

**APLICACIÓN DE UN ALGORITMO BASADO
EN UN “MODELO DE MEDICIÓN” PARA LA
DETECCIÓN DE ERRORES EN LAS MEDIDAS
EXPERIMENTALES DE IMPEDANCIA**

Tesis que presenta el
Q. RENÉ ANTAÑO LÓPEZ
para la obtención del grado de
Maestro en Química
Enero de 1997

ASESORES:

**DRA. LAURA GALICIA LUIS
DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ**

SINODALES EXTERNOS:

**DR. MÁXIMO PECH CANUL
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

El presente trabajo se desarrolló durante el período de beca-crédito otorgada por CONACYT a René Antaño para la realización de estudios de Maestría.

Quiero expresar mis más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que de una u otra manera me han brindado su generoso y desinteresado apoyo, a ellos debo la conclusión de este trabajo. Agradezco a mi familia, a mis compañeros del área de electroquímica, pero muy en especial a Laurita y Nacho, quienes siempre me han tendido la mano en el momento que lo he necesitado y me han visto, más que como un alumno, como un amigo. Reitero mi compromiso de seguir su ejemplo y les aseguro que no defraudaré la confianza que en mí depositaron.

A ti Nacho, a ti Laurita, a ustedes dedico esta tesis.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	
INTRODUCCIÓN.....	3
CAPÍTULO 2	
GENERALIDADES	
2.1. Conceptos Básicos de Espectroscopía de Impedancia.....	7
2.2. Representaciones Gráficas de las Medidas de Impedancia	8
2.2.1 Diagrama de Nyquist.....	9
2.2.2 Diagrama de Bode	12
2.2.3 “Elementos” Especiales	15
2.2.3.1 Impedancia de Warburg	15
2.2.3.2 Elementos de fase constante.....	16
2.2.4 Diferentes Arreglos de Resistores y Capacitores	17
2.2.4.1 Circuito RC en serie.....	17
2.2.4.2 Circuito RC en paralelo.....	19
2.2.4.3 Circuito R(RC)	22
2.2.4.4 Cadena de Circuitos (RC).....	24
2.2.5. Gráfico de la Pendiente del Módulo.....	27
2.2.6 Comentarios Finales Acerca de los Diagramas de Impedancia.....	28
2.3 Evaluación por CNLS de los Parámetros de un Circuito Equivalente	29
CAPITULO 3	
DETECCIÓN DE ERRORES EN LAS MEDIDAS EXPERIMENTALES DE IMPEDANCIA	
3.1 Fuentes de Error en las Medidas de Impedancia.....	33
3.2 Uso de las Transformadas de Kramers-Kronig en la Detección de Errores... 34	
3.2.1. Expresiones Matemáticas de las Transformadas de Kramers-Kronig . 34	
3.2.2 Condiciones Básicas para el Cumplimiento de las Transformadas de Kramers-Kronig.....	35
3.2.3 Fundamento del Proceso de Prueba de Confiabilidad de las Mediciones	36
3.3 Diferentes Métodos de Evaluación de las Transformadas de Kramers-Kronig	36
3.3.1 Integración Directa.....	36
3.3.2 El Uso de Circuitos Equivalentes	
3.3.2.1 Circuitos Equivalentes Especificos para cada Sistema.....	37
3.3.2.2 Modelos De Medición	37
3.4. Implementación de un Modelo de Medición Propuesto por Boukamp	39
3.4.1 Fundamentos	39
3.4.2 Cálculo de las Componentes Transformadas y los Errores Residuales.....	41
3.4.3 Descripción del Programa.....	43

CAPÍTULO 4

EVALUACIÓN DEL ALGORITMO DE MODELOS DE MEDICIÓN DE BOUKAMP

4.1 Prueba de la Implementación del Programa	47
4.1.1 Modificación del Programa en el Cálculo de los Residuales Imaginarios	49
4.2 Prueba del programa con sistemas que involucran impedancias faradaicas	51
4.2.1 Aplicación del programa de validación a valores de impedancia simulados.....	52
4.2.1.1 Circuito R(RC) sin adicionar errores aleatorios.....	53
4.2.1.2 Circuito R(RC) alterado con errores aleatorios	56
4.2.1.3 Circuito R(RC) alterado con errores sistemáticos	60
4.2.1.4 Comentarios finales sobre la prueba del programa con datos simulados	62
4.2.2 Aplicación del programa a medidas experimentales de impedancia de circuitos eléctricos.....	62
4.2.2.1 Circuito $(R_1C_1)(R_2C_2)$	63
4.2.2.2 Circuito $R_0(R_1C_1)(R_2C_2)(R_3C_3)$	66
4.2.2.3 Circuito $R_0(R_1C_1)$	68
4.2.3 Aplicación del programa a medidas experimentales de impedancia para un sistema electroquímico con transferencia de carga.....	70
4.2.3.1 Identificación de errores sistemáticos.....	71
4.2.3.2 Identificación de errores aleatorios.....	73
4.2.3.3 Comentarios finales sobre la prueba de confiabilidad de las mediciones en sistemas faradaicos.....	73

CAPÍTULO 5

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE MEDICIONES DE IMPEDANCIA EN SISTEMAS NO FARADAICOS: ELECTROLITOS POLIMÉRICOS

5.1 Generalidades Sobre Electrolitos Poliméricos	77
5.2 Circuito Equivalente de un Electrolito Polimérico.....	79
5.3 Diseño de celda.....	82
5.4 Descripción del Arreglo Experimental para la Medición de Impedancia con la Celda Diseñada.....	83
5.5 Caracterización por Impedancia de la Celda Diseñada	84
5.6 Preparación del Electrolito Polimérico	86
5.6.1 Efecto del método de preparación de película en los valores de impedancia	86
5.7 Espectros Experimentales del Electrolito PEO/LiCLO ₄ en la Celda Construída.....	89
5.8 Verificación de la confiabilidad de las mediciones de impedancia en electrolitos poliméricos.....	91
5.8.1 Prueba del procedimiento de validación en datos simulados	92

5.9 Detección de errores sistemáticos en medidas de impedancia del sistema PEO/LiClO ₄	95
5.10 Ajuste de la impedancia del sistema PEO/LiClO ₄ a un circuito equivalente.....	96
5.10.1 Estimación de la Conductividad del Sistema PEO/LiClO ₄	96
5.11 Efecto de la Temperatura en la Impedancia del Sistema PEO/LiClO ₄	97
5.11.1 Prueba de la linealidad del sistema PEO/LiClO ₄	98
5.11.2 Conductancia del sistema PEO/LiClO ₄ en función de la temperatura.....	100
5.12 Comentarios finales sobre la medición, validación y análisis de datos de impedancia en sistemas electroquímico no faradaicos.....	104
CONCLUSIONES GENERALES.....	107
APÉNDICE 1.....	109
APÉNDICE 2.....	113
BIBLIOGRAFÍA.....	117

CAPÍTULO 1

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La espectroscopía de impedancia ha llegado a ser una técnica muy importante en el estudio de sistemas electroquímicos. Gran parte de su valor se debe a que por su naturaleza puede manejar un intervalo muy amplio de tiempos ventana, lo que permite el estudio de fenómenos que ocurren a muy diferente escala de tiempo.

A diferencia de otras técnicas electroquímicas, la espectroscopía de impedancia es adecuada para estudiar tanto sistemas faradaicos como no faradaicos. Además permite estudiar sistemas muy resistivos o con problemas de difusión, lo que es inaccesible para otras técnicas.

Estas cualidades han hecho deseable y necesaria la implementación de la técnica de espectroscopía de impedancia en el área de electroquímica de la U.A.M. Iztapalapa. Para ello se ha iniciado la exploración y ensayo de los principios de la técnica a fin de implementar la infraestructura necesaria para la realización de estudios de impedancia más elaborados.

Los avances en instrumentación electrónica han permitido que la obtención experimental de espectros de impedancia sea relativamente sencilla, por lo que la dificultad de esta técnica radica principalmente en la interpretación adecuada de los resultados para la obtención de información útil de los sistemas en estudio.

Usualmente la interpretación se hace en base a un modelo que describe el comportamiento de impedancia y que permite obtener estimados de parámetros electroquímicos de interés. Sin embargo, no es común que las mediciones de impedancia se analicen para comprobar su confiabilidad antes de aplicar dichos modelos.

En este aspecto, se ha encontrado que uno de los problemas básicos que se presentan en la aplicación de la espectroscopía de impedancia proviene de que la señal con que se perturba al sistema objeto de estudio es sinusoidal, y desafortunadamente gran parte del ruido electromagnético que pueden influenciar la medición es también periódico y no perceptible de manera directa. Es por esto que la

identificación y evaluación del ruido incluido en una medición es esencial para llegar a conclusiones correctas. Por otra parte, la seguridad de estudiar un sistema en estado estacionario es también primordial para que la información extraída de las medidas de impedancia sea confiable.

Principalmente por estas causas es necesario, al implementar la técnica de impedancia, contar con una forma de evaluar el tipo y magnitud del error involucrado en las mediciones. Tal evaluación debe realizarse como una etapa previa a la estimación de parámetros electroquímicos.

En base a lo anterior el objetivo principal de esta tesis es el presentar la implementación de algoritmos que permitan discriminar el tipo de error involucrado en un experimento de impedancia y estudiar sus alcances probando los algoritmos para diferentes sistemas de estudio. Esto se plantea como una parte medular dentro del proceso de implementación de la técnica de impedancia.

Por ser éste uno de los primeros trabajos encaminados a la aplicación rigurosa de la espectroscopía de impedancia en el área de electroquímica de la U.A.M. Iztapalapa, se exploran aquí algunos aspectos que no se encuentran discutidos detalladamente en la bibliografía referente a esta técnica, pero que son importantes para quien se inicia en su estudio.

En estos términos, se presenta inicialmente una revisión somera de los conceptos básicos de impedancia, junto con una discusión extensa del manejo e interpretación de los diagramas de impedancia. Por otro lado se revisan y discuten los métodos usados para probar la confiabilidad de las medidas de impedancia.

Aunado a esto, se evalúan las posibilidades de aplicación de un algoritmo particular en la detección de errores sistemáticos y aleatorios y en la estimación de la magnitud del error experimental. Esta evaluación se realiza sobre ejemplos de sistemas faradaicos y no faradaicos, aprovechando el estudio de sistemas no faradaicos para explorar el campo de los electrolitos poliméricos, sistemas de gran importancia tecnológica en los que se ha empleado extensamente la espectroscopía de impedancia.

CAPÍTULO 2

CAPÍTULO 2

GENERALIDADES

2.1. Conceptos Básicos de Espectroscopía de Impedancia

Ubicada dentro de la gran variedad de técnicas electroquímicas conocidas, se encuentra la espectroscopía de impedancia, de relativa reciente aplicación en sistemas electroquímicos.

Dada la gran cantidad de información que esta técnica nos puede proporcionar, el interés en su utilización ha venido incrementándose en los últimos años. Sin embargo, aún no ha tenido suficiente difusión para su uso generalizado, debido en parte a cierta dificultad que representa la asimilación de sus principios. A pesar de esto, su aplicación en diversos campos, como en el estudio de procesos de corrosión, es en la actualidad casi indispensable [1, 2].

En términos generales, la espectroscopía de impedancia es una técnica no estacionaria que consiste en aplicar al sistema en estudio una perturbación eléctrica de forma sinusoidal (voltaje o corriente conocidos) de pequeña amplitud, a distintas frecuencias. La respuesta, también sinusoidal, (corriente o voltaje) se compara con la perturbación para deducir la impedancia a cada frecuencia [3].

Vista como una cantidad vectorial, esta relación perturbación-respuesta queda entonces determinada por dos parámetros: La razón de amplitudes de las señales de perturbación y de respuesta, que define a la magnitud de la impedancia, y la diferencia de fase entre las mismas, que fija la dirección o ángulo de fase del vector de impedancia.

Así por ejemplo, si aplicamos al sistema un voltaje sinusoidal $E = E_0 \sin \omega t$, (donde E_0 es la amplitud, $\omega = 2\pi\nu$ es la frecuencia angular, ν la frecuencia y t el tiempo), obtendremos como respuesta una corriente sinusoidal $I = I_0 \sin (\omega t + \theta)$, siendo I_0 su amplitud y θ la diferencia de fase con respecto a E . La magnitud de la impedancia se expresa entonces como $|Z| = E_0 / I_0$ y su ángulo de fase es θ . Esto se ilustra esquemáticamente en la fig. 2.1.

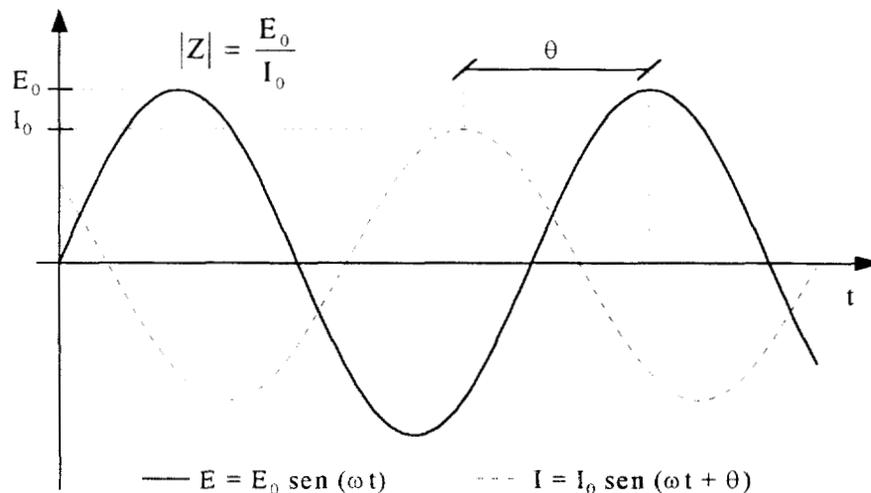


Figura 2.1.- Representación de las señales de perturbación y respuesta en función del tiempo en un experimento de impedancia.

Actualmente existen dos aproximaciones al estudio de sistemas electroquímicos mediante la técnica de impedancia: En una se analiza la respuesta de impedancia a través de modelos basados en ecuaciones cinéticas y termodinámicas adecuadas al proceso estudiado y en la otra se emplean circuitos eléctricos equivalentes más o menos empíricos como modelos de ajuste de los medidas de impedancia. En este trabajo se adopta la última alternativa, ya que se considera que es en primera instancia más fácilmente asimilable.

