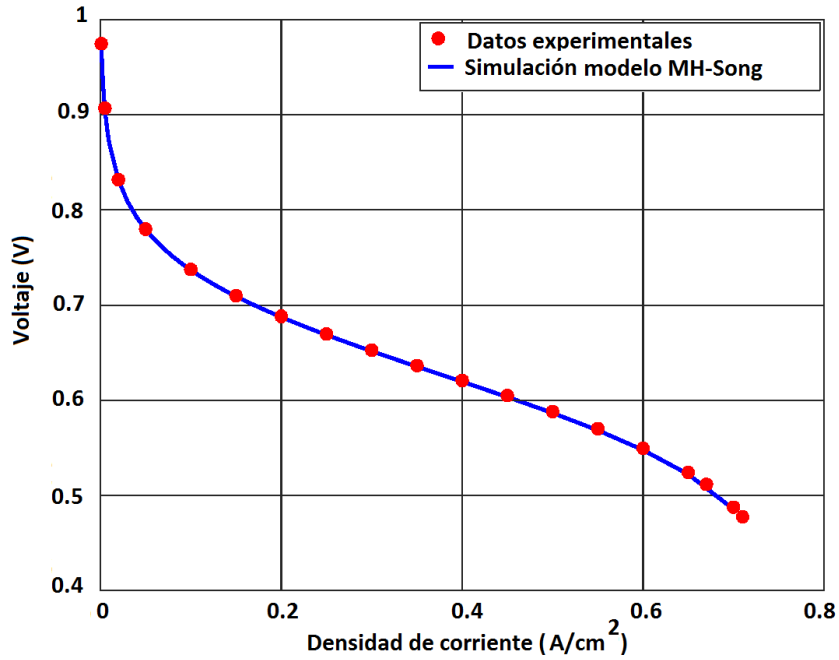


Figura 5.21: Soluciones: densidad de corriente (arriba), curva de polarización en función de los parámetros estimados con el $UMDA^G$-RCD (abajo).

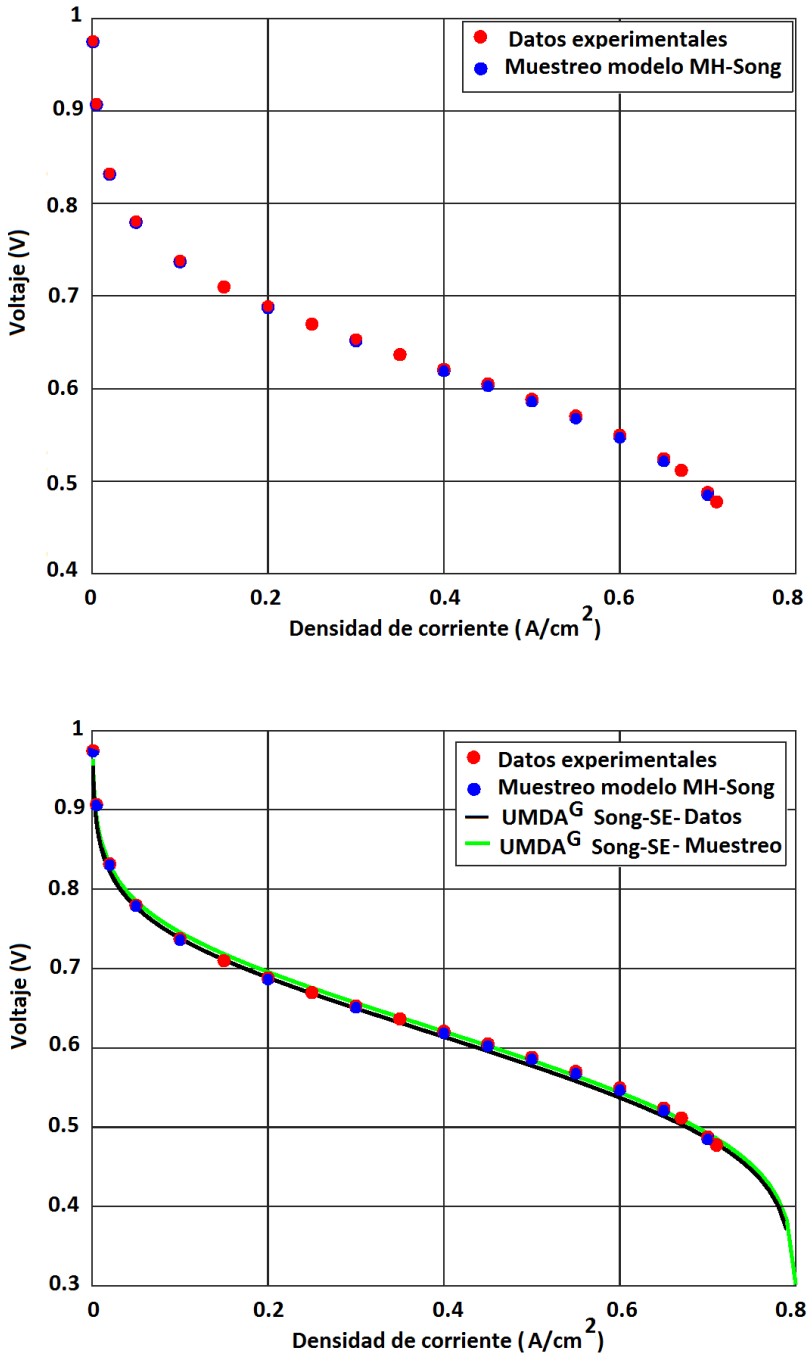


Figura 5.22: Soluciones: Selección de la muestra de datos a partir de la solución macro-homogénea (arriba), ajuste con el modelo semi-empírico (abajo).

Parámetros	UMDA^G Song-SE (datos)	UMDA^G Song-SE ($X_{\Gamma_{MH}}$)
A(cm^2)	60.58	60.21
λ (μm)	131.78	138.32
B (V)	0.04132	0.03847
R_C (Ω)	0.00034323	0.000405
ξ_1	-0.89118	-0.89390
ξ_3	8.913×10^{-5}	8.846×10^{-5}
ξ_4	-1.407×10^{-4}	-1.399×10^{-4}
ψ	21.4274	21.541
J_{max} (Acm^2)	0.80180	0.8007

Tabla 5.42: Resultados de la metodología de unificación al modelo semi-empírico.

5.4. Comparación de EDA's

En esta sección se hace un comparativo de los 4 tipos de $UMDA^G$ siguiendo las propuestas de la sección 3.2, la diferencia de cada uno de los EDA's depende completamente de cómo se actualizan las funciones de distribución de probabilidad y el tipo de selección del subconjunto de la población para crear esas funciones. Para comparar estos algoritmos se trabaja con el modelo semi-empírico que describe los datos experimentales presentados por Salva *et al.* (2016) en [88]. Se realizaron ejecuciones de cada uno de los 4 $UMDA^G$ variando el tamaño de las poblaciones de manera incremental, realizando por cada tamaño de población 30 repeticiones para estimar los parámetros seleccionados del modelo semi-empírico.

Las características con los cuales trabajan los $UMDA^G$ se encuentra en la tabla 5.43.

Los resultados de las 30 repeticiones al ejecutar cada uno de los 4 EDA's con diferentes poblaciones que van de 100 individuos hasta 800 individuos se encuentran en las figuras 5.23, 5.24, 5.25, 5.26 y 5.27, respectivamente, donde en la figura de arriba se presentan los comparativos de las soluciones con los datos experimentales para cada población, y en la figura de abajo se presentan gráficas del comportamiento

poblacional τ, una función de la suma de cuadrados de los errores según las iteraciones en el que converge cada ejecución, mientras más elevada sea la gráfica, se tendrá más ajuste a los datos experimentales. La función del comportamiento poblacional es,

$$\tau(iter) = \frac{1}{\sum_{i=1}^{N_{pob}} g(\theta_{i,iter}) + \varepsilon}. \tag{5.1}$$

donde $\theta_{i,iter}$ es la población i de la iteración $iter$, y $\varepsilon = 1 \times 10^{-4}$.

Parámetros	$UMDA^G$
N_{ind}	100, 200, 400, 600, 800
$Nciclos$	1000
tol	$1e-4$
$UMDA^G - FT$	ν fijo - Truncación
$UMDA^G - FP$	ν fijo - Proporcional
$UMDA^G - DT$	ν decremental - Truncación
$UMDA^G - DP$	ν decremental - Torneo Binario

Tabla 5.43: Parámetros generales utilizados en los 4 $UMDA^G$.

De las gráficas de convergencia, se puede observar que las soluciones más óptimas se encuentran por medio de los $UMDA^G$ con umbral ν variable, obteniéndose mejores resultados con el $UMDA^G - DP$ para cada conjunto de soluciones. El aplicar este tipo de selección y utilizar una metodología de ponderación en el cálculo de las medias y varianzas por estimadores pesados conduce a encontrar soluciones viables en menos iteraciones, aunque en algunos casos se tienen convergencias prematuras en la estimación de los parámetros. En las figuras 5.28 a la 5.32, se presentan las estadísticas de las aproximaciones de cada uno de los nueve parámetros estimados por los 4 diferentes $UMDA^G$ (línea verde: valores deseados). Estas gráficas necesitan de 5 valores: los cuartiles muestrales q0.25, q0.5, q0.75, el mínimo valor muestral y el máximo del conjunto de soluciones de los UMDA^G por cada parámetro estimado. El recorrido intercuartílico es $I_Q = q0.75 - q0.25$. A partir de I_Q calculamos dos extremos o límites: $L_I = q0.25 - 1.5I_Q$, $L_S = q0.75 + 1.5I_Q$.

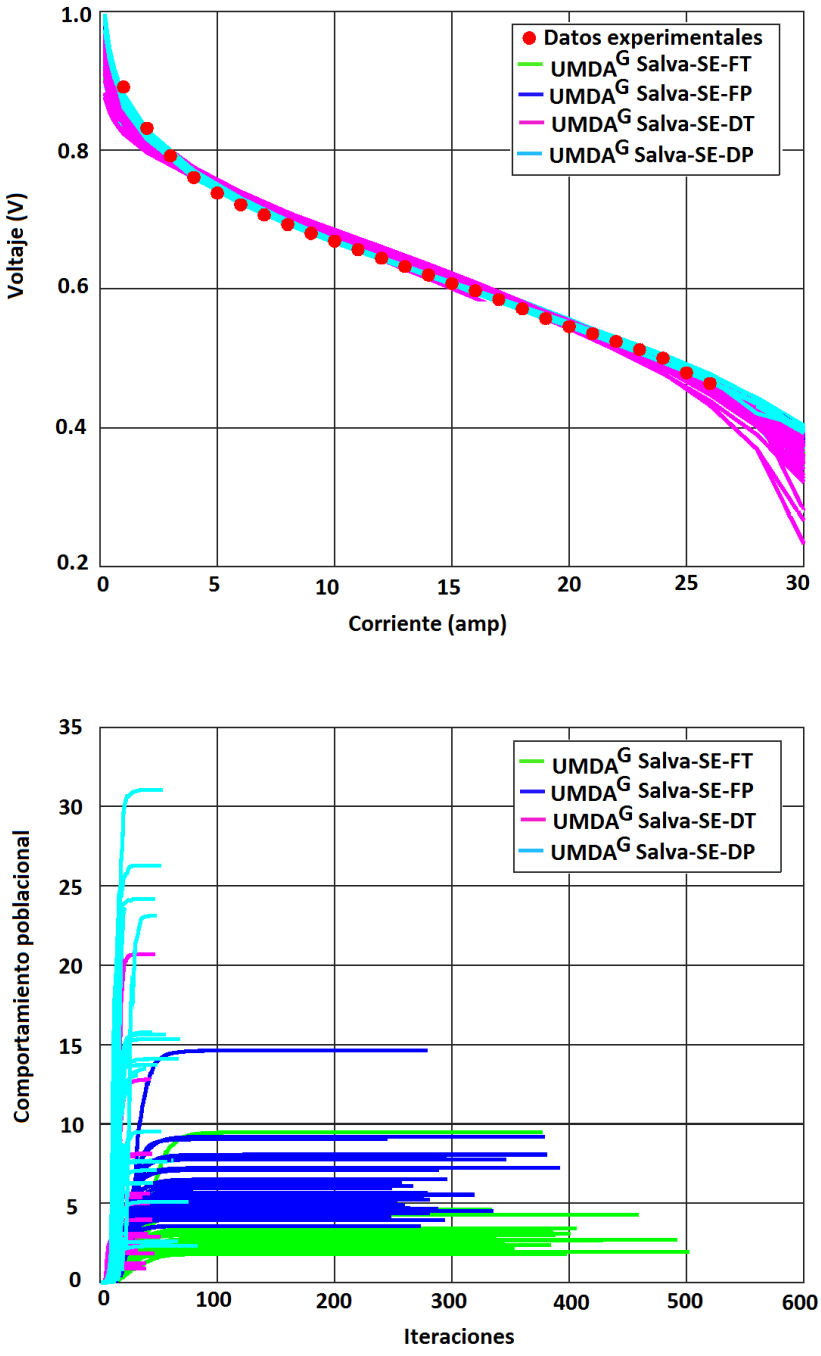


Figura 5.23: Curvas de polarización aproximadas (arriba), gráfica de convergencia (abajo), para una población de 100 individuos.