2.2. Representaciones Gráficas de las Medidas de Impedancia

Una forma de obtener rápidamente información de las medidas de impedancia, así como de presentar una idea general del comportamiento del sistema en estudio, se hace con las representaciones gráficas de estas medidas, es decir, los espectros de impedancia.

Existen varias representaciones de cantidades relacionadas con la impedancia en un intervalo de frecuencias, y su uso se determina de acuerdo a la información que se necesita obtener del espectro y el campo de aplicación en que se utilice[4]. Para los sistemas electroquímicos han sido empleados principalmente dos de estas

representaciones: El diagrama de Nyquist y El diagrama de Bode. Menos frecuente, pero también utilizada es la representación de los datos en el plano complejo de la admitancia.

Los diagramas mencionados aprovechan la característica de considerar a la impedancia como un vector, por lo que puede manejarse como un número complejo (ec. 2.1) con componente real e imaginaria, o ser descrito con un módulo y un ángulo de fase.

$$\bar{Z} = Z' + iZ'' = |Z|(\cos \theta + i \operatorname{sen} \theta) \quad (2.1)$$

2.2.1 Diagrama de Nyquist

Consiste en la presentación de los datos de impedancia en un plano complejo, con su componente real (Z') a lo largo del eje X y su componente imaginaria (Z'') sobre el eje Y.

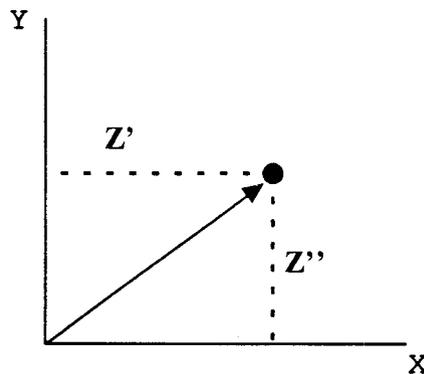


Figura 2.2.- Representación vectorial de la impedancia

La utilidad de esta representación estriba en que nos presenta un panorama global del comportamiento del sistema, con lo que podemos visualizar rápidamente en qué tipo de arreglo se encuentran los elementos eléctricos que se pueden asociar a dicho comportamiento, y cuáles de estos elementos predominan en una región dada del espectro. También se pueden estimar directamente, aunque de manera aproximada, las magnitudes de los elementos resistivos.

A continuación se muestran los diagramas de Nyquist característicos para un comportamiento resistivo, capacitivo e inductivo (que son los principales elementos eléctricos asociados a un sistema electroquímico), junto con la expresión de impedancia correspondiente.

Resistor.- En el caso de un resistor, la expresión de impedancia no depende de la frecuencia, por lo que sólo se observa un punto en el diagrama de Nyquist, con su componente real igual al valor del resistor y su componente imaginaria igual a cero.

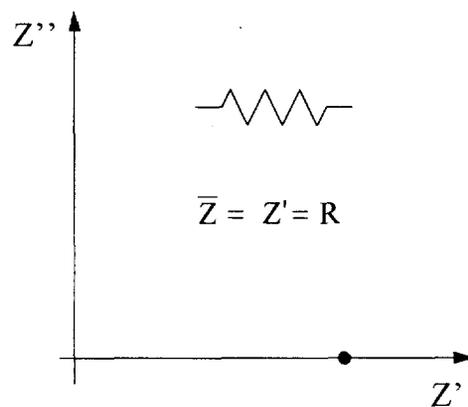


Figura 2.3.- Diagrama de Nyquist para un resistor ideal

Capacitor.- Para un capacitor, el diagrama de Nyquist es una recta paralela al eje de la componente imaginaria (Z'') y con su componente real (Z') igual a cero. Las Z'' para un capacitor son valores negativos. Sin embargo, debido a que en electroquímica gran parte de los sistemas presentan comportamientos capacitivos, es de uso común tomar dichos valores sobre el sentido positivo del eje imaginario, a efecto de obtener la representación en el primer cuadrante del plano cartesiano. En este trabajo se adopta esta convención.

Cabe resaltar de la fig. 2.4 que Z'' tiende a $-\infty$ cuando la frecuencia (ν) tiende a cero y que Z'' tiende a cero cuando ν tiende a infinito.

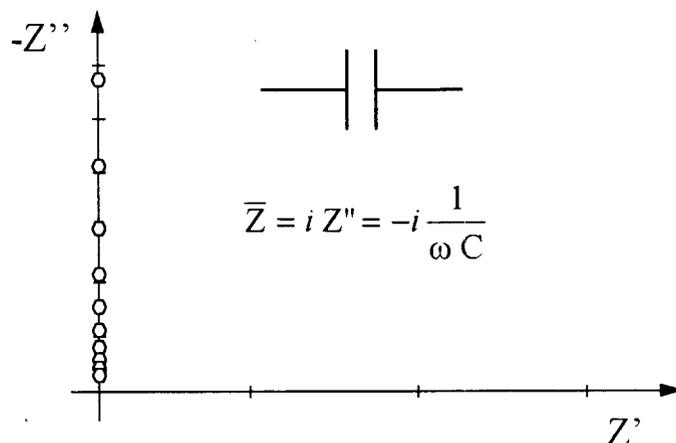


Figura 2.4.- Diagrama de Nyquist para un capacitor ideal

Inductor.- Para un inductor la gráfica es similar a la del capacitor, pero en este caso la componente imaginaria es positiva, por lo que los valores se dispersan en el sentido negativo de las ordenadas (debido a la convención de signo adoptada). Aquí la componente real es cero y se observa que $Z'' \rightarrow \infty$ cuando $\nu \rightarrow$ cero y que $Z'' \rightarrow$ cero cuando $\nu \rightarrow \infty$.

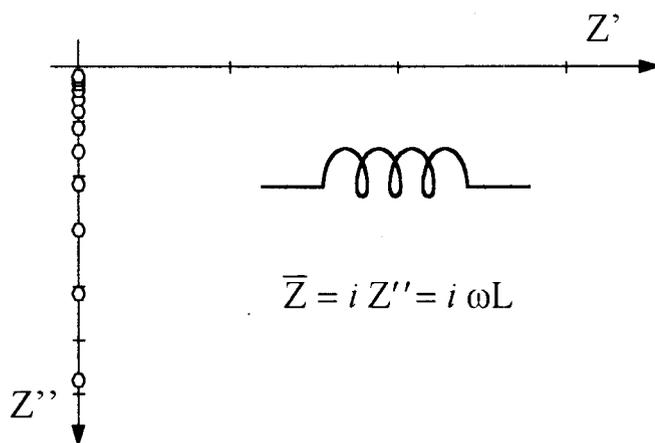


Figura 2.5.- Diagrama de Nyquist de un inductor ideal

Una de las desventajas que presenta el diagrama de Nyquist consiste en que la frecuencia no se muestra de manera explícita, por lo que es difícil a veces reconocer por ejemplo variaciones en los comportamientos capacitivos. Por otra parte, debido a

que los intervalos de los valores de impedancia en el espectro son frecuentemente de varios órdenes de magnitud y las escalas de los ejes son lineales, es muy fácil que los fenómenos que predominan en intervalos con valores de pequeña magnitud, se encuentren parcial o completamente opacados por aquellos fenómenos que producen impedancias grandes.

2.2.2 Diagrama de Bode

El tratar a la impedancia como un vector permite que ésta pueda ser manipulada tanto en coordenadas cartesianas, con una componente real (Z') y una imaginaria (Z''); como en coordenadas polares, con un módulo ($|Z|$) y un ángulo de fase (θ). Los diagramas de Bode hacen uso de estas últimas para representar los datos de impedancia en función de la frecuencia (ν).

Existen dos tipos de gráficos a los que se les conoce como diagramas de Bode, aquéllos en que se representa $\log |Z|$ vs. $\log \nu$, y aquéllos en los que se grafica el ángulo de fase (θ) vs. $\log \nu$. Una de las principales ventajas que ofrecen es la presencia explícita de la frecuencia como la variable independiente. Además, siendo su escala logarítmica, y como el intervalo de frecuencias de estudio generalmente es grande, es posible apreciar los fenómenos a bajas frecuencias, los que de otra manera estarían ocultos por las altas frecuencias.

La interpretación de los diagramas de Bode se basa en las tendencias características que producen cada uno de los comportamientos eléctricos básicos: resistor, capacitor e inductor. A continuación se comenta cada una de estas tendencias.

Resistor

$\log |Z|$ vs. $\log \nu$.- Se presenta como una línea recta paralela al eje de frecuencias y su intersección con el eje del módulo corresponde al valor del resistor (fig. 2.6.a).

θ vs. $\log \nu$.- Es una línea recta paralela al eje de frecuencias que muestra un valor constante de 0° en el eje del ángulo de fase (fig. 2.6.b). Es decir, la señal de perturbación y la de respuesta están en fase.

Una resistencia en un circuito equivalente es asociada físicamente, a procesos de conducción en el sistema que no conllevan de forma inherente una acumulación de energía en campos eléctricos o magnéticos. Procesos de este tipo son la conductividad en un electrolito o una transferencia de electrones a través de una interfase metal-electrolito (reacción electroquímica).

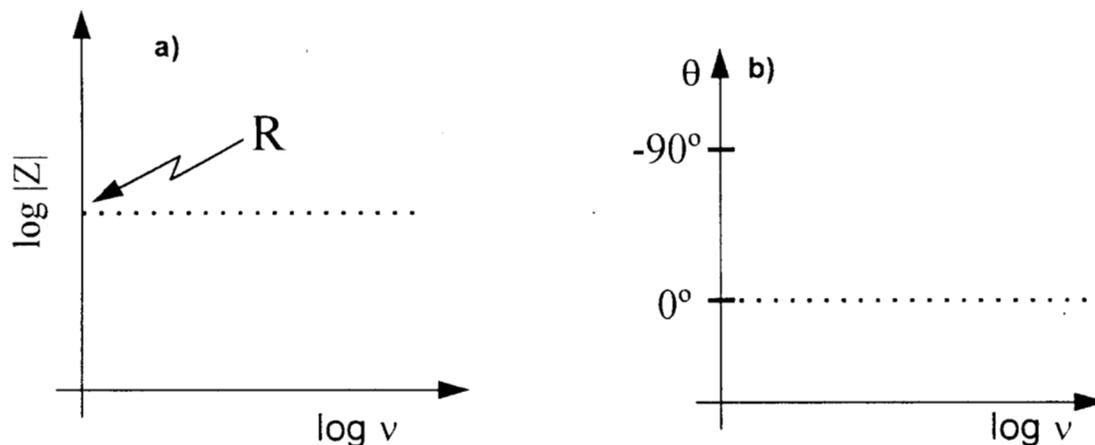


Figura 2.6.- Diagramas de Bode para un resistor ideal. a). Módulo, b) Fase

Capacitor

$\log |Z|$ vs. $\log v$. - Se presenta como una línea recta con pendiente = -1 (fig. 2.7.a).

θ vs. $\log v$. - Es una línea recta paralela al eje de frecuencias y muestra un valor constante de -90° en el eje del ángulo de fase (fig. 2.7.b). En este caso la perturbación y la respuesta están fuera de fase en un cuarto de ciclo, relacionado con un fenómeno de generación de un campo eléctrico, que es el fenómeno que subyace en el funcionamiento de un capacitor[5]. Físicamente ésto se puede asociar a procesos electroquímicos que produzcan polarización o separación de carga en alguna región del sistema.

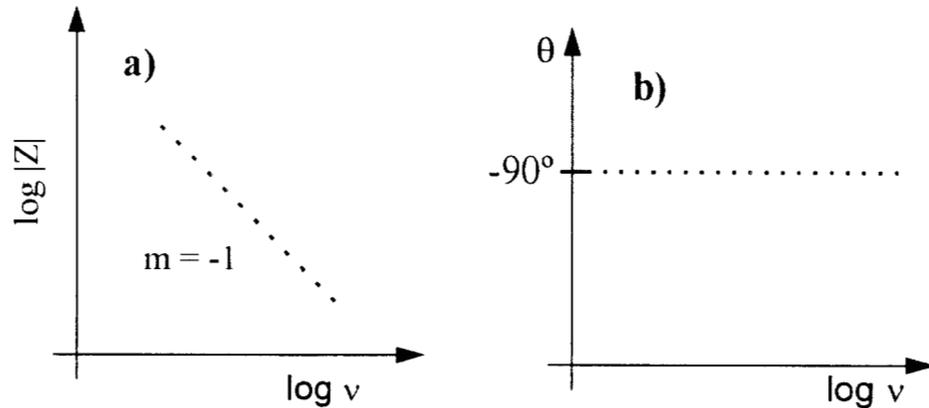


Figura 2.7.- Diagramas de Bode para un capacitor ideal. a) Módulo, b) Fase.

Inductor

$\log |Z|$ vs. $\log v$. - Se presenta como una línea recta con $m = +1$ (fig. 2.8.a).

θ vs. $\log v$. - Es una línea recta paralela al eje de frecuencias y muestra un valor constante de $+90^\circ$ en el eje del ángulo de fase (fig. 2.8.b). Aquí también la perturbación y la respuesta están fuera de fase en un cuarto de ciclo, aunque en el sentido inverso a un capacitor. Este comportamiento se asocia con procesos que semejan un fenómeno de autoinducción de corriente. Se han empleado en electroquímica para representar procesos de adsorción específica o de electrocristalización [4].

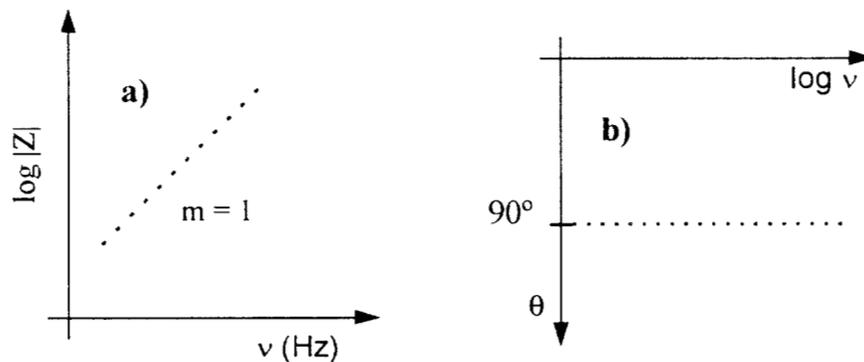


Figura 2.8.- Diagramas de Bode para un inductor ideal. a) Módulo, b) Fase

2.2.3 “Elementos” Especiales

Existen una serie de fenómenos de interés electroquímico cuyo comportamiento eléctrico no puede ser descrito por elementos como una resistencia, un capacitor o un inductor, ni con arreglos simples de éstos. En un afán de racionalizar y poder modelar dichos comportamientos, se han propuesto otra serie de “elementos” que modelan adecuadamente la respuesta de impedancia de los sistemas en estudio.

Dichos elementos son la impedancia de Warburg (W) y los elementos de fase constante (Q), cuyo comportamiento se atribuye a fenómenos de difusión, el primero, y a la heterogeneidad del sistema en estudio, los segundos. En principio, estos elementos podrían ser descritos también mediante un conjunto infinito de capacitores y resistencias en arreglos especiales, como los modelos de transmisión de línea, el circuito de Voigt o el circuito de Maxwell (ver capítulo 3).

2.2.3.1 Impedancia de Warburg

La impedancia de Warburg (Z_w) es definida [6] por la expresión:

$$Z_w = \frac{\omega^{-1/2}}{Y_0} - i \frac{\omega^{-1/2}}{Y_0} \quad (2.2.a)$$

en donde ω es la frecuencia angular y Y_0 es una constante independiente de la frecuencia y que está relacionada con los coeficientes de difusión de las especies que establecen el régimen difusivo. Esta expresión considera la difusión en un medio semiinfinito, y es posible obtenerla como una simplificación de una relación más general; la ecuación 2.2.b.

$$Z_w = R_0 \frac{\tanh(\sqrt{js})}{\sqrt{js}} \quad (2.2.b)$$

Donde $s = \delta^2\omega/D$, D es el coeficiente de difusión y R_0 es el valor límite de Z_w cuando $\omega \rightarrow 0$. La ecuación 2.2.b es obtenida a partir de la consideración de una especie no cargada difundiéndose en una región de longitud finita δ .

En un diagrama de Nyquist una impedancia de Warburg aparece como una línea recta formando un ángulo de 45° con el eje real (fig. 2.9.a). En un diagrama de Bode, para el caso del módulo contra la frecuencia (fig.2.9.b), se observa una recta de pendiente = $-1/2$. Para el ángulo (fig. 2.9.C) se tiene una recta paralela al eje de frecuencias y que interseca al eje del ángulo de fase en un valor de 45° .

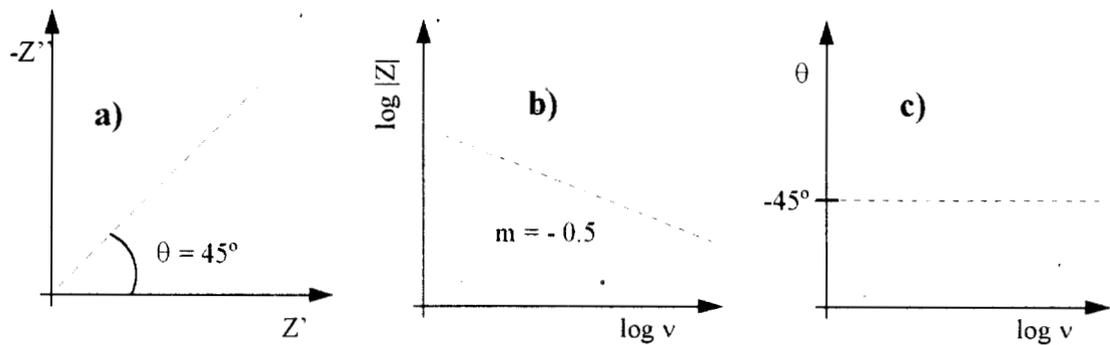


Figura 2.9.- Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para una impedancia de Warburg.

2.2.3.2 Elementos de fase constante

La impedancia de un elemento de fase constante Q está definida por la siguiente expresión [6]:

$$Z_Q = \frac{\omega^{-n}}{Y_0} \left[\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) - i \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right] \quad (2.3)$$

en donde Y_0 y n son constantes independientes de la frecuencia, y n puede tomar valores entre 0 y 1. Cuando $n=1$, la ecuación anterior se reduce a la de un capacitor, con Y_0 como su valor de capacitancia.

En un diagrama de Nyquist, la dispersión de un elemento de fase constante (CPE por sus siglas en inglés) aparece como una línea recta que forma un ángulo $\theta = n\pi/2$ con el eje de la componente real. En un diagrama de Bode se presenta como una recta de pendiente $-n$ para caso del módulo, y para el ángulo, como una recta paralela al eje de frecuencias y que interseca al eje del ángulo en $-n90^\circ$.

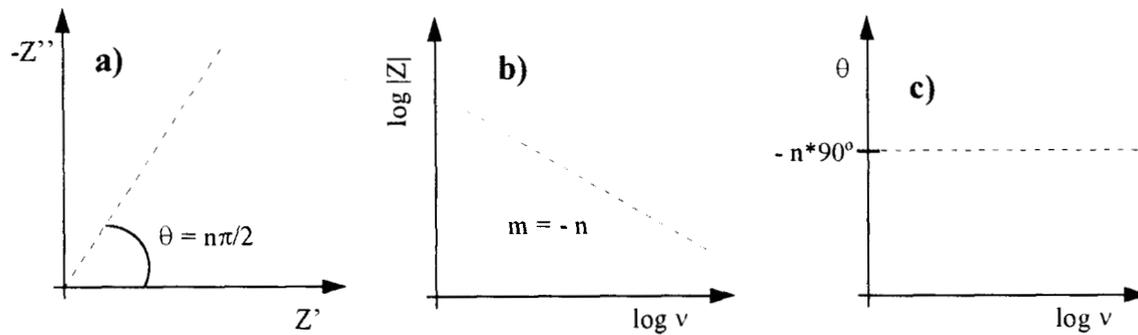


Figura 2.10.- Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para un elemento de fase constante.

2.2.4 Diferentes Arreglos de Resistores y Capacitores

Con los elementos eléctricos mencionados arriba se construyen los circuitos equivalentes con los que se modela la respuesta de impedancia del sistema en estudio, por lo que es importante conocer no sólo la respuesta de los elementos solos, sino sobre todo la respuesta de estos elementos en diferentes arreglos. En adelante se presentan algunos arreglos simples y sus diagramas correspondientes, en los que se hacen evidentes la utilidad y características particulares de cada diagrama.

Los datos de impedancia para la construcción de los diagramas se obtuvieron simulando los circuitos respectivos en el programa "Equivalent Circuit" de Boukamp, diseñado para la simulación y el tratamiento de datos de impedancia. Los datos se simularon en intervalos de frecuencia semejantes a los que se pueden manejar en los equipos comunes de medición de impedancia.

Los valores de los componentes de los circuitos simulados son también parecidos a los que podemos encontrar en un experimento de impedancia de sistemas electroquímicos. Se presentan únicamente arreglos de resistores y capacitores, pero la sustitución de los capacitores por inductores produce diagramas análogos, aunque situados en el 4º cuadrante cartesiano.

2.2.4.1 Circuito RC en serie

Una resistencia en serie con un capacitor tienen como parte real de la impedancia al valor de la resistencia en todo el intervalo de frecuencias y como parte imaginaria a la impedancia de un capacitor solo:

$$Z = R - j \frac{1}{\omega C} \quad (2.4)$$

En el Diagrama de Nyquist, un arreglo de este tipo (simbolizado como RC) produce una recta paralela al eje imaginario y que interseca al eje real en el valor de R.

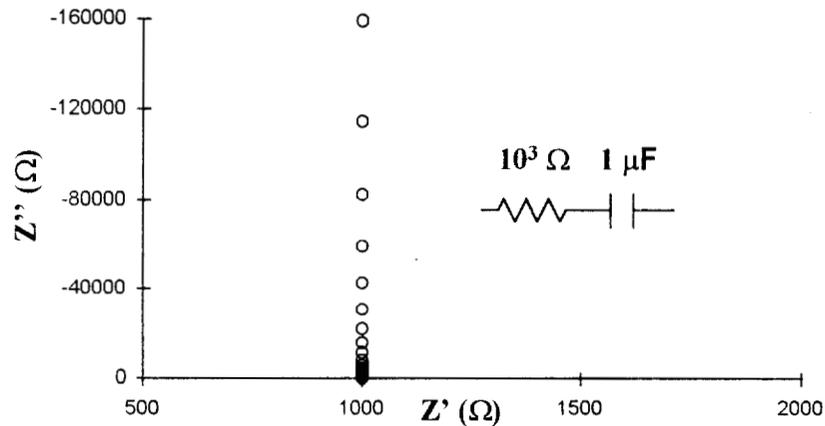


Figura 2.11.- Diagrama de Nyquist correspondiente al circuito RC mostrado.

En el diagrama de Bode se obtiene para el módulo una recta de pendiente = -1 a frecuencias bajas, pero conforme aumenta la frecuencia, la pendiente se modifica y tiende a cero. También, el valor del $\log |Z|$ tiende a $\log R$.

La intersección de las líneas punteadas de la figura 2.12, trazadas estas sobre las tendencias rectas del módulo, corresponde a la frecuencia de lo que se conoce como "constante de tiempo" (τ), una constante característica del arreglo específico, y que se puede interpretar como la frecuencia que delimita la región de predominio de un elemento sobre otro en el espectro. El valor de esta constante es igual al producto RC en unidades de tiempo, por lo que si tenemos el valor de la resistencia, podemos calcular el valor del capacitor, a través de la relación:

$$RC = \tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi\nu} \quad (2.5)$$

En concordancia, en el ángulo de fase se observa el predominio del comportamiento capacitivo a bajas frecuencias (ángulo cercano a 90°), y el resistivo a altas frecuencias (ángulo de 0°). La frecuencia correspondiente a la constante de tiempo es aquella en la que θ tiene un valor de 45° , como la muestra la línea punteada. Cabe resaltar que en el diagrama de Nyquist para este arreglo no es posible obtener de manera gráfica la constante de tiempo.

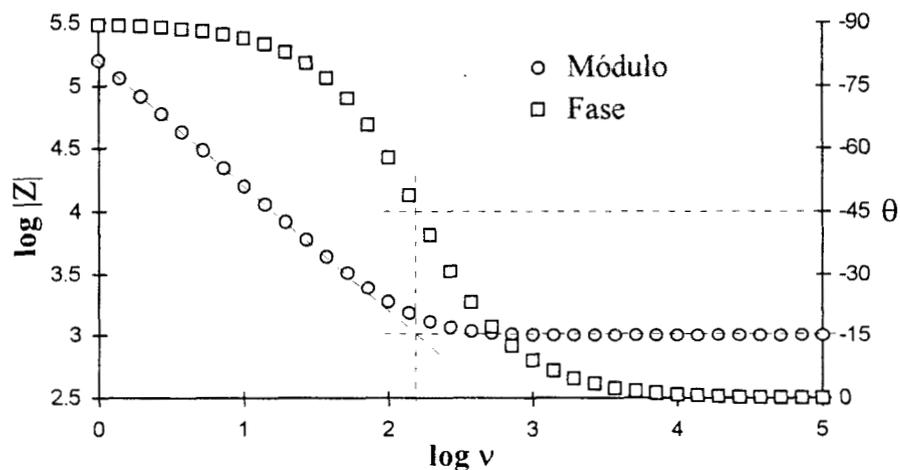


Figura 2.12.- Diagrama de Bode del circuito esquematizado en la fig. 2.11.

2.2.4.2 Circuito RC en paralelo

Este arreglo, simbolizado como (RC), produce típicamente un semicírculo en el diagrama de Nyquist, con uno de sus extremos tendiendo hacia el valor de cero sobre el eje real, y con su otro extremo tendiendo hacia el valor de la resistencia sobre ese mismo eje. Las frecuencias menores siempre corresponden a los valores más altos de la componente real, mientras que las frecuencias más altas del diagrama corresponden a los valores más pequeños de esta componente. La constante de tiempo se relaciona en este caso con la frecuencia del máximo del semicírculo.

En la fig. 2.13 se presentan los datos de dos circuitos (RC) con diferente valor de capacitancia, no siendo posible distinguir aquí esta particularidad, pues los diagramas se traslapan completamente. En realidad, los puntos difieren en su valor de

frecuencia, la cual no está presente explícitamente, por lo que la diferencia no es evidente. Una medida que se ha propuesto para superar esta desventaja es marcar algunos de los puntos en el diagrama con su valor de frecuencia.

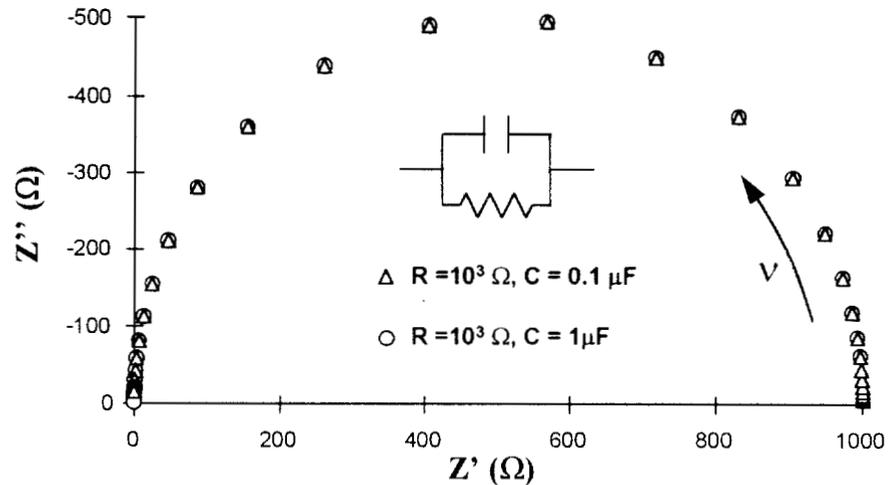


Figura 2.13.- Diagrama de Nyquist para dos circuitos RC en paralelo, con diferente valor de C.