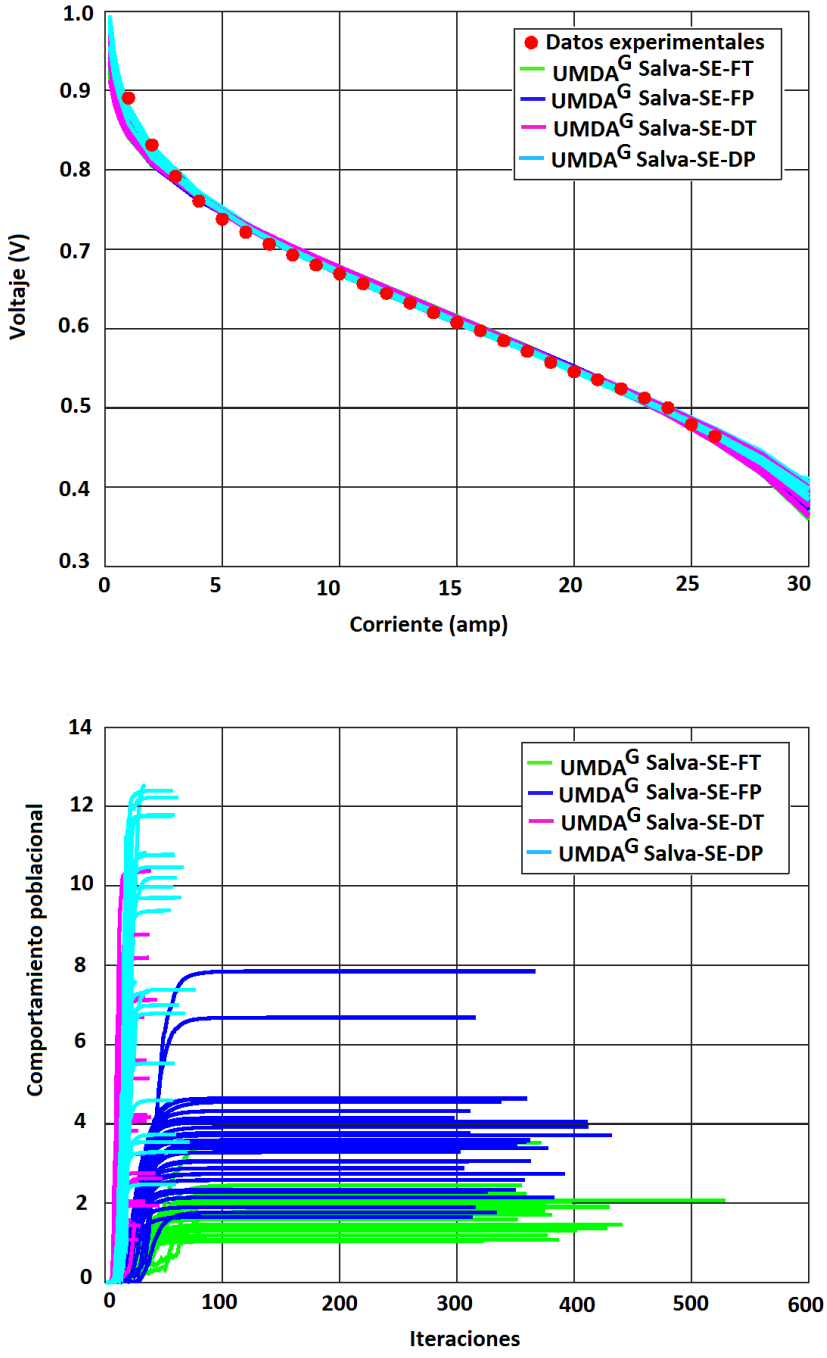


Figura 5.24: Curvas de polarización aproximadas (arriba), gráfica de convergencia (abajo), para una población de 200 individuos.

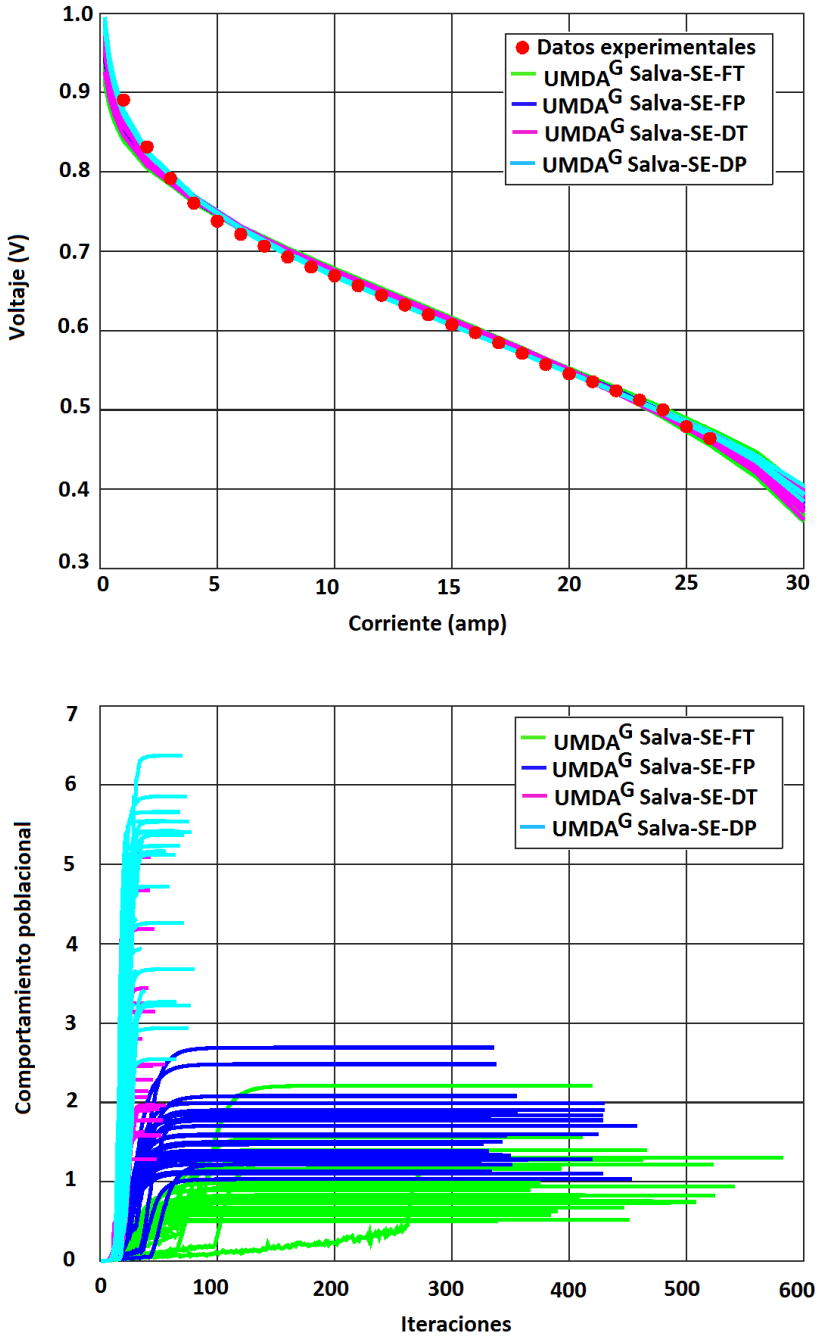


Figura 5.25: Curvas de polarización aproximadas (arriba), gráfica de convergencia (abajo), para una población de 400 individuos.

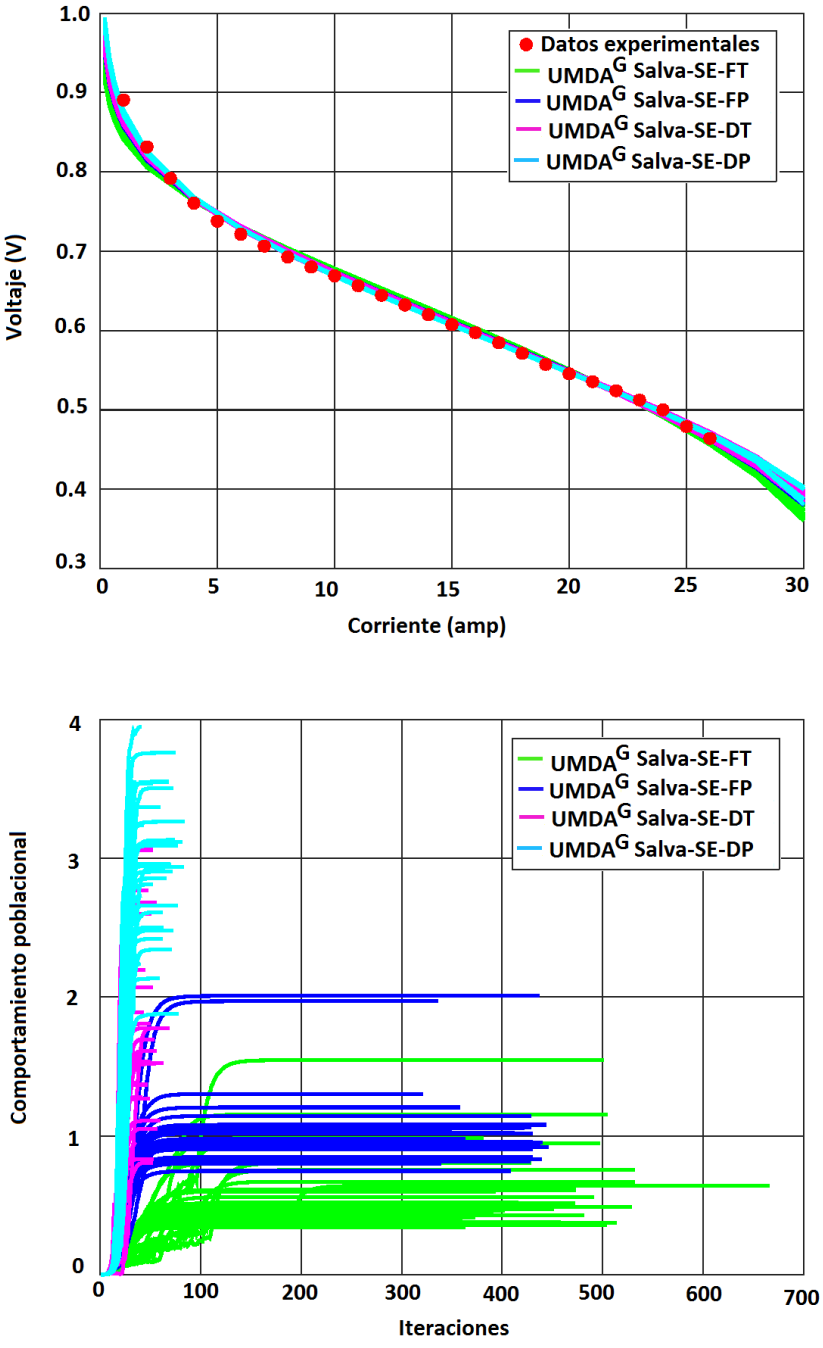


Figura 5.26: Curvas de polarización aproximadas (arriba), gráfica de convergencia (abajo), para una población de 600 individuos.