El diagrama de Bode del módulo para estos dos mismos circuitos se presenta en la fig. 2.14. En éste se puede notar que es más fácil distinguir la diferencia de capacitancia de los dos circuitos y por ende el cambio en la constante de tiempo. El valor del resistor se puede obtener inmediatamente con el valor del módulo a bajas frecuencias. De la expresiones de la contribución capacitiva a la impedancia es posible deducir que el valor del recíproco del capacitor ($1/C$), se puede encontrar extrapolando la porción de la tendencia con $m = -1$ hasta el valor $\log v = -\log(2\pi) \approx -0.8$

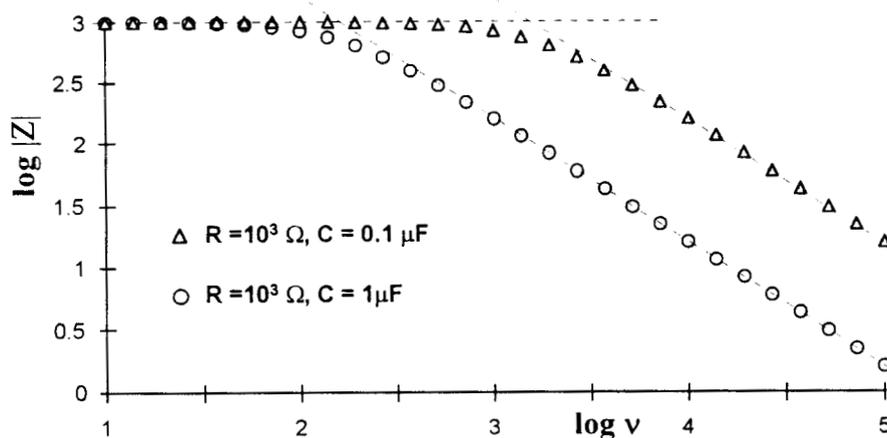


Figura 2.14.- Diagrama de Bode para el módulo de dos circuitos RC en paralelo, fig. 2.13.

En el diagrama del ángulo de fase (fig. 2.15) es muy notoria también la diferencia entre los dos circuitos RC. Se aprecia además que la constante de tiempo, definida de la misma forma que para el circuito RC en serie, se desplaza hacia las bajas frecuencias al aumentar la capacitancia. Es importante recalcar que los cambios en las tendencias de los datos son más visibles en este gráfico que en el del módulo.

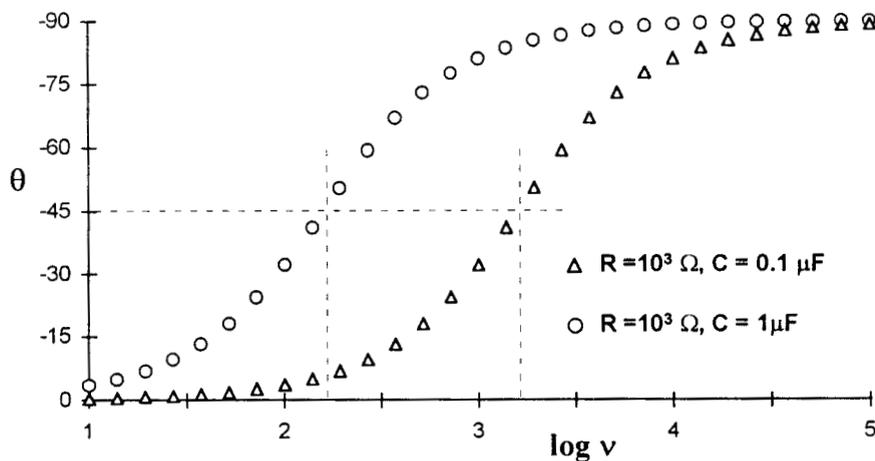


Figura 2.15.- Diagrama de Bode para el ángulo de fase de dos circuitos RC en paralelo, fig. 2.13. Las líneas a trazos indican la frecuencia relacionada con la constante de tiempo.

2.2.4.3 Circuito R(RC)

El circuito empleado comúnmente para representar un fenómeno de transferencia de carga en sistemas electroquímicos está compuesto por un resistor, que representa la resistencia de transferencia de carga, en paralelo con un capacitor que representa la polarización de la doble capa, y ambos elementos, en serie con un segundo resistor que corresponde a la resistencia de la solución. El esquema del circuito, representado como $R_1(R_2C)$, se presenta en la fig. 2.16, junto con los valores empleados en la simulación para la obtención de los diagramas de impedancia mostrados más adelante.

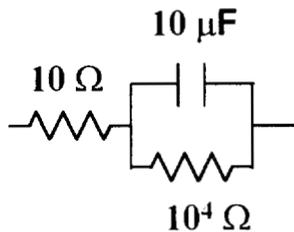


Figura 2.16.- Esquema de un circuito simulado $R_1(R_2C)$, con los valores utilizados para obtener sus diagramas de impedancia.

Para este arreglo, en el diagrama de Nyquist (fig. 2.17) observamos nuevamente, al igual que en un circuito (RC), un semicírculo. En su extremo de frecuencias bajas la componente real tiende a un valor de $10^4 \Omega$, es decir, el valor de la resistencia R_2 en paralelo con el capacitor.

Por el otro extremo (altas frecuencias) se observa que tiende a cero, aunque si ampliamos suficientemente la escala, observamos que realmente tiende a 10Ω , o sea el valor de la resistencia R_1 , colocada en serie con el capacitor. Una ampliación semejante de la escala cerca de $10^4 \Omega$ nos permite observar que en realidad la componente real tiende a un valor de 1010Ω en esta parte. Sin embargo, a simple vista estos detalles no se pueden apreciar, lo que constituye una desventaja de esta representación.

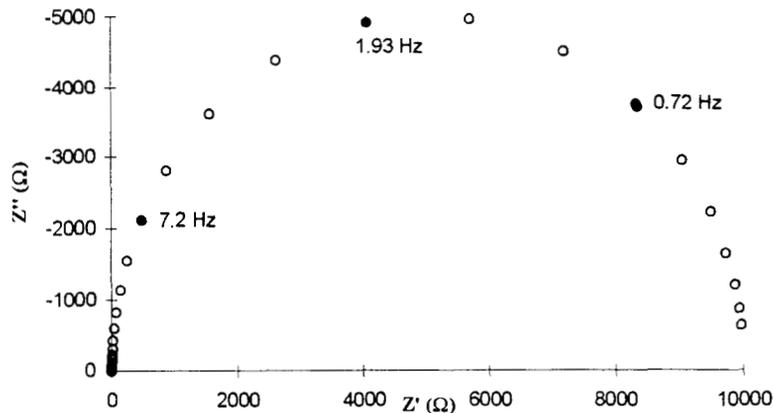


Figura 2.17.- Diagrama de Nyquist del circuito presentado en la fig. 2.16

En el diagrama de Bode (fig. 2.18), los valores de las resistencias (intervalos horizontales de la curva del módulo y valores cercanos a cero en el ángulo) son claramente distinguibles, aunque exista entre ellas una diferencia de tres órdenes de magnitud. La presencia del capacitor se confirma en las frecuencias intermedias del espectro y su región de predominio en el mismo se distingue de esta manera:

En un esquema de circuito eléctrico, este capacitor se encuentra en paralelo con un resistor del orden de $10^4 \Omega$, y en serie con un resistor del orden de 10Ω . Este procedimiento de interpretación de los diagramas resulta muy útil para conocer o confirmar el arreglo de los elementos en el circuito equivalente del sistema en estudio.

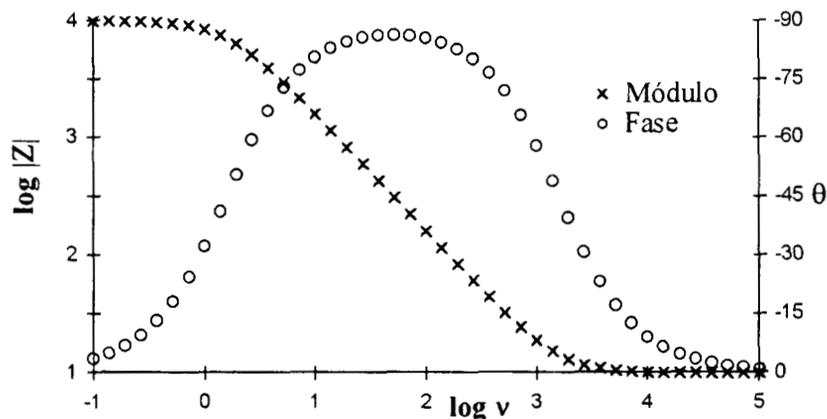


Figura 2.18.- Diagrama de Bode del circuito presentado en la fig. 2.16

2.2.4.4 Cadena de Circuitos (RC)

a).- $R_1 = 10R_2 = 100R_3$

Es útil considerar un arreglo más complicado, con el fin de destacar otras características de los diagramas de impedancia. Se presentan ahora los resultados de simular un circuito $(R_1C_1)(R_2C_2)(R_3C_3)$ representado en la fig. 2.19.

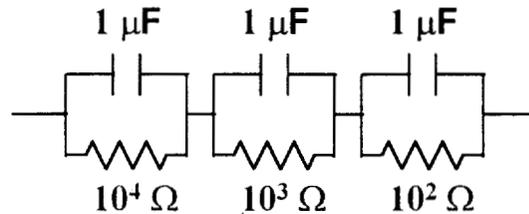


Figura 2.19.- Esquema de un circuito $(R_1C_1)(R_2C_2)(R_3C_3)$, junto con los datos empleados para la simulación de sus diagramas de impedancia.

En primera instancia se pensaría que este arreglo debe producir tres semicírculos en el diagrama de Nyquist, ya que está formado por tres circuitos (RC). Sin embargo, este no es el caso como se puede apreciar en la fig. 2.20, en donde se observa un sólo semicírculo predominante, con una distorsión perceptible hacia las altas frecuencias. No se puede inferir de aquí que los valores de impedancia son la contribución de tres circuitos (RC), aunque se sospecharía la presencia de más de un circuito (RC).

En el diagrama de Bode para este circuito (fig. 2.21), se observa que en la variación del módulo no es tan evidente la existencia de tres subcircuitos (RC), aunque existe cierta distorsión en las tendencias que sugiere más de un circuito (RC). En la variación del ángulo es más claro que no es un sólo arreglo de resistor y capacitor en paralelo, por la presencia de tres escalones en la curva.

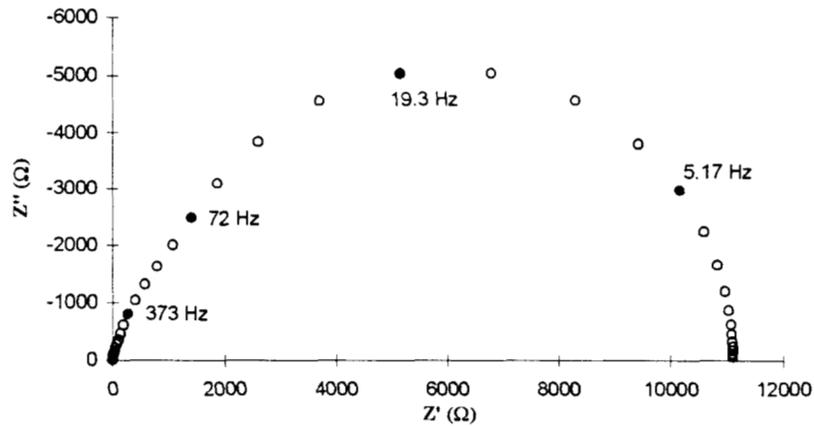


Figura 2.20.- Diagrama de Nyquist del circuito presentado en la fig. 2.19

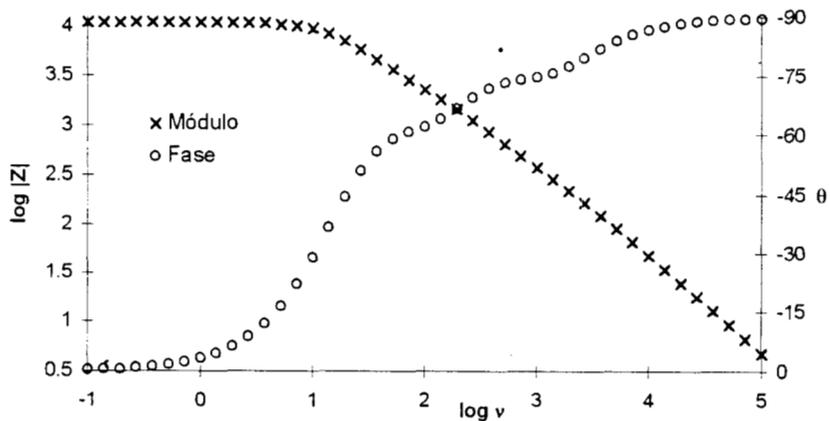


Figura 2.21.- Diagrama de Bode del circuito presentado en la fig. 2.19

Sin embargo, la información que obtenemos de las gráficas no es contundente en este caso, y esto se debe principalmente a que las constantes de tiempo (τ) de los subcircuitos (RC) no son lo suficientemente diferentes (las resistencias sólo difieren en un orden de magnitud). En consecuencia, las tendencias individuales se traslapan y la interpretación de los diagramas se complica.

b).- $R_1 = 100R_2 = 10000R_3$

En las figs. 2.23 y 2.24 se presentan los diagramas impedancia para un circuito semejante al discutido arriba, pero ahora las resistencias difieren en dos órdenes de magnitud, como se ilustra en la fig. 2.22. Esto hace que las constantes de tiempo se encuentren más separadas que en el caso anterior.

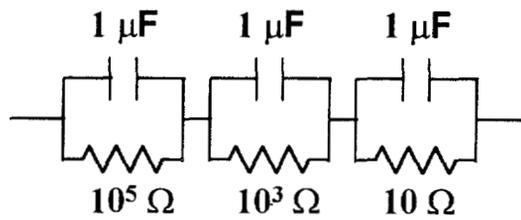


Figura 2.22.- Esquema de un circuito $(R_1C_1)(R_2C_2)(R_3C_3)$ y los valores de sus elementos empleados para la simulación de sus diagramas de impedancia

En el diagrama de Nyquist (fig. 2.23) este cambio provoca que el semicírculo predominante se encuentre menos distorsionado, y sólo a las frecuencias más altas es apenas perceptible una ligera deformación. Es decir, el semicírculo predominante opaca casi completamente a los otros dos semicírculos esperados.

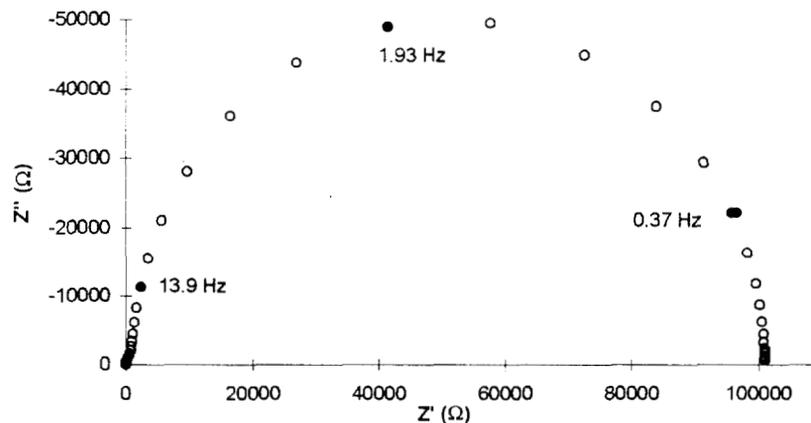


Figura 2.23.- Diagrama de Nyquist correspondiente a la simulación de valores impedancia del circuito presentado en la fig. 2.22.

La situación es diferente para el diagrama de Bode (fig. 2.24), sobre todo en los valores del ángulo de fase, en los que se aprecian cambios más pronunciados: Encontramos tres segmentos en donde los puntos parecen tender hacia un valor de 0° , lo que se atribuiría a tres resistores, y tres segmentos en donde la tendencia es acercarse al valor de 90° , asignados a tres capacitores.

En los valores del módulo no hay modificaciones apreciables con respecto al del circuito anterior, es decir, no se pueden dilucidar claramente el número de elementos del circuito que contribuyen a la impedancia.

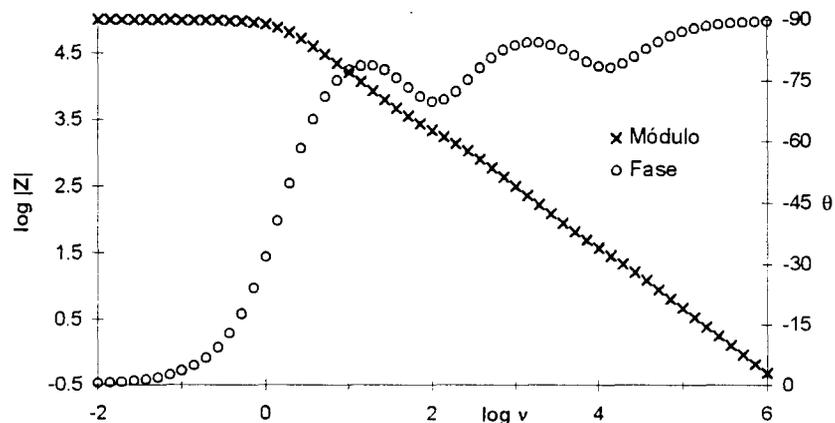


Figura 2.24.- Diagrama de Bode obtenido por simulación de valores de impedancia del circuito presentado en la fig. 2.22

2.2.5. Gráfico de la Pendiente del Módulo

A efecto de mejorar en algo la obtención de información de la variación del módulo en función de la frecuencia, se propone realizar un gráfico de la pendiente (calculada punto a punto: $\Delta \log |Z| / \Delta \log v$) de esta variación, contra el $\log v$.

Esto se fundamenta en que la pendiente se puede expresar como una derivada o aproximadamente como una razón de incrementos, y es muy sensible a los cambios de tendencia. Un ejemplo de este tipo de gráfico se presenta en la fig. 2.25 para los datos simulados del circuito presentado en la fig 2.22.

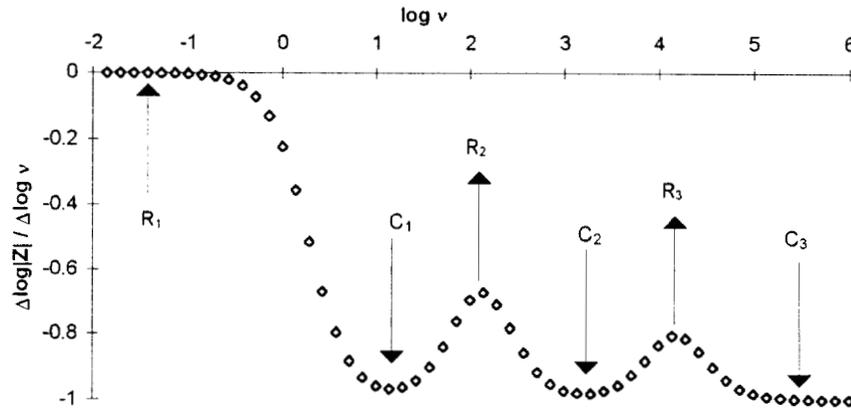


Figura 2.25.- Gráfico de la pendiente, obtenida punto a punto, de la curva de $\log |Z|$ en función de $\log v$, vs. $\log v$, para los datos de impedancia correspondientes al circuito de la fig. 2.22

La interpretación de este gráfico es la siguiente: Para un resistor, la variación de $\log |Z|$ vs. $\log v$ es una recta con $m = 0$, como ya se mencionó antes. Por esto la presencia de un resistor en la fig. 2.25 viene indicada por una tendencia hacia un valor de cero en la ordenada. Por razones similares, una tendencia hacia un valor de -1 en la ordenada se asigna a un capacitor. Por lo tanto, en el gráfico 2.25 encontramos tres resistores y tres capacitores, en concordancia con el circuito simulado.

2.2.6 Comentarios Finales Acerca de los Diagramas de Impedancia

De todo lo antes dicho acerca de los diagramas de impedancia se infiere que cada diagrama presenta ciertas ventajas y que, como se ha visto en los ejemplos anteriores, son complementarios. Por lo anterior, si se quiere obtener información valiosa de dichas representaciones, es necesario asegurarse que la información obtenida de una de ellas sea coherente con la que obtenemos de las demás.

Por otro lado, los diagramas revisados permiten estimar valores de elementos eléctricos para sistemas que se pueden representar con circuitos equivalentes simples. Sin embargo, cuando se ven involucradas varias constantes de tiempo cercanas entre sí, como en el caso de los circuitos esquematizados en las figs. 2.19 y 2.22, la estimación de los valores de los elementos no es tan sencilla. Por ejemplo, en los diagramas de Bode para el módulo de las figs. 2.21 y 2.24, no es fácil estimar los

valores de las resistencias del circuito equivalente, a excepción de la que predomina a más bajas frecuencias.

Por último, los límites inferior y superior de impedancia que se pueden medir en sistemas reales son establecidos a su vez por las limitaciones instrumentales, de tal manera que para los equipos comerciales más conocidos, el intervalo de valores de impedancia medidos confiablemente, se encuentra entre 1 y $10^5 \Omega$. Esto se comenta en relación a que los diagramas de impedancia mostrados en las figs. 2.21 y 2.24, experimentalmente no podrían obtenerse completos como se muestran, por sus valores extremos de impedancia.

2.3 Evaluación por CNLS de los Parámetros de un Circuito Equivalente

Para poder obtener toda la información valiosa de un experimento de impedancia es necesario realizar un tratamiento adecuado de los datos. Como ya se mencionó arriba, a partir de las representaciones gráficas se puede obtener una estimación aproximada de los parámetros importantes del sistema, sin embargo, si se requieren valores más precisos es necesario recurrir a tratamientos más elaborados.

La obtención de valores precisos relacionados con parámetros electroquímicos a partir de los datos de impedancia ha sido extensamente discutido en la literatura [4]; aunque el método de análisis más empleado es un ajuste no lineal complejo de los datos experimentales por mínimos cuadrados (CNLS por sus siglas en inglés). Aquí la palabra complejo se refiere a que se ajustan simultáneamente la parte real e imaginaria de la impedancia (ó imitancia en general). Varios autores [6] han reportado la bondad y precisión de este método para sistemas electroquímicos de muy variada naturaleza.

Existen actualmente diversos programas computacionales comerciales que realizan este tipo de ajuste y que son de mucha utilidad para la obtención de los parámetros de interés.

Para llevar a cabo este análisis son necesarios dos requisitos: Que se proponga un modelo de circuito equivalente para el sistema estudiado y que se tengan valores aproximados de los elementos eléctricos que componen el circuito.

El método se basa en encontrar el conjunto de parámetros P del circuito equivalente (propuesto como modelo de ajuste de los datos experimentales) que realice una minimización de la siguiente suma ponderada:

$$S = \sum_{i=1}^n \left\{ W_i^x \left[x_i - f_x(\omega_i, P) \right]^2 + W_i^y \left[y_i - f_y(\omega_i, P) \right]^2 \right\} \quad (2.6)$$

en donde los W_i son los factores de ponderación, x_i y y_i son las componentes real e imaginaria de los valores experimentales y las $f(\omega_i, P)$ son las componentes predichas por el circuito equivalente elegido, las cuales son función de la frecuencia ω_i y el conjunto de elementos P del circuito.

El procedimiento en la práctica consiste en estimar primeramente con métodos aproximados (por ejemplo, mediante los diagramas de Nyquist y Bode), los valores de los elementos eléctricos que componen el circuito equivalente. Éstos se alimentan al programa de CNLS, junto con los datos experimentales de impedancia, para obtener los valores refinados y la incertidumbre estadística de los elementos del circuito.

Una forma de comparar la bondad del ajuste con el método CNLS es a través del análisis de los errores residuales, los que han sido definidos [7] por las siguientes expresiones:

$$\Delta re_i = \frac{Zre_i - Zre(\omega_i)}{|Z_i|} \quad (2.7)$$

$$\Delta im_i = \frac{Zim_i - Zim(\omega_i)}{|Z_i|} \quad (2.8)$$

en donde Zre_i y Zim_i son las componentes experimentales de la impedancia para cada frecuencia ($\omega_i = 2\pi\nu_i$), $Zre(\omega_i)$ y $Zim(\omega_i)$ son las componentes calculadas a partir de los valores refinados del circuito de ajuste y $|Z_i|$ es el módulo de la impedancia. Si los residuales son grandes, es probable que sea por un mal ajuste del circuito equivalente elegido, aunque esto también puede deberse a la presencia de errores experimentales o a la inestabilidad del sistema en estudio.

CAPÍTULO 3

CAPÍTULO 3

DETECCIÓN DE ERRORES EN LAS MEDIDAS EXPERIMENTALES DE IMPEDANCIA

Ya se mencionó antes que la espectroscopía de impedancia es muy sensible a la introducción de errores, por lo que es necesario cuestionarse acerca de la confiabilidad de las medidas experimentales de impedancia.

La determinación del tipo y magnitud del error que producen diferentes factores en las medidas experimentales es uno de los aspectos más importantes a considerar dentro del desarrollo de un estudio de impedancia. Tal determinación debe efectuarse para tener la certeza de que los parámetros obtenidos de estas mediciones son confiables, y que reflejan correctamente el comportamiento del sistema estudiado.

Esta es una etapa previa a la obtención de estimados de los elementos de un circuito equivalente o de parámetros electroquímicos y es un requisito indispensable para evitar interpretaciones erróneas de los experimentos.

3.1 Fuentes de Error en las Medidas de Impedancia

Dentro de las principales fuentes de error que se ha reportado [8,9] afectan la respuesta de impedancia se encuentran:

El ruido electromagnético.- Se sabe que los datos de impedancia son fuertemente influenciados por el ruido electromagnético, el que generalmente es de naturaleza periódica y similar a la perturbación que se aplica al sistema.

La no linealidad del sistema.- Si la respuesta de impedancia depende de la amplitud de la perturbación aplicada, el sistema no es lineal y por lo tanto su comportamiento no puede ser descrito por las ecuaciones de impedancia habituales.

Las limitaciones del equipo.- El funcionamiento inadecuado del equipo utilizado, ya sea por descalibración o por la baja calidad de sus componentes puede introducir errores sistemáticos en las medidas de impedancia. Aunado a esto, se tiene también que el equipo puede producir respuestas falsas (aparentemente

confiables) a frecuencias extremas debido a que se pueden sobrepasar los límites de operación en el intervalo de frecuencias.

La inestabilidad del sistema.- Es conocido que muchos de los sistemas electroquímicos de interés se modifican con el tiempo, por lo que la respuesta de impedancia se ve alterada también por este factor.

3.2 Uso de las Transformadas de Kramers-Kronig en la Detección de Errores

3.2.1. Expresiones Matemáticas de las Transformadas de Kramers-Kronig

Varios autores han abordado el problema de cómo detectar la presencia de errores en los experimentos de impedancia, su naturaleza y su magnitud, a fin de probar la confiabilidad de los datos y parámetros obtenidos de ellos. Sin embargo, el problema no es trivial, por lo que se han propuesto, y se siguen proponiendo, diversas metodologías para resolverlo.

Uno de los métodos que ha sido propuesto para la validación de medidas de impedancia se basa en la aplicación de las transformadas de Kramers-Kronig [10]. Éstas son expresiones de integrales que nos relacionan las componentes reales con las componentes imaginarias de la impedancia, y por medio de las cuales podemos calcular un conjunto de dichas componentes a partir del otro conjunto. Las expresiones de las transformadas de Kramers-Kronig más comúnmente empleadas en electroquímica se presentan a continuación:

$$Z_{re}(\omega) = Z_{re}(0) + \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \left[\frac{\omega}{x} Z_{im}(x) - Z_{im}(\omega) \right] \frac{1}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.1)$$

$$Z_{re}(\omega) = Z_{re}(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ_{im}(x) - \omega Z_{im}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.2)$$

$$Z_{im}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z_{re}(x) - Z_{re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.3)$$

$$\theta(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln|Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.4)$$

donde $Z_{re}(\omega)$ y $Z_{im}(\omega)$ son las componentes real e imaginaria, respectivamente, de la impedancia a una frecuencia dada; ω y x son frecuencias angulares; $Z_{im}(x)$ y $Z_{re}(x)$ son relaciones que expresan la variación de las componentes de la impedancia en función de la frecuencia angular; $Z_{re}(0)$ y $Z_{re}(\infty)$ es la componente real a frecuencia cero e infinita, $|Z(x)|$ es el módulo y $\theta(\omega)$ es el ángulo de fase.

3.2.2 Condiciones Básicas para el Cumplimiento de las Transformadas de Kramers-Kronig

El empleo de las transformadas de Kramers-Kronig para probar la congruencia de espectros de impedancia se debe a que la validez de las ecuaciones anteriores está condicionada al cumplimiento de las siguientes condiciones básicas[9, 11, 12]:

- a) **Linealidad**. - La relación perturbación-respuesta del sistema debe estar descrita por un conjunto de leyes diferenciales lineales, por lo que sólo la respuesta de primer orden debe estar presente en la impedancia. De manera práctica, ésto requiere que la respuesta de impedancia no dependa de la amplitud de la perturbación aplicada al sistema.
- b) **Causalidad**. - Toda respuesta obtenida del sistema debe ser provocada únicamente por la perturbación aplicada. Ésto significa que el sistema no genere respuestas independientes de la señal aplicada.
- c) **Estabilidad**. - La respuesta del sistema a una misma perturbación no debe variar con el tiempo ni permanecer oscilando después de terminada la perturbación.
- d) **Impedancia finita** - El sistema debe producir valores definidos de impedancia para cada frecuencia, incluyendo las frecuencias cero e infinita.