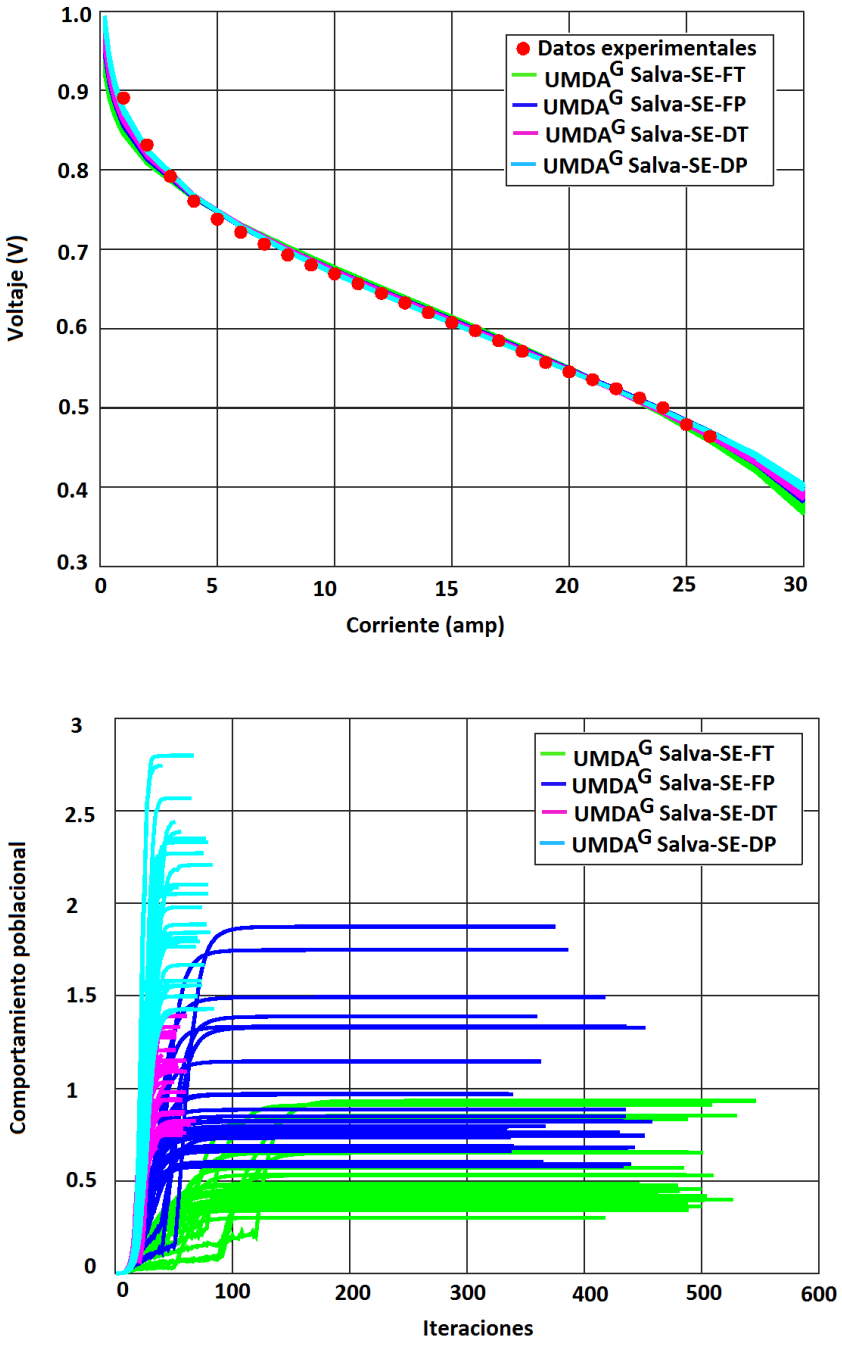


Figura 5.27: Curvas de polarización aproximadas (arriba), gráfica de convergencia (abajo), para una población de 800 individuos.

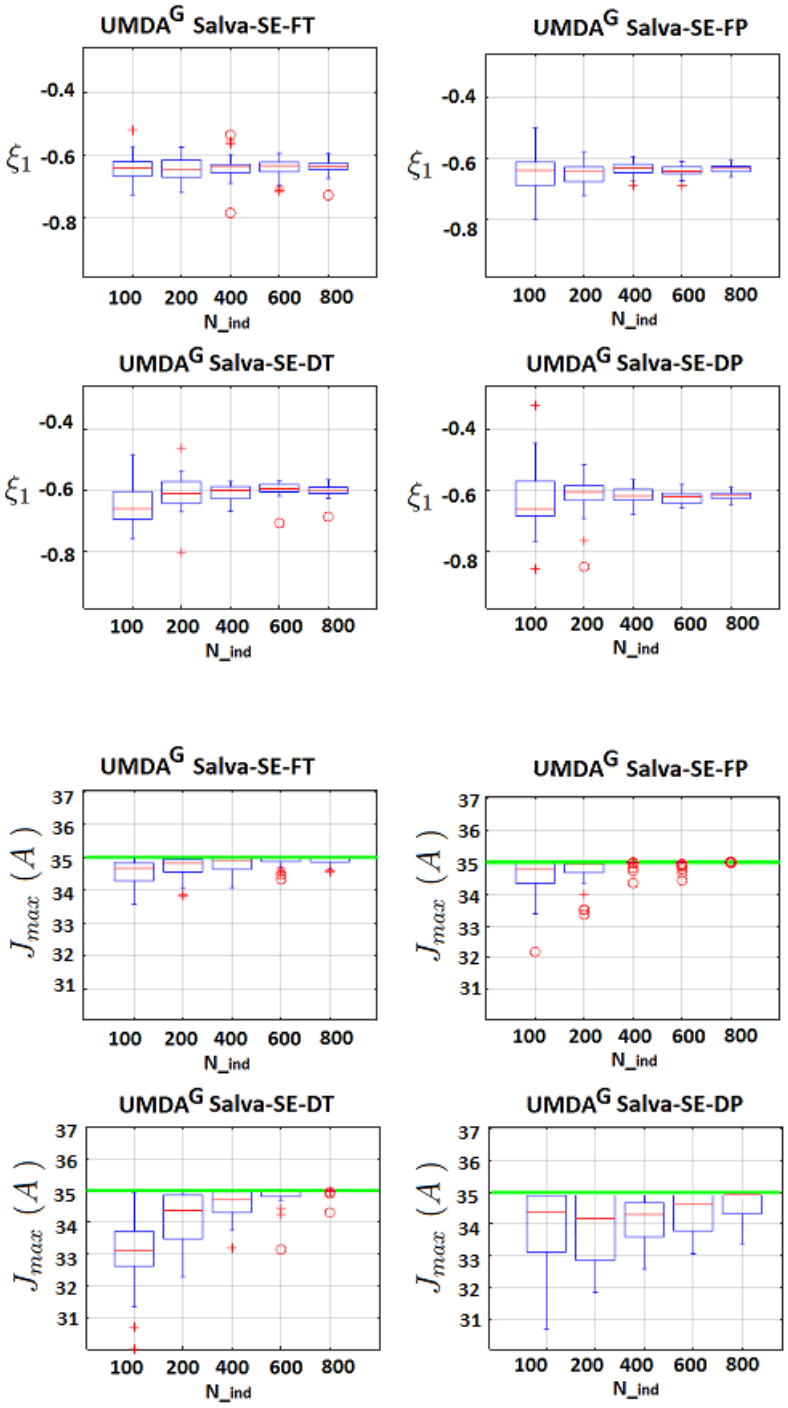


Figura 5.28: Estadísticas para los parámetros: ξ_1 (arriba), J_{max} (abajo).

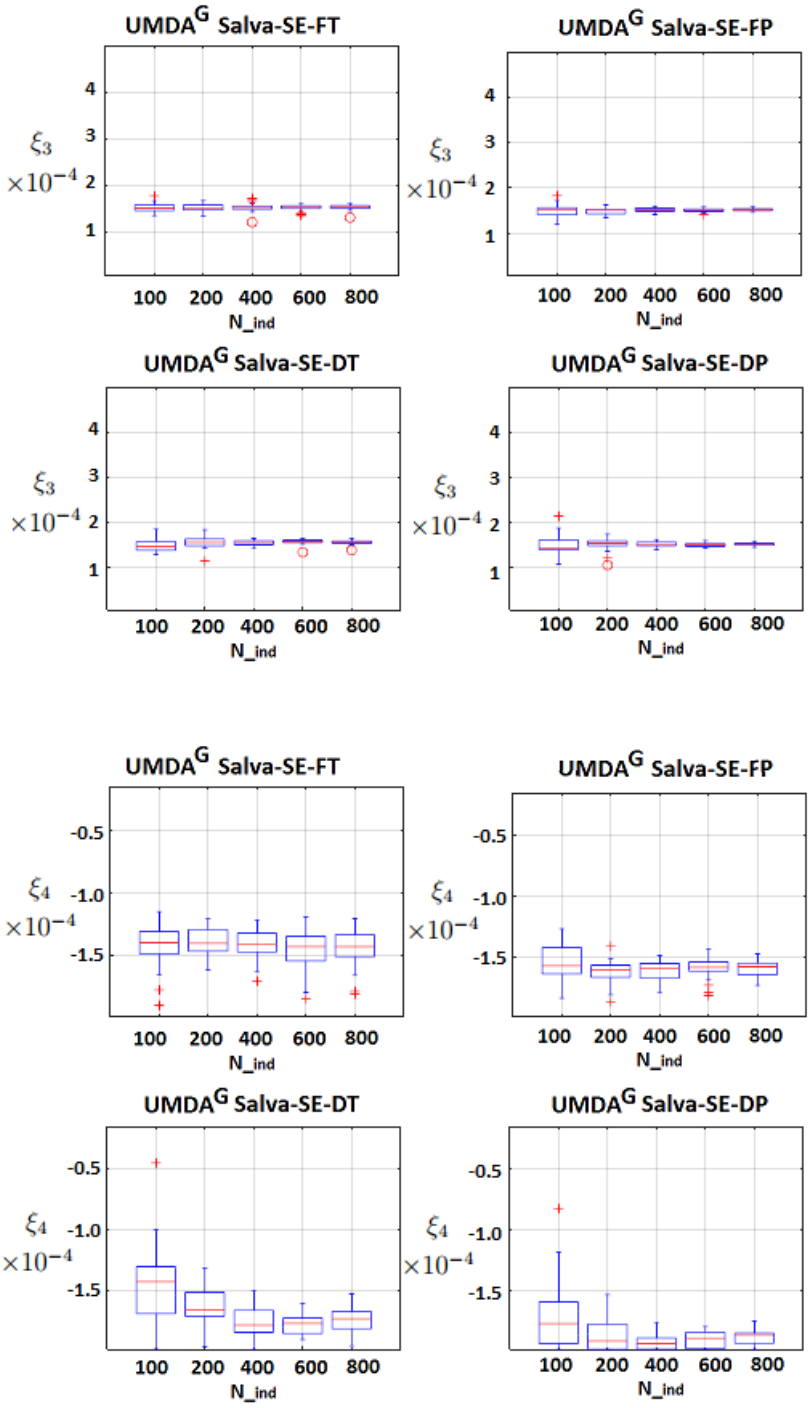


Figura 5.29: Estadísticas para los parámetros: ξ_3 (arriba), ξ_4 (abajo).

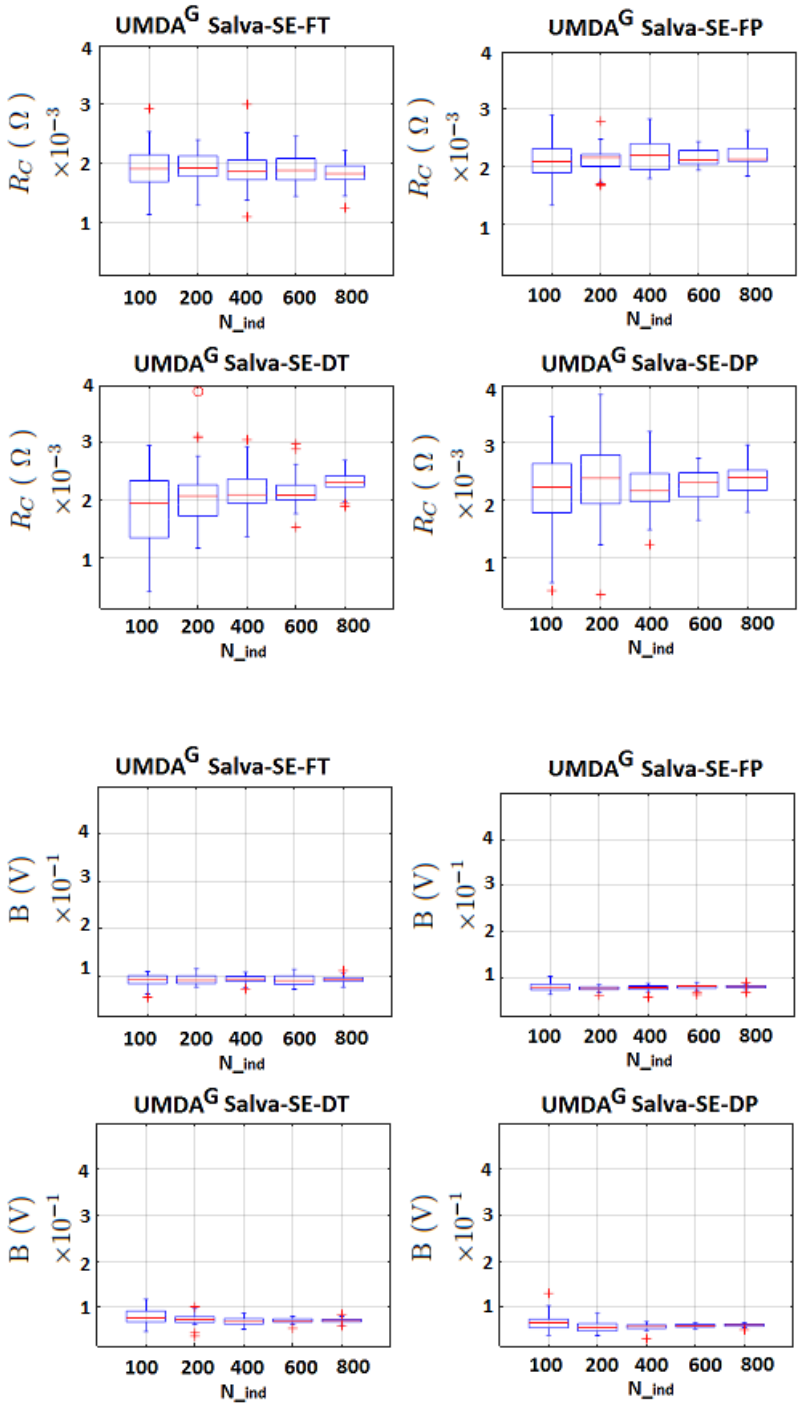


Figura 5.30: Estadísticas para los parámetros: R_C (arriba), B (abajo).