3.2.3 Fundamento del Proceso de Prueba de Confiabilidad de las Mediciones

El proceso de prueba de confiabilidad de las mediciones establece que si las transformadas reproducen correctamente los datos experimentales, entonces el sistema cumple con las condiciones inherentes de estas transformadas: estabilidad, linealidad, etc. Si las transformadas no reproducen con precisión los datos experimentales, el sistema no cumple con estas condiciones y por lo tanto los datos pueden estar alterados por algún tipo de error significativo, ya sea sistemático o aleatorio.

Ciertamente, se sabe que la mayoría de los sistemas electroquímicos presentan problemas para cumplir con las condiciones descritas arriba, por lo que los parámetros obtenidos a partir de este tipo de experimentos pueden ser poco confiables. Es por esto necesario tener una forma de conocer cuándo un sistema es consistente con las transformadas y cuándo presenta desviaciones importantes.

3.3 Diferentes Métodos de Evaluación de las Transformadas de Kramers-Kronig.

El cálculo de las transformadas de Kramers-Kronig presenta ciertas complicaciones prácticas, por lo que en la literatura se encuentran reportados varios tipos de algoritmos, diseñados para evaluar la congruencia de los datos de impedancia con estas transformadas. Estos algoritmos se pueden dividir básicamente en dos tipos de procedimientos: La integración directa y el empleo de circuitos equivalentes.

3.3.1 Integración Directa

El cálculo de las transformadas mediante integración directa consiste en ajustar a un polinomio la variación experimental de Z_{re} o Z_{im} con ω , y substituir este polinomio en las expresiones de las integrales para evaluarlas numéricamente [13].

La principal complicación práctica de la integración directa de las transformadas consiste en que experimentalmente nunca se cubre el intervalo de frecuencias de cero a infinito, que son los límites de integración. Es por ello que para evaluar las integrales necesariamente se requiere extrapolar más allá de estos límites, lo que a su vez introduce errores en el cálculo. En consecuencia, esto no permite discernir si una falta de congruencia de los datos con las transformadas se debe a una mala extrapolación o

a que el sistema no cumple con las condiciones de estabilidad, linealidad y causalidad.

Otra desventaja del procedimiento de integración directa es que usualmente se necesitan varios polinomios de ajuste para abarcar todo el intervalo de frecuencias experimentales. Adicionalmente la elección del número de polinomios a usar, así como el número de puntos que ajusta cada polinomio, ambos determinados por ensayo y error, influye en la precisión del cálculo.

3.3.2 El Uso de Circuitos Equivalentes

3.3.2.1 Circuitos Equivalentes Específicos para cada Sistema

Se ha demostrado que los circuitos eléctricos compuestos de elementos como resistencias, capacitores y aún elementos de fase constante, satisfacen las relaciones de Kramers-Kronig [14], por lo que se ha postulado que si los datos experimentales se ajustan correctamente a un modelo de circuito equivalente, entonces también cumplen con las condiciones de las transformadas.

Esta aproximación tiene la ventaja de no requerir una evaluación de las integrales, ni de la extrapolación que implica esta evaluación. La desventaja más notoria es que, cuando se utilizan métodos de ajuste a un circuito equivalente (como el ajuste por CNLS, sección 2.3), se debe conocer el circuito particular que funciona como el mejor modelo para el sistema en estudio.

Sin esta información se corre el riesgo de hacer una mala interpretación de los resultados de validación, puesto que una falta de ajuste de los datos a un circuito equivalente puede tener diferentes causas: Que el sistema no sea estable, lineal y causal, que el circuito equivalente elegido no sea el adecuado o que los valores aproximados de los elementos al inicio del ajuste no sean los mejores.

3.3.2.2 Modelos De Medición

En los últimos años ha surgido un nuevo procedimiento para la validación de datos de impedancia, enmarcado dentro de los circuitos equivalentes. Esta aproximación denominada de "modelos de medición", salva la desventaja mencionada

en el párrafo anterior (sobre el uso de un circuito particular para cada sistema), por medio de la aplicación de modelos de circuitos equivalentes generales, como el circuito de Maxwell (fig. 3.1) o el circuito de Voigt (fig. 3.2).

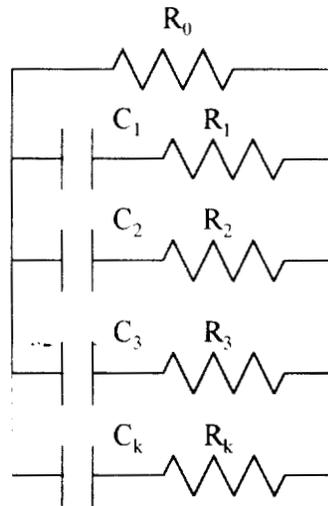


Figura 3.1.- Esquema de un circuito de Maxwell

Este tratamiento asume a priori que cualquier respuesta de impedancia puede ser descrita a través de circuitos generales como el circuito de Voigt o el de Maxwell. La importancia de esta suposición radica en que estos circuitos generales siempre cumplen con las transformadas de Kramers-Kronig.

De este modo, si al ajustar un circuito general a las mediciones experimentales de impedancia, se encuentran diferencias importantes entre los valores pronosticados por el ajuste y los experimentales, entonces éstos últimos no cumplen con las transformadas; y en consecuencia contienen errores significativos. Agarwal y colaboradores [14, 15] han presentado una clasificación muy útil del tipo de errores que contribuyen al error total reflejado en los residuales.

Esta clasificación divide a los errores en dos tipos: los errores determinísticos o sistemáticos (ϵ_{sist}) y los errores estocásticos o aleatorios (ϵ_{aleat}). Los errores sistemáticos se dividen a su vez en errores por inexactitud del ajuste del modelo (ϵ_{lot}) y en errores de fondo (ϵ_{bias}). Estos últimos están compuestos por contribución de dos

fuentes: Errores por comportamiento no estacionario del sistema (ε_{ne}) y errores instrumentales (ε_{instr}). Esta clasificación queda resumida en la siguiente ecuación para los errores residuales Δ_{resid} :

$$\Delta_{resid} = \varepsilon_{aleat} + (\varepsilon_{lof} + \varepsilon_{ne} + \varepsilon_{instr})$$

Se debe recalcar que la gran ventaja de los modelos de medición es que no se necesita conocer un modelo particular para cada sistema, sino que se emplea un modelo general para una amplia variedad de sistemas y comportamientos. Además, en el caso particular del circuito de Voigt, Agarwal ha demostrado [16] que la contribución de ε_{lof} a los errores residuales se puede despreciar, ya que dicho circuito ajusta con alta precisión los espectros de impedancia comunes en sistemas electroquímicos.

3.4. Implementación de un Modelo de Medición Propuesto por Boukamp.

Recientemente un algoritmo de aplicación de un modelo de medición lineal en sus parámetros, para confirmar la congruencia de los datos de impedancia, ha sido reportado por Boukamp [17]; y como parte del desarrollo de esta tesis, dicho algoritmo se ha implementando, a fin de contar con una herramienta de prueba de la confiabilidad de las mediciones experimentales de impedancia. La implementación de este algoritmo se describe a continuación:

3.4.1 Fundamentos

El presente algoritmo se basa en modelar la respuesta de impedancia del sistema estudiado, en base a un circuito de Voigt, el cual es una cadena de circuitos (RC). Se adiciona una resistencia en serie R_{∞} , para tomar en cuenta la resistencia del electrolito.

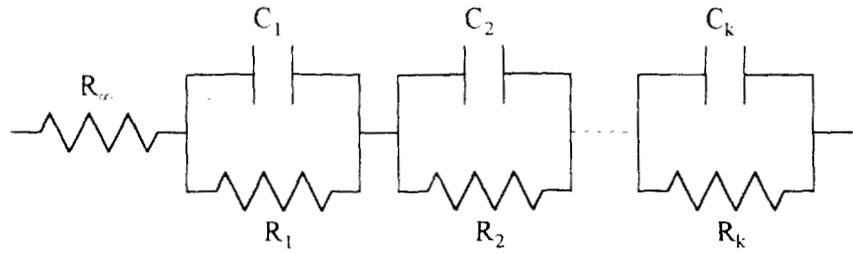


Figura 3.2.- Esquema de un circuito de Voigt.

De los principios de los circuitos eléctricos se tiene que las componentes de la impedancia a una frecuencia dada, para un circuito RC en paralelo, están determinadas por las siguientes expresiones:

$$Z_{re}(\omega) = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3.5)$$

$$Z_{im}(\omega) = -\frac{\omega R\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3.6)$$

donde $\omega = 2\pi\nu$ es la frecuencia angular y $\tau = RC$ es la constante de tiempo. Como la impedancia total de un arreglo de circuitos en serie es simplemente la suma de las impedancias de cada circuito, es fácil deducir entonces que las expresiones analíticas de las componentes de la impedancia en función de ω , para un circuito de Voigt con M subcircuitos (RC), son:

$$Z_{re}(\omega_i) = R_{\infty} + \sum_{k=1}^M \frac{R_k}{1 + (\omega_i \tau_k)^2} \quad (3.7)$$

$$Z_{im}(\omega_i) = -\sum_{k=1}^M \frac{\omega_i R_k \tau_k}{1 + (\omega_i \tau_k)^2} \quad (3.8)$$

3.4.2 Cálculo de las Componentes Transformadas y los Errores Residuales

Se dice que el método aquí presentado es lineal porque a partir de las ecuaciones 3.7 ó 3.8 se obtiene un sistema de ecuaciones que son lineales con respecto a los parámetros R_k , es decir, las ecuaciones a resolver contienen sólo incógnitas elevadas a la primera potencia. Esto es posible gracias a que los valores de las τ_k no se manejan como incógnitas sino que se les asigna un valor que se sustituye en las ecuaciones. El valor asignado aquí a cada τ_k , al igual que en la referencia de Boukamp [17], es el recíproco de la frecuencia angular correspondiente a cada frecuencia experimental, dicho de otra forma, se establece la igualdad $\tau_k = \omega_l^{-1}$.

Para ilustrar el procedimiento de cálculo de las componentes “transformadas”, tomemos por ejemplo la obtención de las componentes imaginarias a partir de las componentes reales. En este caso se substituyen los valores de la componente real experimental Z_{re} , la frecuencia angular y la constante de tiempo τ (asignada como $1/\omega$) para cada frecuencia en la ecuación (3.7), y se establece un sistema de ecuaciones lineales en R_k de la forma:

$$\begin{aligned} Z_{re_1} &= R_1 + \frac{R_2}{1 + (\omega_1 \tau_2)^2} + \frac{R_3}{1 + (\omega_1 \tau_3)^2} + \dots + \frac{R_k}{1 + (\omega_1 \tau_k)^2} \\ &\vdots \\ Z_{re_n} &= R_1 + \frac{R_2}{1 + (\omega_n \tau_2)^2} + \frac{R_3}{1 + (\omega_n \tau_3)^2} + \dots + \frac{R_k}{1 + (\omega_n \tau_k)^2} \end{aligned}$$

Tal sistema de ecuaciones simultáneas se resuelve para obtener los valores de R_k , y éstos se substituyen en la ecuación (3.8) para obtener a su vez las componentes imaginarias “transformadas” (Zimtrans). Los valores de Zimtrans se comparan entonces con los experimentales (Zim), a través del cálculo de los residuales imaginarios (Δim) para cada frecuencia:

$$\% \Delta \text{im}_i = \frac{Z_{\text{imtrans}_i} - Z_{\text{im}_i}}{|Z_i|} * 100 \quad (3.9)$$

Finalmente, la construcción de una gráfica de los residuales imaginarios vs. la frecuencia, nos permite apreciar cualitativamente si la dispersión es aleatoria o muestra una tendencia definida hacia uno u otro lado del eje de frecuencias (evidencia de errores sistemáticos). La fig. 3.3 ilustra el procedimiento descrito aquí.

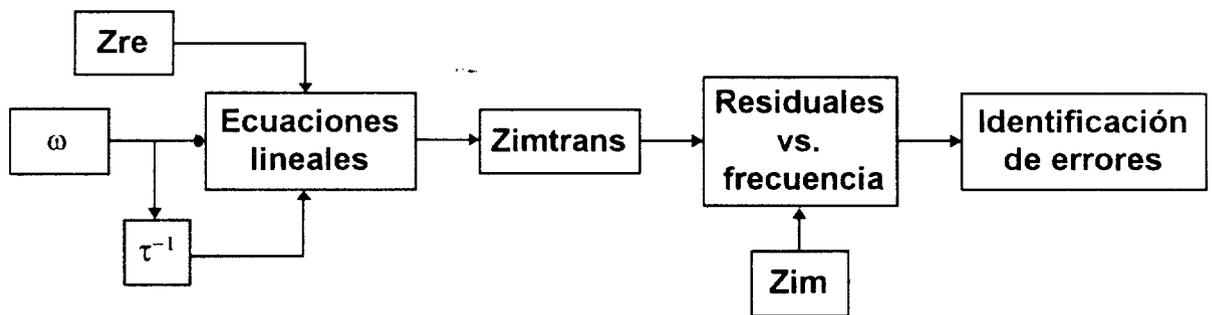


Figura 3.3.- Esquema del procedimiento de empleo del algoritmo implementado.

El cálculo de las componentes reales “transformadas” (Zretrans) a partir de las Zim se realiza de la misma forma, pero ahora utilizando la ecuación (3.8) para establecer el sistema de ecuaciones lineales. Los residuales reales (Δre) se obtienen mediante la ecuación (3.10).

$$\% \Delta \text{re}_i = \frac{Z_{\text{retrans}_i} - Z_{\text{re}_i}}{|Z_i|} * 100 \quad (3.10)$$

Es pertinente aclarar aquí que para la construcción del sistema de ecuaciones lineales se requiere que el número de parámetros R_k sea igual al número de datos experimentales M . En la referencia de Boukamp [17] se menciona que esta condición resulta en un ajuste perfecto cuando el nivel de ruido en los datos es pequeño.

Por otro lado, en la misma referencia se menciona que el presente algoritmo funciona mejor cuando se tienen de 6 a 7 τ_k por década logarítmica de frecuencia (equivalente en este caso a tener de 6 a 7 datos experimentales de impedancia por década).