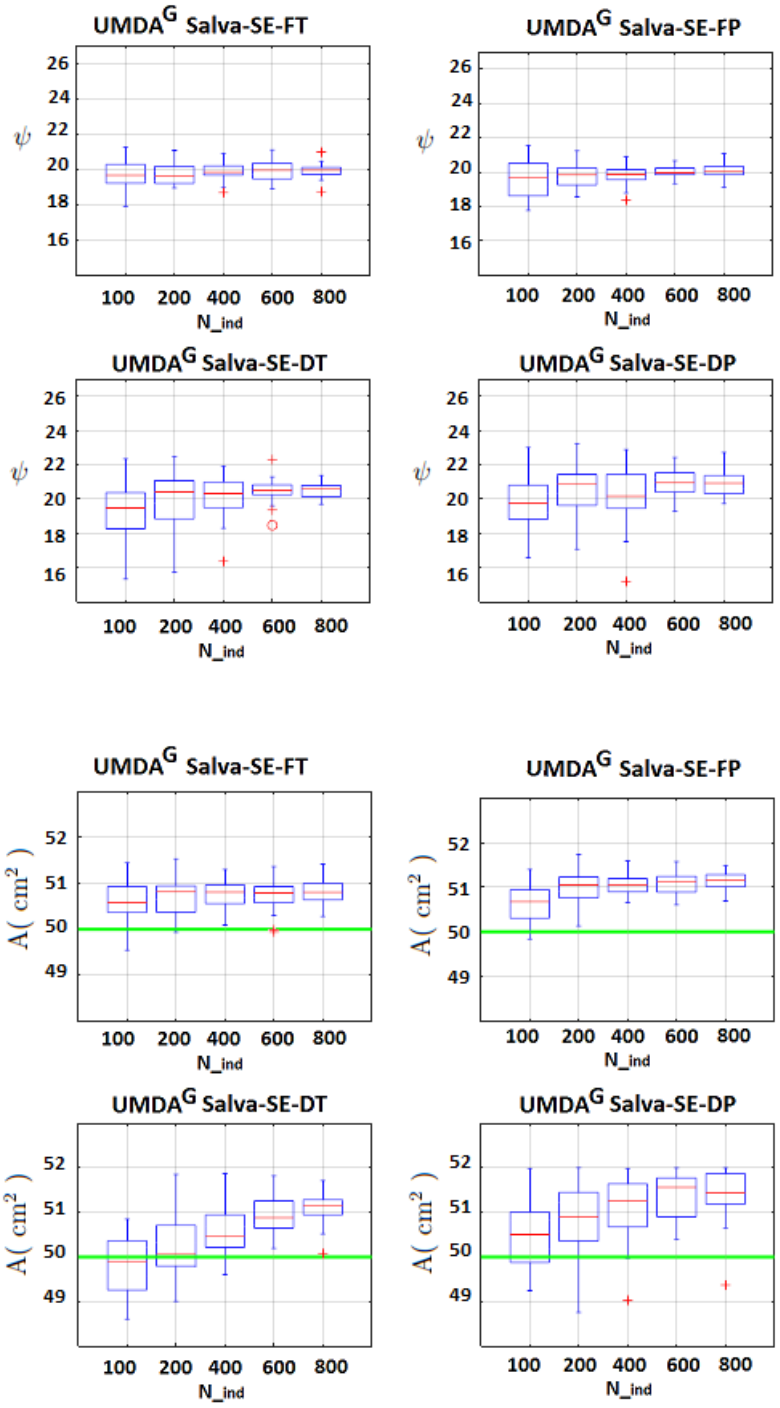


Figura 5.31: Estadísticas para los parámetros: ψ (arriba), A (abajo).

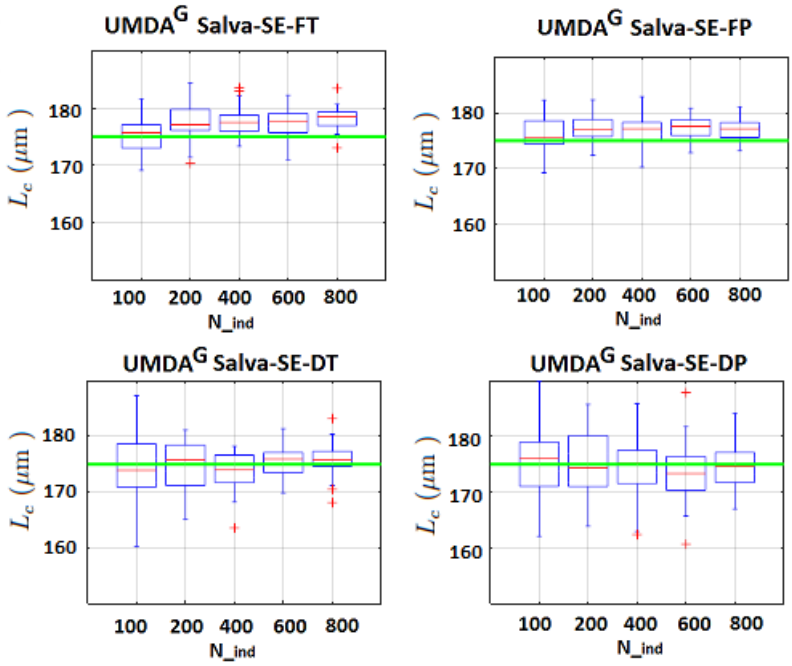


Figura 5.32: Estadísticas para los parámetros L_c.

Por construcción podemos intuir que las observaciones que caigan fuera de estos límites son posible outliers (valores, por algún motivo, extraños). También podría intuirse que estos puntos extremos provienen naturalmente de la distribución generadora del proceso [96]. Los valores adyacentes son los extremos (superior e inferior) que están entre los límites máximo y mínimo. En caso de que no existan potenciales outliers, serían el máximo y el mínimo, respectivamente. Con estos datos el gráfico de cajas se configura dibujando 3 líneas horizontales en cada uno de los tres cuartiles, y se completa la caja dibujando las dos líneas verticales paralelas que determinan la caja. Entonces se extiende una línea desde el primer cuartil al valor adyacente mínimo y se hace lo mismo para el tercer cuartil y el mayor valor adyacente. Los outliers son puntos que se encuentran a más de $1.5I_Q$ del cuartil más próximo y son marcados con '+'. Los outliers extremos, son datos muestrales que se encuentran a más de $3I_Q$ del cuartil más próximo y son marcados por 'o'.

De los resultados obtenidos se puede observar que de los 4 algoritmos el que

proporciona mejores resultados para los valores físicos reales es el el $UMDA^G - DP$.

N_{ind}	$UMDA^G - FT$	$UMDA^G - FP$	$UMDA^G - DT$	$UMDA^G - DP$
100	7.31433	5.92067	0.55633	0.91633
200	16.79267	13.61400	1.49567	2.24533
400	36.00200	30.59900	3.46767	4.75600
600	51.49933	48.42467	5.64700	7.63100
800	75.54600	65.13733	9.25633	10.89967

Tabla 5.44: Tiempos promedio en segundos de una ejecución para cada uno de los 4 $UMDA^G$ a diferentes tamaños de población.

En la tabla 5.44 se encuentra un comparativo de los tiempos promedio (en segundos) de ejecución de cada $UMDA^G$ utilizando diferentes tamaños de población, esta información se obtuvo de considerar los resultados de 30 repeticiones para cada tamaño de población por cada uno de los 4 diferentes $UMDA^G$ propuestos. Se observa que para los $UMDA^G$ con umbral fijo los tiempos de cálculo son mucho mayores a los tiempos de cálculo de los $UMDA^G$ con umbral variable, obteniendo entre estos un menor tiempo para el $UMDA^G - DT$, sin embargo, del análisis de los resultados se observa en las figuras de los parámetros que los mejores resultados se obtienen con el $UMDA^G - DP$, esto debido al tipo de ponderación con estimadores pesados, lo que lleva a una mejor selección y ponderación de las mejores aproximaciones entre la población de cada generación.

En las figuras 5.33 y 5.34, se pueden observar las curvas de polarización asociadas a la mediana de las soluciones obtenidas por medio de 30 repeticiones por cada población y por cada tipo de $UMDA^G$, en las cuales se observan que proporcionan resultados favorables para cada estimación de parámetros. En las tablas 5.45-5.53, se presenta el comparativo de la mejor, las peor y la mediana de las soluciones obtenidas por cada $UMDA^G$ medianas obtenidas. Finalmente, en la tabla 5.53 se presenta el comparativo del valor de la función objetivo alcanzado por cada ejecución, donde se observa que el $UMDA^G - DP$ provee resultados de función objetivo más satisfactorios entre los cuatro algoritmos.

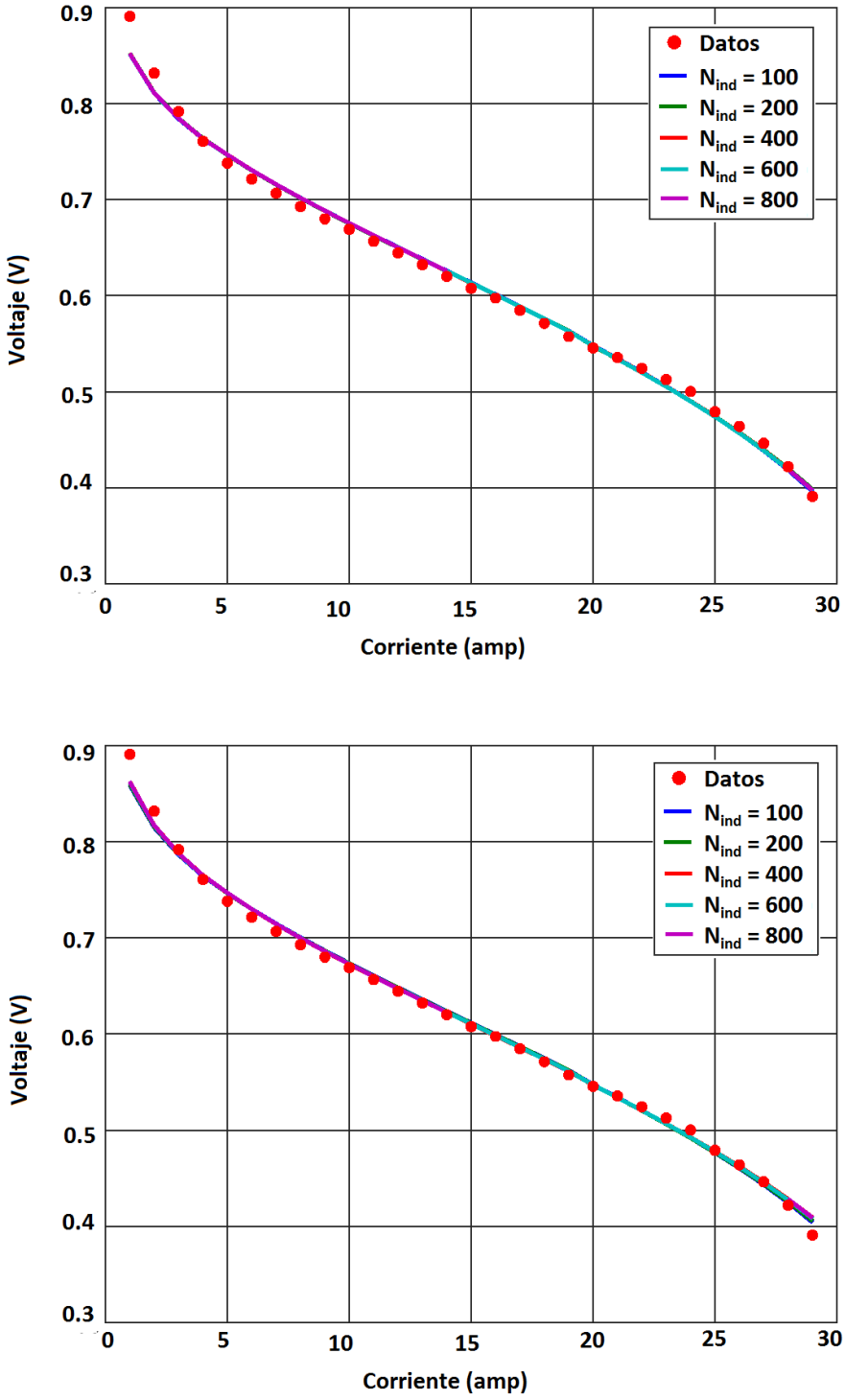


Figura 5.33: Curvas de polarización para la mediana: $UMDA^G - FT$ para las 5 poblaciones de prueba (arriba), $UMDA^G - FP$ para las 5 poblaciones de prueba (abajo).

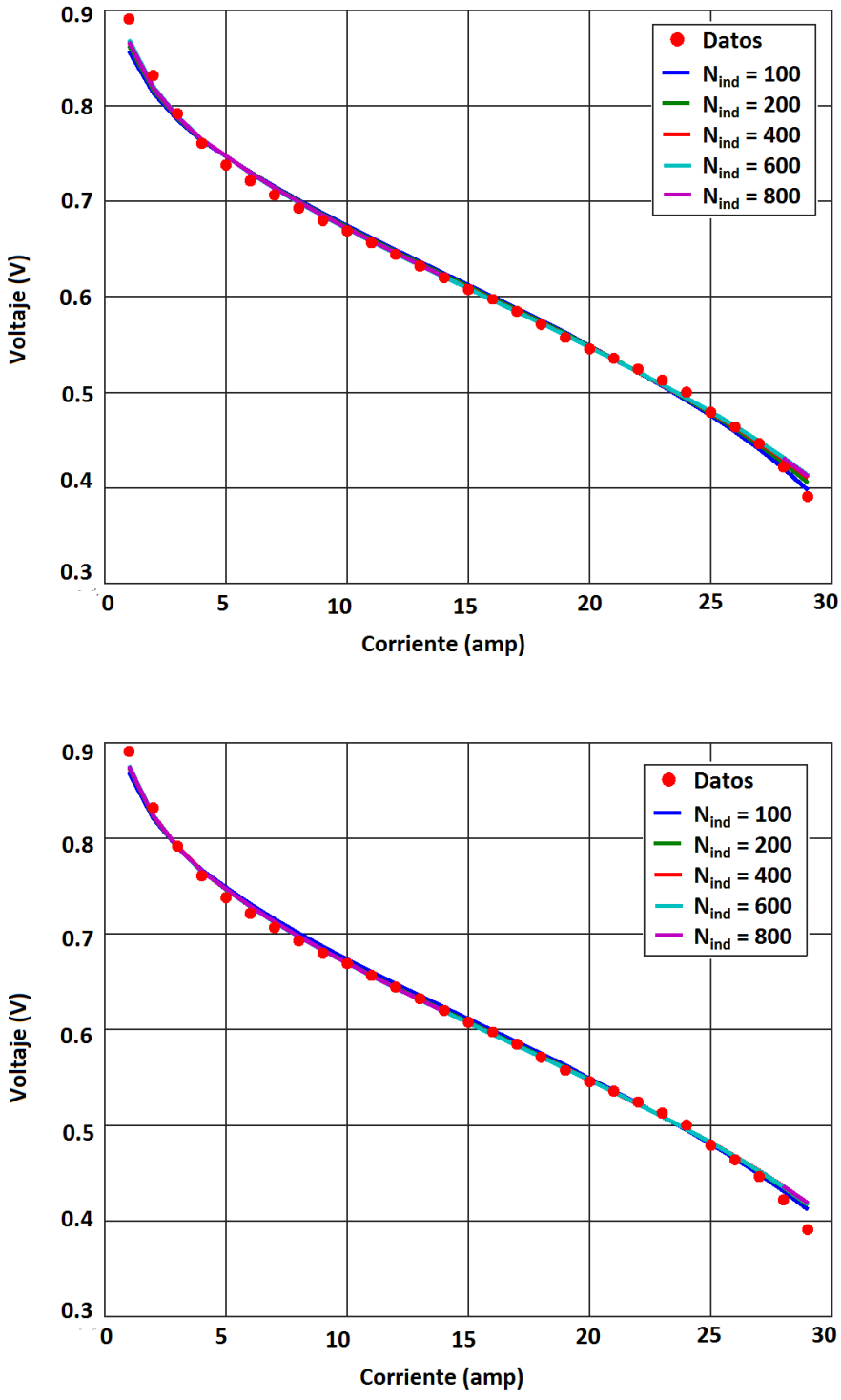


Figura 5.34: Curvas de polarización para la mediana: $UMDA^G - DT$ para las 5 poblaciones de prueba (arriba), $UMDA^G - DP$ para las 5 poblaciones de prueba (abajo).

Parámetros	población	Solución	$UMDA^G - FT$	$UMDA^G - FP$	$UMDA^G - DT$	$UMDA^G - DP$
ξ_1	100	Mejor	-0.652913	-0.690318	-0.694502	-0.618578
		Mediana	-0.643081	-0.640819	-0.662868	-0.663328
		Peor	-0.628595	-0.500968	-0.762276	-0.715680
	200	Mejor	-0.721093	-0.653532	-0.625566	-0.767700
		Mediana	-0.646756	-0.641850	-0.613366	-0.609601
		Peor	-0.634864	-0.700374	-0.538046	-0.853346
	400	Mejor	-0.536961	-0.673767	-0.605266	-0.645456
		Mediana	-0.639240	-0.633592	-0.603372	-0.620890
		Peor	-0.635724	-0.623565	-0.637921	-0.680736
	600	Mejor	-0.623553	-0.623428	-0.605678	-0.639086
		Mediana	-0.635550	-0.644198	-0.598456	-0.624015
		Peor	-0.645419	-0.657281	-0.569878	-0.639736
	800	Mejor	-0.729336	-0.629775	-0.628814	-0.630038
		Mediana	-0.636845	-0.634315	-0.604374	-0.619731
		Peor	-0.676184	-0.631521	-0.626111	-0.617174

Tabla 5.45: Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro ξ_1.

Parámetros	población	Solución	$UMDA^G - FT$	$UMDA^G - FP$	$UMDA^G - DT$	$UMDA^G - DP$
ξ_3 $\times 10^{-4}$	100	Mejor	1.4599	1.3882	1.3641	1.5199
		Mediana	1.5112	1.5232	1.4769	1.4469
		Peor	1.5781	1.8277	1.3528	1.4197
	200	Mejor	1.3445	1.458	1.5109	1.2173
		Mediana	1.5220	1.5075	1.5641	1.5422
		peor	1.5604	1.4017	1.7235	1.0614
	400	Mejor	1.7160	1.4234	1.5501	1.4658
		Mediana	1.5300	1.5201	1.5618	1.5211
		peor	1.5590	1.5532	1.5212	1.4037
	600	Mejor	1.5254	1.5241	1.5541	1.4814
		Mediana	1.5335	1.5050	1.5804	1.5106
		Peor	1.5376	1.4905	1.6528	1.4862
	800	Mejor	1.3113	1.5194	1.5017	1.4994
		Mediana	1.5366	1.5191	1.5703	1.5262
		Peor	1.4729	1.5387	1.5467	1.5350

Tabla 5.46: Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro ξ_3.

Parámetros	población	Solución	$UMDA^G - FT$	$UMDA^G - FP$	$UMDA^G - DT$	$UMDA^G - DP$
ξ_4 $\times 10^{-4}$	100	Mejor	-1.8935	-1.7866	-1.9784	-1.9800
		Mediana	-1.3943	-1.5659	-1.4243	-1.7685
		Peor	-1.1452	-1.2808	-0.4490	-0.8239
	200	Mejor	-1.6106	-1.8613	-1.9590	-1.9796
		Mediana	-1.3978	-1.5993	-1.6544	-1.9120
		peor	-1.2067	-1.4063	-1.5872	-1.5294
	400	Mejor	-1.6993	-1.7879	-1.9796	-1.9800
		Mediana	-1.4023	-1.5842	-1.7808	-1.9329
		peor	-1.2115	-1.5007	-1.4945	-1.7576
	600	Mejor	-1.8399	-1.8123	-1.8995	-1.9800
		Mediana	-1.4239	-1.5793	-1.7666	-1.8883
		Peor	-1.2028	-1.4272	-1.6016	-1.8259
	800	Mejor	-1.8031	-1.7089	-1.9529	-1.9800
		Mediana	-1.4244	-1.5759	-1.7289	-1.8600
		Peor	-1.2031	-1.4728	-1.5270	-1.8164

Tabla 5.47: Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro ξ_4.

Parámetros	población	Solución	$UMDA^G - FT$	$UMDA^G - FP$	$UMDA^G - DT$	$UMDA^G - DP$
J_{max} (Amp)	100	Mejor	33.9216	33.5548	33.5269	30.7005
		Mediana	34.6676	34.7706	33.1215	34.3773
		Peor	34.2604	34.1390	30.0205	34.9999
	200	Mejor	34.1024	34.6280	34.2354	34.7204
		Mediana	34.8214	34.9476	34.3676	34.1682
		Peor	33.8228	34.9999	32.6895	34.9999
	400	Mejor	34.2995	34.9999	34.9618	32.5854
		Mediana	34.9085	34.9999	34.7117	34.2994
		Peor	34.5902	34.9999	34.6635	34.4917
	600	Mejor	34.9167	34.4221	34.9555	33.4594
		Mediana	34.9875	34.9999	34.9911	34.6365
		Peor	35.0000	34.9999	34.9610	34.9999
	800	Mejor	34.9999	34.9999	34.3040	33.3941
		Mediana	34.9999	35.0000	34.9985	34.9351
		Peor	34.9999	34.9999	34.9955	34.9991

Tabla 5.48: Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro J_{max} (Amp).

Parámetros	población	Solución	$UMDA^G - FT$	$UMDA^G - FP$	$UMDA^G - DT$	$UMDA^G - DP$
R_C (Ω) $\times 10^{-3}$	100	Mejor	1.7246	2.0159	1.0372	2.8150
		Mediana	1.9110	2.0822	1.9399	2.2158
		Peor	1.8696	2.2399	2.2307	2.4880
	200	Mejor	1.5836	2.0862	1.3734	0.3403
		Mediana	1.9173	2.1587	2.0655	2.3777
		peor	1.7708	2.2591	1.1483	3.3742
	400	Mejor	1.9223	1.8513	1.5257	2.0811
		Mediana	1.8703	2.1963	2.0886	2.1564
		peor	1.6963	2.1320	2.9312	2.6821
	600	Mejor	1.7067	2.2816	2.0009	2.0270
		Mediana	1.8812	2.1109	2.0769	2.3117
		Peor	1.6216	2.0957	2.6215	2.6812
	800	Mejor	1.2475	2.3067	1.8848	2.1716
		Mediana	1.8268	2.1270	2.3071	2.3891
		Peor	1.8270	2.1091	2.2982	2.8143

Tabla 5.49: Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro R_C (Ω).

Parámetros	población	Solución	$UMDA^G - FT$	$UMDA^G - FP$	$UMDA^G - DT$	$UMDA^G - DP$
B (V) $\times 10^{-1}$	100	Mejor	0.6228	0.6312	0.6835	0.3991
		Mediana	0.9421	0.7887	0.7680	0.6617
		Peor	1.0962	0.9375	1.0618	1.0366
	200	Mejor	0.8134	0.6163	0.6851	0.8877
		Mediana	0.9188	0.7644	0.7367	0.5634
		peor	1.0452	0.8416	0.6363	0.5102
	400	Mejor	0.7899	0.7323	0.6920	0.5251
		Mediana	0.9450	0.7729	0.6928	0.5875
		peor	1.0884	0.8558	0.6892	0.3224
	600	Mejor	0.7233	0.6262	0.6852	0.6062
		Mediana	0.9131	0.8079	0.7110	0.5981
		Peor	1.1409	0.8967	0.7374	0.5724
	800	Mejor	0.8061	0.6798	0.6076	0.5893
		Mediana	0.9417	0.8006	0.7199	0.6195
		Peor	1.0604	0.8904	0.8010	0.5152

Tabla 5.50: Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro B(V).