3.4.3 Descripción del Programa

El algoritmo mencionado en las secciones anteriores se implementó con el paquete Mathematica, versión 2.0, a efecto de aprovechar los comandos de resolución de matrices incluidos en dicho paquete. El diagrama de flujo de la fig. (3.4) describe las acciones que realiza el programa para realizar el algoritmo de interés. La descripción detallada del programa se presenta en el apéndice 1, junto con un breve comentario sobre la acción de cada comando.

Los datos que se alimentan al programa implementado son las frecuencias, las componentes real e imaginaria de la impedancia, recalando que estos datos deben estar consecutivos en ese orden y en una sólo columna en un archivo de tipo texto, a fin de que el programa pueda leerlos.

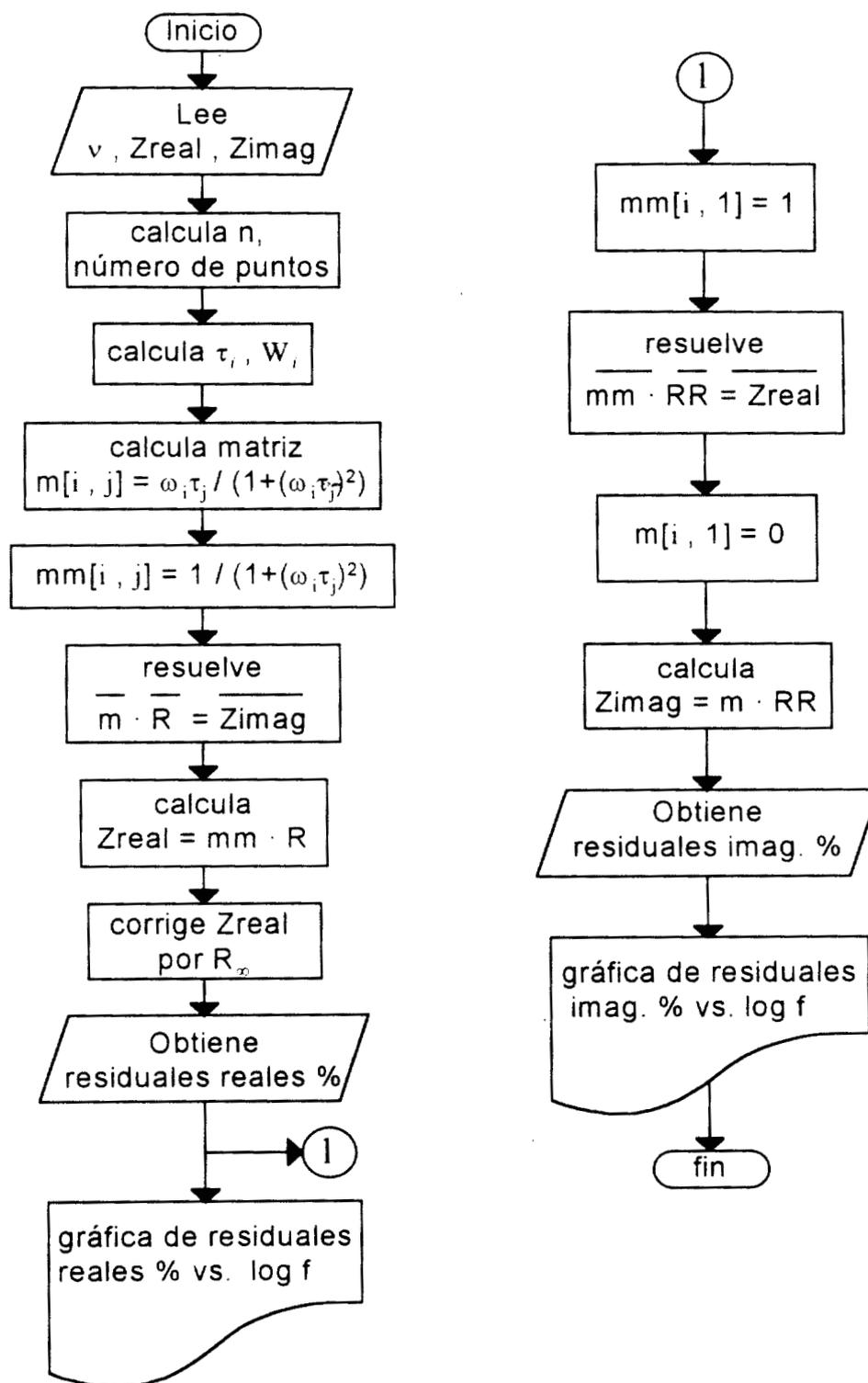


Figura 3.4.- Diagrama de flujo del programa implementado para el análisis de la confiabilidad de las mediciones experimentales de impedancia.

CAPÍTULO 4

CAPÍTULO 4

EVALUACIÓN DEL ALGORITMO DE MODELOS DE MEDICIÓN DE BOUKAMP

Es de gran interés práctico saber si la prueba de confiabilidad de los datos de impedancia, implementada como programa de Mathematica, funciona realmente con los sistemas experimentales de interés en Electroquímica. Por ello se realizaron una serie de estudios tendientes a discernir la utilidad práctica del algoritmo implementado, así como la calidad y el tipo de información que se puede obtener.

Como parte de estos estudios, en el presente capítulo se prueba el funcionamiento del programa desarrollado en Mathematica, en el análisis sea de espectros con características similares a los obtenidos en sistemas faradaicos (circuitos eléctricos reales y simulados) o bien en medidas de impedancia de sistemas electroquímicos que involucran una impedancia faradaica (es decir, una reacción electroquímica).

4.1 Prueba de la Implementación del Programa

Con el fin de probar que el programa elaborado en Mathematica fue implementado correctamente, se ensayó su aplicación a los valores de impedancia producidos por un circuito simulado de prueba, reportado como ejemplo en la misma referencia donde se plantea el algoritmo [17].

El circuito de prueba se simuló mediante el paquete de impedancia "Equivalent Circuit", con los valores de los elementos y el arreglo esquematizado en la fig. (4.1).

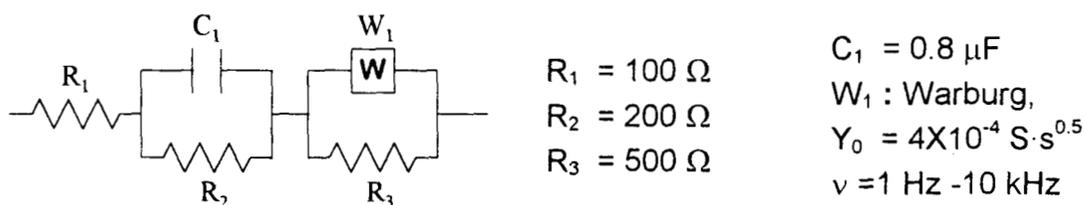


Figura 4.1.- Esquema de un circuito simulado para la obtención de valores de impedancia, utilizados para probar el funcionamiento del programa de cálculo de residuales implementado en Mathematica.

La fig. 4.2 nos muestra el diagrama de Nyquist obtenido con la simulación del circuito de la fig. 4.1. En este diagrama de Nyquist se observa la presencia de dos semicírculos, y los valores de impedancia de los extremos (correspondientes a las frecuencias mayor y menor) tienden hacia un valor finito, por lo que estos datos son propios para ser analizados por el programa implementado en Mathematica.

Al alimentar los valores de impedancia simulados al programa de Mathematica se obtuvieron las gráficas de residuales mostradas en la figura 4.3

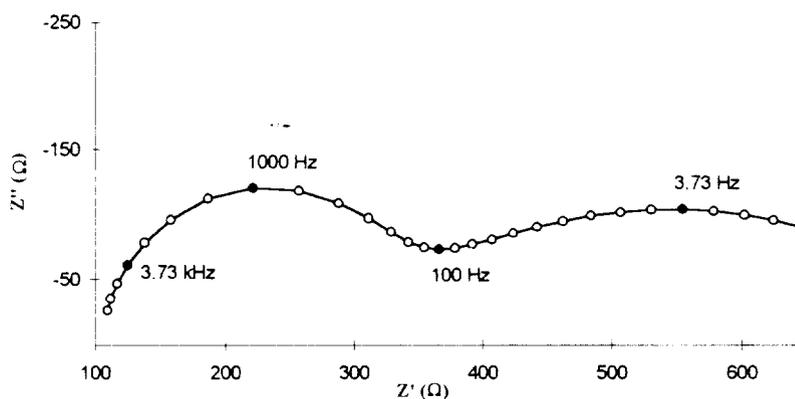


Figura 4.2.- Diagrama de Nyquist obtenido con la simulación del circuito de la fig. 4.1

Las gráficas de residuales de la referencia no muestran con claridad las desviaciones que se dan en los extremos de frecuencia, debido a la escala no optimizada, pero el texto indica la magnitud de las mismas. En las gráficas obtenidas mediante el programa en Mathematica, si son visibles estas desviaciones y su magnitud concuerda con lo señalado en la referencia.

Cabe aclarar que en un ajuste perfecto todos los residuales serían iguales a cero, pero el que existan residuales diferentes de cero nos indica o que el modelo no ajusta perfectamente los datos, o que los residuales son producto del error por redondeo en el cálculo. Sin embargo, para el caso de los residuales reales (fig. 4.3.a), los valores son tan pequeños que se puede decir que existe un ajuste adecuado.

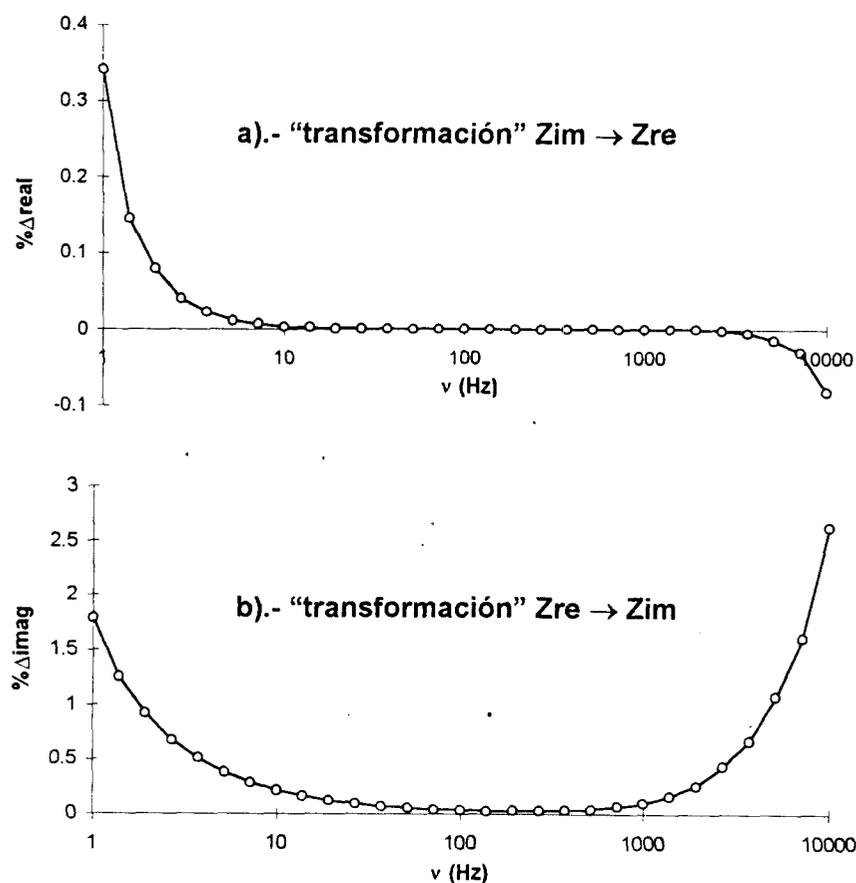


Figura 4.3.- Gráficos de errores residuales obtenidos con el programa de Mathematica, para los valores de impedancia del diagrama mostrado en la fig. 4.2

4.1.1 Modificación del Programa en el Cálculo de los Residuales Imaginarios

Para los residuales imaginarios(fig. 4.3.b), la magnitud de estos es mayor (de hasta un 3%), por lo que no se considera bueno el ajuste. Un intento por mejorar esta parte del ajuste considera la adición de un inductor (L) y un capacitor (C) en serie (fig 4.4) al circuito de Voigt originalmente planteado. La adición de L y C al circuito original se justifica argumentando que estos elementos en serie contribuyen únicamente a la parte imaginaria de la impedancia, por lo que esta contribución nunca se podría extraer del conjunto de componentes reales.

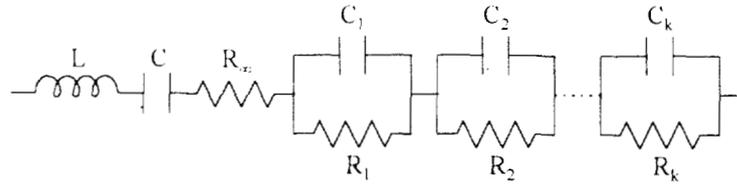


Figura 4.4.- Circuito de Voigt modificado

Una optimización del ajuste por mínimos cuadrados se realiza entonces considerando al circuito modificado, mediante el siguiente procedimiento: La suma del cuadrado de los residuales imaginarios, ponderados por el módulo de impedancia, queda expresada para el circuito modificado por la ecuación (4.1).

$$S = \sum_{i=1}^n W_i \left[Z_{im_i} - Z_{im}(\omega_i) - L\omega_i + \frac{X}{\omega_i} \right] \quad (4.1)$$

donde $W_i = 1/|Z_i|^2$, es el factor de ponderación, Z_{im_i} es la componente imaginaria analizada, $Z_{im}(\omega_i)$ es la componente imaginaria "transformada" sin optimizar, L es la inductancia, y $X = 1/C$ es la reactancia capacitiva. Los tres últimos términos conforman la componente imaginaria corregida. Derivando la ecuación anterior con respecto a L y X por separado e igualando a cero, obtenemos un sistema de ecuaciones lineales con dos incógnitas, L y X :

$$\left(\sum_{i=1}^N W_i \omega_i^2 \right) L - \left(\sum_{i=1}^N W_i \right) X = \sum_{i=1}^N W_i \omega_i [Z_{im_i} - Z_{im}(\omega_i)] \quad (4.2)$$

$$-\left(\sum_{i=1}^N W_i \right) L + \left(\sum_{i=1}^N \frac{W_i}{\omega_i^2} \right) X = \sum_{i=1}^N \frac{W_i}{\omega_i} [Z_{im}(\omega_i) - Z_{im_i}] \quad (4.3)$$

Al resolver este sistema de ecuaciones obtenemos los valores de L y C que mejor ajustan los datos, por lo que los residuales deben ser menores que los obtenidos al no considerar esta corrección. Este procedimiento de optimización también fue

implementado en Mathematica, agregando los comandos necesarios al programa original. Las líneas agregadas se muestran en la parte B del apéndice 1.