Parámetros	población	Solución	$UMDA^G - FT$	$UMDA^G - FP$	$UMDA^G - DT$	$UMDA^G - DP$
ψ	100	Mejor	19.2700	20.6045	21.3675	23.0030
		Mediana	19.6654	19.7121	19.4566	19.7553
		Peor	19.7591	18.6791	18.0838	16.6652
	200	Mejor	20.1565	19.8853	18.9745	21.2825
		Mediana	19.6367	19.8475	20.3973	20.8573
		peor	20.4154	19.8613	17.8561	20.9024
	400	Mejor	20.1305	20.4212	19.4441	20.0052
		Mediana	19.8410	19.8684	20.3024	20.1743
		peor	20.4290	19.8782	20.1093	15.1970
	600	Mejor	19.7320	19.9403	20.8943	21.9744
		Mediana	19.9480	19.9543	20.4998	20.9490
		Peor	20.5494	19.8467	20.4847	20.4405
	800	Mejor	19.9013	19.8730	20.0193	22.4641
		Mediana	19.9503	20.0382	20.5779	20.9260
		Peor	19.7555	20.4062	20.0974	19.8340

Tabla 5.51: Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro ψ.

Parámetros	población	Solución	$UMDA^G - FT$	$UMDA^G - FP$	$UMDA^G - DT$	$UMDA^G - DP$
A(cm^2)	100	Mejor	51.3022	50.2674	49.2896	50.9956
		Mediana	50.5809	50.6761	49.9018	50.4946
		Peor	50.9149	50.2366	48.9137	50.0392
	200	Mejor	51.0686	51.1471	50.6476	50.1408
		Mediana	50.8167	51.0457	50.0590	50.9022
		peor	50.7142	51.0624	49.2233	49.5398
	400	Mejor	50.5383	50.7912	50.8843	50.9144
		Mediana	50.8095	51.0510	50.4758	51.2625
		peor	51.3012	50.8944	51.2698	50.1998
	600	Mejor	51.3664	50.8275	50.7212	51.7859
		Mediana	50.7845	51.1305	50.8815	51.5631
		Peor	50.6203	51.1367	50.7483	50.8314
	800	Mejor	51.4158	50.7820	50.7724	51.7405
		Mediana	50.8062	51.1622	51.1591	51.4373
		Peor	50.8202	50.6836	51.6966	51.6370

Tabla 5.52: Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro A(cm^2).

Parámetros	población	Solución	$UMDA^G - FT$	$UMDA^G - FP$	$UMDA^G - DT$	$UMDA^G - DP$
L_c (μm)	100	Mejor	176.2344	174.4398	182.1256	170.6584
		Mediana	175.6246	175.6134	173.9057	176.1086
		Peor	170.5994	175.4108	164.3580	170.6845
	200	Mejor	176.3381	176.7370	165.5678	166.4282
		Mediana	177.0193	177.0565	175.7574	174.3139
		peor	175.8492	179.6528	180.9365	170.8061
	400	Mejor	176.6910	173.5924	170.7428	162.3869
		Mediana	177.4734	177.1176	173.9691	175.2691
		peor	183.4995	176.6416	177.1646	179.7512
	600	Mejor	177.7064	172.8275	171.4616	168.9983
		Mediana	177.7171	177.5189	175.9253	173.3238
		Peor	178.2784	175.9328	177.1098	171.4232
	800	Mejor	173.0451	179.3956	174.6369	170.1412
		Mediana	178.4632	177.1108	175.7651	174.6261
		Peor	178.5030	175.9434	183.1760	184.1629

Tabla 5.53: Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro A(cm^2).

Parámetros	población	Solución	$UMDA^G - FT$	$UMDA^G - FP$	$UMDA^G - DT$	$UMDA^G - DP$
$f_{objetivo}$ $\times 10^{-3}$	100	Mejor	1.1283	1.0346	1.0159	0.7413
		Mediana	1.4538	1.3391	1.4966	1.2612
		Peor	2.3875	1.7816	1.9342	3.9225
	200	Mejor	1.1374	0.8992	0.8686	0.7263
		Mediana	1.4981	1.3398	1.1237	1.0315
		peor	1.9335	1.5962	1.8231	1.2523
	400	Mejor	0.9523	0.8834	0.8407	0.7349
		Mediana	1.3468	1.3795	1.1181	0.8608
		peor	1.6282	1.3761	1.2699	1.0167
	600	Mejor	1.1217	1.0338	0.8923	0.8074
		Mediana	1.4672	1.2768	1.1007	0.8933
		Peor	1.7947	1.4250	1.2536	1.0677
	800	Mejor	1.1814	1.0513	0.7643	0.7887
		Mediana	1.3912	1.2733	1.1422	0.9405
		Peor	1.5938	1.4918	1.3178	1.1113

Tabla 5.54: Comparativo del mejor, el peor y la mediana de las soluciones para el parámetro $f_{objetivo}$.

Capítulo 6

Conclusiones.

En este trabajo se presentan metodologías para la estimación de parámetros en tres modelos matemáticos 1D que describen la curva de polarización de una PEMFC (semi-empírico, macro-homogéneo y RCD). Cada modelo presenta parámetros que describen alguna característica física de la celda, por ejemplo, el modelo semi-empírico puede describir el área activa del catalizador en el cátodo, mientras el modelo macro-homogéneo, describe coeficientes estequiométricos de la celda.

La propuesta del modelo RCD ayudó a estimar parámetros del modelo macro-homogéneo, y mediante la metodología de integración propuesta se tiene una equivalencia de los tres modelos, por lo cual, se puede estimar parámetros del modelo semi-empírico en función de los parámetros del modelo RCD. Cada uno de los modelos puede ser usado de manera independiente según el tipo de estudio que se desee.

En esta tesis se describen detalladamente los modelos matemáticos y se presentan las metodologías de solución de cada una. Estas metodologías varían desde la solución de un sistema no lineal, hasta la solución de ecuaciones ordinarias de primer y segundo orden.

El análisis de los modelos y las simulaciones motivaron el uso de diversas herramientas numéricas para alcanzar soluciones numéricamente inestables, este fenómeno apareció en las soluciones cercanas a la región R3 de la curva de polarización (para el modelo macro-homogéneo y el modelo RCD), propiciando la investigación de métodos híbridos que estabilizan las técnicas numéricas.

Es importante notar que los modelos se encuentran en función de parámetros

físicos que son difíciles de medir, por lo cual, se utilizan métodos de estimación de parámetros, en esta tesis se propuso la formulación de mínimos cuadrados para los parámetros a estimar, resolviendo el problema de optimización proponiendo los UMDA^G.

Los modelos matemáticos fueron aplicados a datos experimentales de distintos autores, obteniendo resultados alentadores a los de la literatura al aproximar las curvas de polarización con las distintas técnicas numéricas y parámetros estimados por medio de los UMDA^G.

Parámetros equivalentes se encuentran directamente en los modelos macro-homogéneo y RCD, ya que se presenta una dualidad ente dichos modelos. La metodología de integración describe un modelo a partir de los otros dos, y viceversa. Pasar de un modelo a otro se vuelve relativamente sencillo (metodología que se propone en este trabajo y que no se había realizando en investigaciones previas).

Finalmente, se obtuvieron los siguientes resultados:

- Modelación de una curva de polarización por medio de los modelos matemáticos analizados en esta investigación para datos experimentales reportados en la literatura, basados en una formulación de problema inverso mediante la estimación de parámetros.

- Se realizó un estudio detallado para el uso de futuros trabajos de investigación en el área, indicando los posibles problemas en los que se puede llegar al utilizar estos modelos matemáticos, y se propusieron herramientas que conjuntamente pueden estabilizar las soluciones que en principio son numéricamente inestables.

- Se generó una metodología para la realización de simuladores para la estimación de parámetros de 3 distintos modelos matemáticos 1D para PEMFC, utilizando técnicas numéricas híbridas basadas en elemento finito, shooting method, $\theta-$método, mallado *Shishkin*, etc.

- Los UMDA^G resultaron una herramienta de optimización óptima al realizar la minimización de los errores de aproximación en la formulación en el sentido de mínimos para los parámetros a estimar.

Perspectivas

Este documento proporciona el estudio del comportamiento de modelos matemáticos asociados a curvas de polarización de PEMFC, aporta información para el desarrollo de nuevos trabajos de investigación más complejos, desarrollo e implementación de simuladores, diseño de óptimo de los procesos de producción, etc.

Entre los trabajos futuros destacan:

- Optimización de procesos energéticos en celdas analizando distintos conjuntos de parámetros, mediante técnicas híbridas de metodologías numéricas de optimización.
- Extender el estudio a modelos 1D en celdas de combustible de alcohol considerando las cubiertas en la capa catalítica por diversos subproductos.
- Estudiar otras técnicas optimización basadas en algoritmos de estimación de distribución.
- Analizar las correlaciones entre los parámetros de los modelos para estudiar la relación entre las variables y sus dependencias entre si.
- Realizar análisis de sensibilidad en los parámetros seleccionados.
- Metodologías para estimar parámetros en modelos 2D y 3D que describen curvas de polarización en estado estable o transitorio.
- Analizar el régimen del flujo de fluidos a dos fases (agua líquida-gases de reacción) en los modelos 2D y 3D.

Apéndice A

Parámetros base 1

Parámetros base	
$N_{cell} = 1$	$A_s = 112 \times 10^4$ (cm g^{-1})
R= 8.315 (JK^{-1} mol^{-1})	$\alpha_a = 0.5$
F = 96485 (C mol^{-1})	$\alpha_c = 1$
$P_{O_2} = 0.21$ (atm)	fracción de $Pt = 0.2$
$T = 308$ (K)	$E_{nerts} = 1.23$ (V)
$C_{O_2}^{ref} = 1.2 \times 10^{-6}$ (mol cm^{-3})	$\epsilon_{GDL} = 0.3$
$l_c = 1.18 \times 10^{-3}$ (cm)	$L_{g,c} = 0$
$l_{GDL} = 100.0 \times 10^{-2}$ (cm)	$\sigma_S = 7.27$ (S cm^{-1})
$D_{O_2,N} = 1.844 \times 10^{-6}$ (cm^2 s^{-1})	$\sigma_N = 0.17$ (S cm^{-1})
$D_{O_2,W} = 3.032 \times 10^{-5}$ (cm^2 s^{-1})	$\rho_C = 2.0$ (g cm^{-3})
$D_{O_2,GDL} = 2.396 \times 10^{-1}$ (cm^2 s^{-1})	$R_{ohm} = 0.47$ (V)
$i_0^{ref} = 10^{3.507-4001/T}$	

Parámetros que se estiman en la tesis	
$m_{Pt} = 0.332 \times 10^{-3}$ (g cm^{-2})	$\rho_{Pt} = 21.5$ (g cm^{-3})
$\epsilon_c = 0.33$	

Tabla A.1: Parámetros base para los modelos propuestos derivados del modelo de Song et al.; $O_2(0) = \frac{1}{K_{O_2}} \left(\frac{P_{O_2}}{RT} - \frac{I_\delta l_{GDL}}{nFD_{O_2,gdl}^{eff}} \right)$, con $D_{O_2,gdl}^{eff} = D_{O_2,GDL}\epsilon_{GDL}^{\frac{3}{2}}$ y $K_{O_2} = \frac{1}{RT} exp\left(-\frac{666}{T} + 14.1\right)$[94].

Apéndice B

Parámetros base 2

Parámetros base	
$N_{cell} = 1$	$A_s =$ ec. (2.53)
R= 8.315 (JK^{-1} mol^{-1})	$\alpha_a = 0.5$
F = 96485 (C mol^{-1})	$\alpha_c = 1$
$P = 5$ (atm)	fracción de $Pt =$ ec. (2.33)
$T = 353.15$ (K)	$E_{nerts} =$ ec. (2.7)
$C_{O_2}^{ref} = 1.2 \times 10^{-6}$ (mol cm^{-3})	$\epsilon_c =$ ec. (2.34)
$l_c = 10$ (μm)	$L_{g,c} = 0.1$
$l_{GDL} = -$	$L_{m,c} = 0.4$
$D_{O_2,N} =$ ec. (2.38)	$\sigma_N = 0.17$ (S cm^{-1})
$D_{O_2,W} = 9.19 \times 10^{-9}$ (m^2 s^{-1})	$\sigma_S = 7.27$ (S cm^{-1})
$x_{O_2} = 0.21$	$\rho_C = 1800$ (kg m^{-3})
$m_C = 4.5$ (mg cm^{-2})	$R_{ohm} = 0.225$ (V)
$i_0^{ref} =$ ec. (2.55)	

Parámetros que se estiman en la tesis	
$m_{Pt} = 0.5$ (mg cm^{-2})	$\rho_{Pt} = 21400$ (kg m^{-3})
$\epsilon_{GDL} = 0.4$	

Tabla B.1: Parámetros base para los modelos propuestos derivados del modelo de Dalasm et al. en [54].

Apéndice C

Parámetros base 3

Parámetros base	
$N_{cell} = 43$	$A_s =$ ec. (2.53)
R= 8.315 (JK^{-1} mol^{-1})	$\alpha_a = 1.0$
F = 96485 (C mol^{-1})	$\alpha_c = 1.0$
$P = 1$ (atm)	fracción de $Pt =$ ec. (2.33)
$T = 338.15$ (K)	$E_{nerts} =$ ec. (2.7)
$C_{O_2}^{ref} = 1.2 \times 10^{-6}$ (mol cm^{-3})	$\epsilon_c =$ ec. (2.34)
$l_c = 12$ (μm)	$L_{g,c} = 0.1$
$l_{GDL} = -$	$L_{m,c} = 0.1$
$D_{O_2,N} =$ ec. (2.38)	$\sigma_N = 0.17$ (S cm^{-1})
$D_{O_2,W} = 0.7 \times 10^{-8}$ (m^2 s^{-1})	$\sigma_S = 7.27$ (S cm^{-1})
$x_{O_2} = 0.21$	$\rho_C = 1800$ (kg m^{-3})
$m_C = 0.8$ (mg cm^{-2})	$R_{ohm} = 0.84225$ (V)
$i_0^{ref} =$ ec. (2.55)	

Parámetros que se estiman en la tesis	
$m_{Pt} = 0.35$ (mg cm^{-2})	$\rho_{Pt} = 21400$ (kg m^{-3})
$\epsilon_{GDL} = 0.4$	

Tabla C.1: Parámetros base para los modelos macro-homogéneo y RCD a los datos de Outerio et al. en [79].

Apéndice D

Parámetros base 4

Parámetros base	
$N_{cell} = 1$	$A_s =$ ec. (2.53)
R= 8.315 (JK^{-1} mol^{-1})	$\alpha_a = 1.0$
F = 96485 (C mol^{-1})	$\alpha_c = 1.0$
$P = 1.6$ (atm)	fracción de $Pt =$ ec. (2.33)
$T = 348.15$ (K)	$E_{nerts} =$ ec. (2.7)
$C_{O_2}^{ref} = 1.2 \times 10^{-6}$ (mol cm^{-3})	$\epsilon_c =$ ec. (2.34)
$l_c = 12$ (μm)	$L_{g,c} = 0.1$
$l_{GDL} = -$	$L_{m,c} = 0.01$
$D_{O_2,N} =$ ec. (2.38)	$\sigma_N = 0.17$ (S cm^{-1})
$D_{O_2,W} = 0.7 \times 10^{-8}$ (m^2 s^{-1})	$\sigma_S = 7.27$ (S cm^{-1})
$x_{O_2} = 1.0$	$\rho_C = 1800$ (kg m^{-3})
$\rho_{Pt} = 21400$ (kg m^{-3})	$R_{ohm} = 0.84225$ (V)
$i_0^{ref} = 5.88744 \times 10^{-5}$	

Parámetros que se estiman en la tesis	
$m_{Pt} = 0.6$ (mg cm^{-2})	$m_C = 0.925$ (mg cm^{-2})
$\epsilon_{GDL} = 0.4$	

Tabla D.1: Parámetros base para los modelos macro-homogéneo y RCD a los datos de Salva et al. en [88]

Bibliografía

[1] Aiyejina A., Sastry MS. (2011). PEMFC Flow Channel Geometry Optimization: A Review. ASME. J. Fuel Cell Sci. Technol. 9(1):011011-011011-24. doi:10.1115/1.4005393.

[2] Alavez J. (2007). Estimación de Parámetros en Ecuaciones diferenciales Ordinarias: Identificabilidad y aplicaciones a Medicina.

[3] Alavez J., López J., (2009). Curso: Estimación de Parámetros en EDO's y sus Aplicaciones a Medicina. II coloquio de Ecuaciones Diferenciales y sus aplicacines. Universidad Autónoma de Yucatán.

[4] Amphlett, J.C., Baumert, R.M., Mann, R.F., Peppley, B.A., Roberge, P.R., Harris, T.J., (1995). Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell. Journal of Electrochemical Society, 142 (1), 1-15.

[5] Annual Energy Outlook 2012, Early Release Overview, U.S. Energy Information Administration, OCDE/IEA, 2012.

[6] Askarzadeh, A., Rezazadeh, A., (2011a). A new artificial bee swarm algorithm for optimization of proton exchange membrane fuel cell model parameters. Journal of Zhejiang University SCIENCE C 12, 638-646.

[7] Askarzadeh, A., Rezazadeh, A., (2011b). A grouping-based global harmony search algorithm for modeling of proton exchange membrane fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy 36 (8), 5047-5053.

[8] Askarzadeh, A., Rezazadeh, A., (2011c). Artificial immune system-based parameter extraction of proton exchange membrane fuel cell. International Journal of Electrical Power and Energy Systems 33 (4), 933-938.

[9] Askarzadeh, A., Rezazadeh, A., (2011d). Optimization of PEMFC model parameters with a modified particle swarm optimization. International Journal of Energy Research 35 (14), 1258-1265.

[10] Askarzadeh, A., Rezazadeh, A., (2012a). An innovative global harmony search algorithm for parameter identification of a PEM fuel cell model. IEEE Transactions on Industrial Electronics 59 (9), 3473-3480.

[11] Askarzadeh, A., Rezazadeh, A., (2013). A new heuristic optimization algorithm for modeling of proton exchange membrane fuel cell: bird mating optimizer. International Journal of Energy Research 37 (10), 1196-1204.

[12] Bandyopadhyay S., Kargupta H., Wang G. (1998). Revisiting the gemga: Scalable evolutionary optimization through linkage learning. In Proceedings of the 1998 IEEE International Conference on Evolutionary Computation, 603-608. IEEE Press.

[13] Benchouia N., Hadjadj A. E., Derghal A., Khochemane L., Mahmah B., (2013). Modeling and validation of fuel cell PEMFC, Revue des Energies Renouvelables, 16(2), 365-377.

[14] Berger, C., (1968). Handbook of fuel cell technology. Prentice Hall, Engelwood Cliffs, NJ.

[15] Bernardi DM., Verbrugge MW., (1991). Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte. AIChE J., 37(8):1151-1163.

[16] Berning T., Djilali N., (2003). A 3D, Multiphase, Multicomponent Model of the Cathode and Anode of a PEM Fuel Cell J. Electrochem. Soc. 150 (12), A1598-A1598, doi: 10.1149/1.1621412.

[17] Berning, T., Djilali, N. Three-dimensional computational analysis of transport phenomenon in a PEM fuel cell - a parametric study. J. Power Sources, 2003, 124(2), 440-452.

[18] Berning, T., Lu, D. M., Djilali, N., (2002). Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell. J. Power Sources, 106(1-2), 284-294.

[19] Bosman P. A. N., Thierens D., (1999). Linkage information processing in distribution estimation algorithms. In W. Banzhaf,J. Daida, A. E. Eiben, M. H. Garzon, V. Honavar, M. Jakiela, and R. E. Smith, editors, Proceedings of the Genetic and Evolutionary Computation Conference GECCO-99, 1, 60-67. Morgan Kaufmann Publishers, 1999. San Francisco, LA.

[20] Büchi F. N., Inaba M., Schmidt T. J., (2009). Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability. Springer, ISBN: 978-0-387-85534-9.

[21] Cano-Castillo U., (1999). Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica, boletín iie.

[22] Capatina A., Ene H., Pasa G., Polisevschi D., Stavre R., (2009). Mathematical model for the PEM fuel cells using sulforetted hydrogen, Math. reports, 1, 1-10.

[23] Castange D. (2008). Mathematical modeling of PEM fuel cell cathodes: comparison of first-order and half-order reaction kinetics, Tesis de Maestría, Quee's University, JKingston, Ontario, Canadá.

[24] Chakraborty, U.K., Abbott, T.E., Das, S.K., (2012). PEM fuel cell modeling using differential evolution. Energy 40 (1), 387-399.

[25] Corrêa, J., Farret, F., Canha, L., Simoes, M., (2004). An electrochemical-based fuel-cell model suitable for electrical engineering automation approach. IEEE Transac- tions on Industrial Electronics 51 (5), 1103-1112.

[26] Corrêa, J., Farret, F., Popov, V., Simoes, M., (2005). Sensitivity analysis of the modeling parameters used in simulation of proton exchange membrane fuel cells. IEEE Transactions on Energy Conversion 20 (1), 211-218.

[27] Dai, C., Chen, W., Cheng, Z., Li, Q., Jiang, Z., Jia, J., (2011). Seeker optimization algorithm for global optimization: a case study on optimal modelling of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). International Journal of Electrical Power and Energy Systems, 33 (3), 369-376.

[28] Dannenberg, K., Ekdunge P., Lindbergh G., (2000). Mathematical model of the PEMFC. Journal of Applied Electrochemistry, 30, 1377-1387.

[29] De la Rue R. E., Tobias C. W., (1959). On the conductivity of dispersions. J. Electrochem. Soc., 106, 827-833.

[30] Djilali N., (2007). Computational modelling of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells: chalenges and opportunities, Energy, 32, 269-280.

[31] Drapcho C. M., Nhuan P. N., Walker T. H., (2008). Biofuels Engineering Process Technology. McGraw-Hill Companies, Inc. 2008.

[32] Du C. Y., Yin G. P., Cheng X. Q., Shi P.F., (2006). Parametric study of a novel cathode catalyst layer in proton exchange membrane fuel cells. J. Power Sources, 160, 224-231.

[33] Dutta S., Shimpalee S., Van Zee J. W. (2000). Three-dimensional numerical simulation of straight channel PEM fuel cells. J. Appl. Electrochem. 30 (2), 135-146.

[34] Engel R., Basulto A. Hidrógeno y celdas combustibles: Quemar combustibles para producir energía trae graves problemas, el hidrógeno brinda otra posibilidad. Centro de Investigación de Energía Schatz, Arcata, California, http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia16/HTML/articulo05.htm

[35] Escobedo E., Zamora L., (2006). Modelado dinámico de celdas de combustible. Cenidet. Tesis de maestría.

[36] E-Tek Gas diffusion electrodes and catalyst materials. Catalogue 1995.

[37] Flores E. (2016). Estado actual del hidrógeno aplicado a celdas de combustible. UNAM, Tesis.

[38] Flores P., Brau E., Monteverde J., Salazar N., Figueroa J., Cadena E., Lizárraga C. (2004). Experimentos con algoritmos genéticos para resolver un problema real de programación Maestros-Horarios-Cursos. Revista Iberoamericana de Sistemas, Cibernética e Informática. 1, 42-46.

[39] Fuller, T. F., Newman J. (1993). Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells. J. Electrochem. Soc., 140(5), 1218-1225.

[40] Goldberg D. (1989). Genetic Algorithms in Search Optimization and Machine Learning. Addison-Wesley Longman Inc.

[41] Goldberg D. E., Deb K., Kargupta H., Harik G. (1993). Rapid, accurate optimization of difficult problems using fast messy genetic algorithms. In S. Forrest, editor, Proceedings of the Fifth International Conference on Genetic Algorithms, 56-64. Morgan Kauffman.

[42] Goldberg D. E., Korb B., Deb K. (1989). Messy genetic algorithms: Motivation, analysis and first results. Complex Systems, 3(5):493-530.

[43] González-Huerta R. G., López-Chávez E., Velázquez-Morales B., (2009), Hidrógeno introducción a la energía limpia, primera edición, ISBN: 978-607-7798-02-6.

[44] Greeley J., Jaramillo T., Bonde J., Chorkendorff I. (2006), Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. Nature materials. 5, 909-913.

[45] Grefenstette, J. J. (1986). Optimization of control parameters for genetic algorithms. IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, 16(1):122-128.

[46] Gurau V., Liu H., Kakac S., (1998). Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells. AIChE Journal, 44, 2410-2422.

[47] Holland J. H. (1975). Adaptation in Natural and Artificial Systems. The University of Michigan Press, 1975.

[48] Hoogers G., Thompsett D., (2000). Catalysis in proton exchange membrane fuel cell technology. Cattech. 3(2), 106-124.

[49] International Energy Outlook 2011, U.S. Energy Information Administration, OCDE/IEA, 2011.

[50] Ison M., Sitt J., Trevisan M. (2005). Curso de Sistemas Complejos: Algoritmos Genéticos, Aplicación en Matlab. www.df.uba.ar/users/mison/genetico.tar.gz

[51] Kargupta H. (1996). The gene expression messy genetic algorithm. In Proceedings of the 1996 IEEE International Conference on Evolutionary Computation, 631-636. IEEE Press.

[52] Kargupta H., Goldberg D. E. (1997). Search, blackbox optimization, and sample complexity. In R. W. Belew and M. Vose, editors, Foundations of Genetic Algorithms 4. Morgan Kaufmann. San Mateo, CA.

[53] Kazim A. , Liu H.T., Forges P. (1999). Modelling of performance of PEM fuel cells with conventional and interdigitated flow fields. J. Appl. Electrochem. 29 (12), 1409-1416.

[54] Khajeh-Hosseini-Dalasm, N., Kermani, M.J.m, Moghaddam D. G., Stockie J.M. 2010. A parametric study of the cathode catalyst layer structural parameters on the performance of a PEM fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy, 35, 2417-2427.

[55] Kopteva N., O'Riordan E., (2010). Shishkin meshes in the numerical solution of singular perturbed diferential equations. International Journal of numerical analysis and modelling. 7(3), 393-415.

[56] Koch W., Holthausen M. C., (2001), A chemist's guide to density functional theory, segunda edición, Wiley-VCH Verlag GmbH.

[57] Kulikovsky A.A.,(2000). Two-dimensional numerical modelling of a direct methanol fuel cell. J. Appl. Electrochem. 30 (9), 1005-1014.

[58] Kulikovsky A.A., (2001). Numerical simulation of a new operational regime for a polymer electrolytefuel cell. Electrochem. Commun., 3(8), 2001,460-466.

[59] Larrañaga P., Lozano J. A., (2002). Estimation of distribution algorithms: A new tool for evolutionary computation. Kluwer Academic Pub.

[60] Li, Q., Chen, W., Wang, Y., Liu, S., Jia, J., 2011. Parameter identification for PEM fuel-cell mechanism model based on effective informed adaptive particle swarm optimization. IEEE Transactions on Industrial Electronics 58 (6), 2410-2419.

[61] Li L., Wei Z., Zhou Y., Xia M., Zhang J., Shao Z., Sun C., (2009). DFT study of difference caused by catalyst supports in Pt and Pd catalysis of oxyden reduction reaction. Science in China Series B: Chemistry. 52(5), 571-578.

[62] Lobo F. G., Deb K., Goldberg D. E., Harik G. R., Wang L. (1998). Compressed introns in a linkage learning genetic algorithm. In Genetic Programming 1998: Proceedings of the Third Annual Conference, 551-558. Morgan Kauffman, 1998.

[63] Logan B. (2007). Microbial Fuel Cells. Wiley J and Sons, Inc., Publications.

[64] Luna, G., Urriolagoitia, G., Hernández, L., Jiménez, E., Urriolagoitia, G. (2011), Celdas de combustible de hidrógeno: Energía limpia para el uso en el transporte público de México. 9th Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology. Medellín, Colombia. 2011

[65] Mann, R. F., Amphlett, J. C., Hooper, M. A.I., Jensen, H. M., Peppley, B. A., Roberge, P. R., 2000. Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell. Journal of Power Sources 86, 173-180.

[66] Maroto C., Alcazar J., Ruiz R., (2009). Investigación Operativa: Modelos y Técnicas de Optimización. Editorial Universidad Politecnica de Valencia. ISBN 13: 9788497052399.

[67] Marr C., Li X., (1999). Composition and performance modelling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell. J. Power Sources. 77(1), 17-27.

[68] Maxoulis C. N., Tsinoglou D. N., Koltsakis G. C., (2004). Modeling of automotive fuel cell operation in driving cycles. Energy conversion and management, 45, 559-573.

[69] Mazumder S., Vernon-Cole J., (2003). Rigorous 3-D Mathematical modeling of PEM fuel cells. II. Model predictions with liquid water transport, Journal of the electrochemical Society. 150(11), A1510-A1517.

[70] Baschuk J. J., Li X., (2004). A general formulation for a mathematical PEM fuel cell model. Journal of power sources. 142, 134-153.

[71] Meyer M., Melke J., Gerteisen D., (2011). Modelling and simulation of a direct ethanol fuel cell considering multistep electrochemical reactions, transport processes and mixed potencials. Electrochimica Acta, 56, 4299-4307.

[72] Mo, Z. J., Zhu, X. J., Wei, L. Y., Cao, G. Y., (2006). Parameter optimization for a PEMFC model with a hybrid genetic algorithm. International Journal of Energy Research. 30 (8), 585-597.

[73] Muhlenbein H., Paaβ G. (1996). From recombination of genes to the estimation of distributions I. Binary parameters. In Lecture Notes in Computer Science 1411: Parallel Problem Solving from Nature-PPSN IV, 178-187.

[74] Nadukandi P., Oñate E., Gracía-Espinisa J., (2012). Stabilized Finite Element Methods for Convection-Diffusion-Reaction, Helmholtz and Stokes Problems. Monograph CIMNE No.-130.

[75] Newman J., Thoma-Alyea K. E. (2004). Electrochemical systems. 3rd ed. New York: Wiley.

[76] Nguyen T.V., White R.E., (1993). A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. J. Electrochem. Soc. 140 (8), 2178-2176.

[77] Yi J. S., Nguyen T. V.,(1998). An along-the-channel model for proton exchange membrane fuel cells. J. Electrochem. Soc. 145 (4), 1149-1159.

[78] Ohenoja, M., Leiviskä, K., 2010. Validation of genetic algorithm results in a fuel cell model. International Journal of Hydrogen Energy 35 (22), 12618-12625.

[79] Outeiro, M., Chibante, R., Carvalho, A., de Almeida, A., 2008. A parameter optimized model of a proton exchange membrane fuel cell including temperature effects. Journal of Power Sources 185 (2), 952-960.

[80] Outerio, M., Chibante, R., Carvalho, A., de Almeida, A., 2009. A new parameter extraction method for accurate modeling of PEM fuel cells. International Journal of Energy Research 33 (11), 978-988.

[81] Parthasarathy A., Srinivasan S., Appleby A. J., (1992). Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/nafion interface-a microelectrode investigation. J Electrochem Soc. 139(9), 2530-2537.

[82] Peraza C., Díaz J. G., Arteaga-Bravo F. J., Villanueva C., Gonzalez-Longatt F., (2008). Modeling and simulation of PEM Cell with Bond Graph and 20sim. American control conference, 5104-5108.

[83] Perry R. H., Green D. W., (1997). Chemical engineers handbook. 7th ed. New York: McGraw-Hill.

[84] Pinninghoff A., Matthews E., Díaz H. (2004). Diseño de Redes Viales Urbanas Usando Algorimos Genéticos. Rev. Ing. Infor. Ed. 10.

[85] Ridge S. J., White R. E., Tsou Y., Beaver R. N., Eisman G.A., (1989). Oxygen reduction in a proton exchange membrane test cell. J. Electrochem Soc. 136, 1902-1909.

[86] Rozendal A.(2007). Hydrogen Production through Biocatalyzed Electrolysis. The Netherlands Research School for the Socio-Economic and Natural Sciences of the Environment, SENSE (Tesis Doctoral).

[87] Rowe A., Li X.,(2001). Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells. J. Power Sources. 102, 82-96.

[88] Salva J. A., Iranzo A., Rosa F., Tapia E., Lopez E., Isorna F., (2016). Optimization of a PEM fuel cell operating conditions: Obtaining the maximum performance polarization curve. International Journal of Hydrogen Energy. 41 (43), 19713-19723.

[89] Secanell M. (2007), Computational Modeling and Optimization of proton Exchange Membrane Fuel Cells. Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Victoria, (Tesis Doctoral).

[90] Secanell M., Karan K., Suleman A., Djilali N., (2007). Multi-variable optimization of PEMFC cathodes using an agglomerate model. Electrochim. Acta. 52, 6318-6337.

[91] Seyezhai R., Mathur B. L. (2011). Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cell. International journal of computer applications. 20, 1-6.

[92] Shah A. A., Kim G. S., Sui P. C., Harvey D., (2007). Transient non-isothermal model of a polymer electrolyte fuel cell. J Power Sources. 163, 793-806.

[93] Sivertsen B. R., Djilali N. (2005). CFD-based modelling of proton exchange membrane fuel cells. J. Power Sources, 141, 1, 65-78.

[94] Song D., Wang, Q., Liu, Z., Navessin, T., Eikerling M., Holdcroft S., (2004). Numerical optimization study of the catalyst layer of PEM fuel cell cathode. Journal of Power Sources. 126, 104-111.

[95] Springer T.E., Zawodzinski T.A., Gottesfeld S., (1991). Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. J. Electrochem. Soc. 138 (8), 2334-2342.

[96] Stahel A. (2017). Statistics with MATLAB/Octave. BFH-TI, Biel.

[97] Sun W., Peppley B. A., Karan K., (2005). An improved two-dimensional agglomerate cathode model to study the influence of catalyst layer structural parameters. Electrochimica Acta. 50, 3359-3374.

[98] Sundmacher K., Schultz T., Zhou S., Scott K., Ginkel M., Gilles E. D. (2001). Dynamics of the direct methanol fuel cell (DMFC): experiments and model-based analysis. Chemical Engineering Science. 56, 333-341.

[99] Ticianelli E. A., Derouin C. R., Redondo A., Srinivasan S., (1988). Methods of advance technology of proton exchange membrane fuel cells. J. electrochem. soc. 135(9), 2209-2214.

[100] Tiedemann W., Newman J., (1975). Maximum effective capacity in an ohmically limited porous electrode. J Electrochem Soc. 122(11), 1482-1485.

[101] Valdez S. I., Hernández A., Botello S., (2010). Efficient Estimation of Distribution Algorithms by Using the Empirical Selection Distribution, New Achievements in Evolutionary Computation, Peter Korosec (Ed.), ISBN: 978-953-307-053-7, InTech, Available from: http://www.intechopen.com/books/newachievements-in-evolutionary-computation/efficient-estimation-of-distribution-algorithms-by-using-theempirical-selection-distribution

[102] van Kemenade C. H. M. (1998). Building block filtering and mixing. In Proceedings of the 1998 International Conference on Evolutionary Computation. IEEE Press, 1998.

[103] Vigier F., Rousseau S., Coutanceau C., Leger J. M., Lamy C., (2006), Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. Topics in Catalysis, 40, 1-4.

[104] Viñes F., (2008). Estudio de la estructura y reactividad de superficies y nanopartículas de carburos de metales de transisción. Facultad de Química, Universidad de Barcelona, (Tesis Doctoral).

[105] Wang, Y., Cai, Z., Zhang, Q., (2011). Differential evolution with composite trial vector generation strategies and control parameters. IEEE Transactions on Evolutionary Computation. 15 (1), 55-66.

[106] Wang Z. H., Wang C. Y., (2003). Mathematical Modeling of Liquid-Feed Direct Methanol Fuel Cells. Journal of the electrochemical Society. 150(4), A508-A519.

[107] Wang Z.H., Wang C.Y., Chen K.S.(2001). Two-Phase Flow and Transport in the Air Cathode of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Journal of Power Sources. 94, 40-50.

[108] Wang G., Mukherjee P. P., Wang C.Y., (2007). Optimization of polymer electrolyte fuel cell cathode catalyst layers via direct numerical simulation modeling. Electrochim. Acta. 52, 6367-6377.

[109] West A.C., Fuller T.F., (1996). Influence of rib spacing in proton-exchange membrane electrode assemblies. Journal of applied electrochemistry. 26 (6), 557-565.

[110] Yang, S., Wang, N., (2012). A novel P systems based optimization algorithm for parameter estimation of proton exchange membrane fuel cell model. International Journal of Hydrogen Energy. 37 (10), 8465-8476.

[111] Yao, X., Liu, Y., Lin, G., (1999). Evolutionary programming made faster. IEEE Transactions on Evolutionary Computation. 3 (2), 82-102.

[112] Ye, M., Wang, X., Xu, Y., (2009). Parameter identification for proton exchange membrane fuel cell model using particle swarm optimization. International Journal of Hydrogen Energy. 34 (2), 981-989.

[113] You L, Liu H., (2001). A parametric study of the cathode catalyst layer of PEM fuel cells a pseudo-homogeneous model. Int J. Hydrogen Energy. 26, 991-999.

[114] Zhang Q., Muhlenbein H., (1999). On global convergence of FDA with proportionate selection. In Second Symposium on Artificial Intelligence. Adaptive Systems. CIMAF 99, pages 340-343, 1999. La Habana.

[115] Zhang, J., Sanderson, A.C., (2009). JADE: adaptive differential evolution with optional external archive. IEEE Transactions on Evolutionary Computation. 13 (5), 945-958.

[116] Zhang, L., Wang, N., (2013). An adaptive RNA genetic algorithm for modeling of proton exchange membrane fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy. 38 (1), 219-228.

[117] Zhigljavsky A. A. (1991). Theory of Global Random Search. Kluwer Academic Publishers.