Esta parte del programa se probó alimentándole nuevamente los datos de impedancia correspondientes al diagrama de la fig. 4.2. Esta vez se obtuvo la dispersión mostrada en la fig. 4.5, y en ella se observa que efectivamente los residuales son menores que cuando no se incluyen la capacitancia e inductancia adicionales (Compárese la escala de ordenadas en esta gráfica de residuales con respecto a la de la fig. 4.3.b). Otra vez, los resultados concuerdan con los mencionados en la referencia.

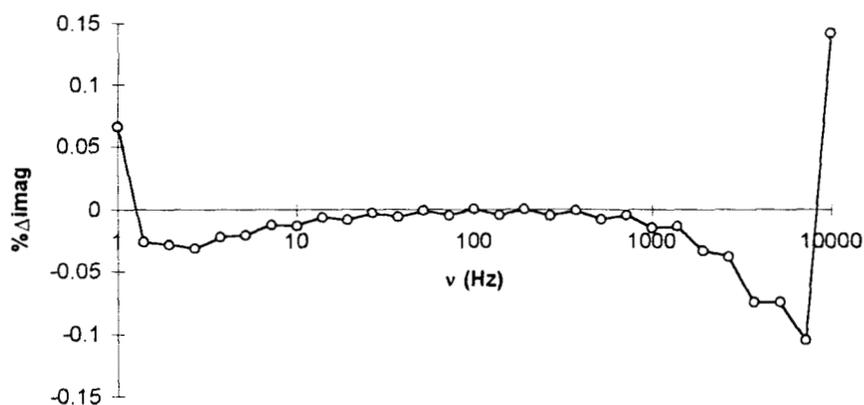


Figura 4.5.- Gráfico de residuales imaginarios, calculados para los valores de impedancia de la fig. 4.2. El cálculo se realizó introduciendo un ajuste y optimización mediante el circuito de Voigt modificado (fig. 4.4)

4.2 Prueba del programa con sistemas que involucran impedancias faradaicas

Se probó el uso del programa de Mathematica en la realización de análisis de confiabilidad de las medidas de impedancia, para sistemas que presentan en el diagrama de Nyquist uno o más semicírculos y cuyos extremos tienden hacia un valor finito de impedancia. En sistemas electroquímicos que producen este clase de espectros se encuentra involucrada por lo menos una resistencia que representa a la reacción electroquímica.

En este estudio se desarrollaron tres tipos de pruebas:

- a).- Aplicación del programa de validación a valores de impedancia simulados por computadora.
- b).- Aplicación del programa a medidas experimentales de impedancia de circuitos eléctricos (celda de prueba).
- c).- Aplicación del programa a medidas experimentales de impedancia para un sistema electroquímico con transferencia de carga.

Cada una de las pruebas, junto con la información obtenida de ellas, se detalla a continuación.

4.2.1 Aplicación del programa de validación a valores de impedancia simulados

Experimental

Se simularon valores de impedancia para el circuito $R_1(R_2C)$ esquematizado en la fig. 4.6, del que se conoce produce un semicírculo en el diagrama de Nyquist y es factible de ser analizado con las transformadas de Kramers-Kronig.

Para la simulación de los valores de impedancia se utilizó el programa "Equivalent Circuit" de Boukamp [18]. Se produjeron varios conjuntos de valores iguales, en el intervalo de frecuencias de 1 Hz a 10 kHz, pero adicionando a los conjuntos (con una opción del programa Equivalent Circuit) una distribución aleatoria de errores residuales con una desviación estándar relativa diferente para cada conjunto. Las desviaciones estándar ensayadas fueron 0.0, 0.1, 0.5, 1.0 y 5%. Los valores de v , Z' y Z'' así generados, fueron alimentados como datos experimentales al programa de validación y se obtuvieron sus gráficas de residuales.

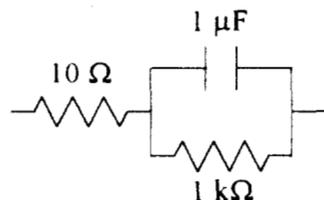


Figura 4.6.- Esquema del circuito $R(RC)$ empleado en la obtención de datos de impedancia alterados con errores aleatorios.

Resultados y discusión

4.2.1.1 Circuito R(RC) sin adicionar errores aleatorios

En la fig. 4.7 se presentan los diagramas de Nyquist y Bode para el circuito R(RC) simulado sin adicionar errores aleatorios.

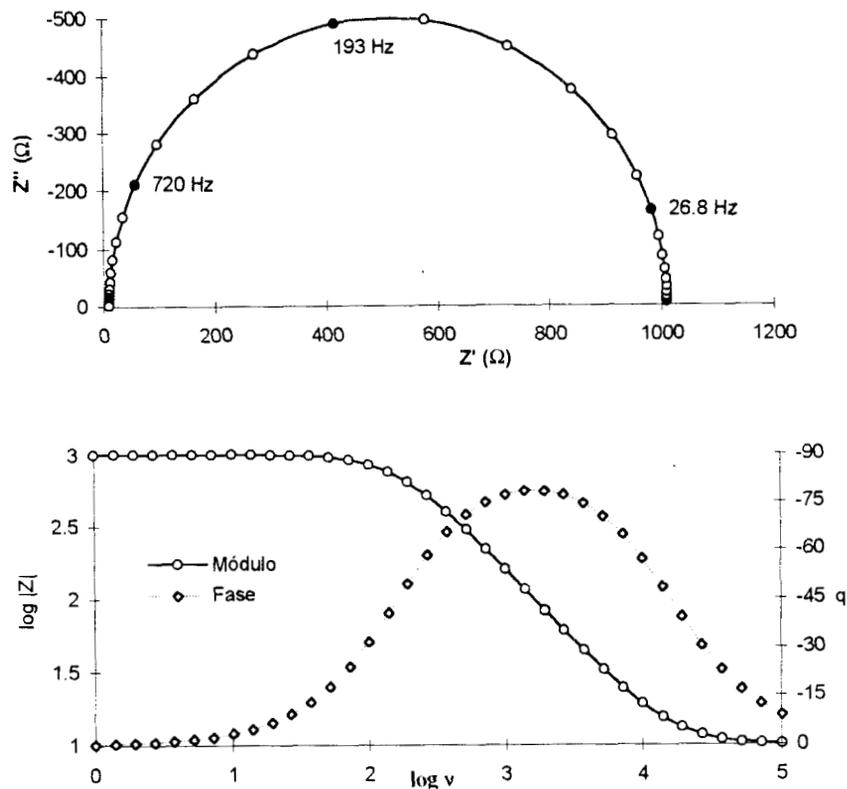


Figura 4.7.- Diagramas de Nyquist y Bode correspondientes a la impedancia sin alterar del circuito mostrando en la fig. 4.6

En el diagrama de Nyquist (4.7.a) se observa un semicírculo, característico de este circuito y en Bode (4.7.b) encontramos claramente diferenciadas las tres regiones de predominio de cada elemento (dos resistencias y un capacitor).

Los valores de impedancia correspondientes a estos diagramas se alimentaron al programa de validación y se obtuvo como resultado los gráficos de residuales mostrados en la fig. 4.8.

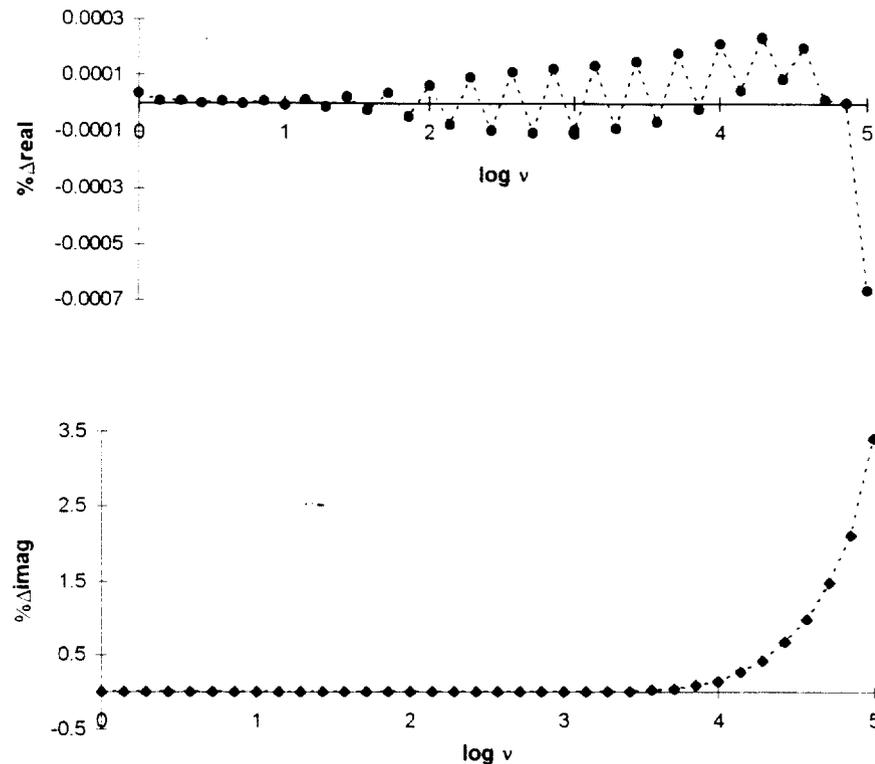


Figura 4.8.- Residuales obtenidos mediante el programa de validación para las mediciones de impedancia no alteradas del circuito de la fig. 4.6

Como se puede observar, los residuales reales son de muy pequeña magnitud ($\sim 0.0007\%$ el mayor), lo que nos indica que el modelo de Voigt se ajusta adecuadamente para esta parte de la transformación a los datos de impedancia alimentados.

No es este el caso para los residuales imaginarios, en donde se observan residuales grandes a altas frecuencias, evidenciando una pérdida de ajuste de los datos a estas frecuencias. La aplicación de la subrutina de mejoramiento del ajuste (descrita en la sección 4.1.1) produce la gráfica mostrada en la fig 4.9.

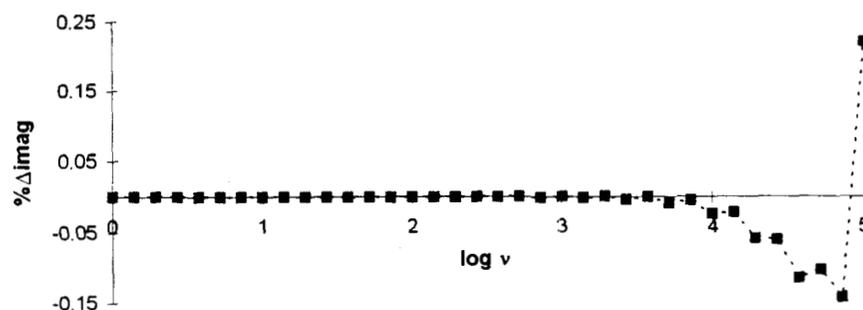


Figura 4.9.- Gráfico obtenido con la subrutina de mejoramiento del cálculo de residuales imaginarios para la impedancia simulada del circuito de la fig. 4.6

En ésta observamos que existe un mejoramiento del ajuste, puesto que los residuales son más pequeños. Sin embargo, se tienen todavía desviaciones grandes en las altas frecuencias, siendo mucho mayores que los residuales reales. Cabe recordar que los residuales obtenidos para los datos sin alteración con errores aleatorios, se deben únicamente a la pérdida de ajuste del modelo empleado, y es importante que sean de pequeña magnitud porque son desviaciones inherentes al método y siempre estarán presentes en la aplicación del algoritmo implementado.

Los resultados anteriores evidencian que el cálculo de los residuales imaginarios mediante este método no es lo suficientemente preciso, con lo implementado hasta el momento, para verificar la confiabilidad de mediciones de impedancia. Queda entonces como necesidad que la exploración futura de mejoras al algoritmo resuelva el problema de la pérdida de ajuste al modelo.

4.2.1.2 Circuito R(RC) alterado con errores aleatorios

En la fig. 4.10 se muestran los diagramas de Nyquist y Bode para una serie de datos alterados con una distribución de errores aleatorios con 0.1% de desviación estándar.

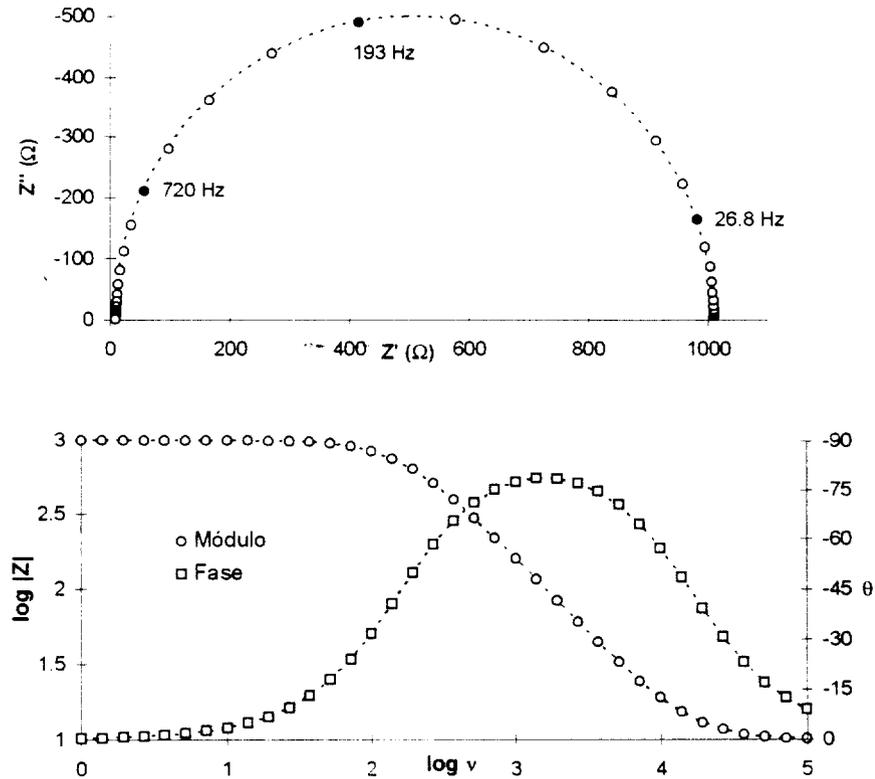


Figura 4.10.- Diagramas de Nyquist y Bode con datos de impedancia simulados (para el circuiito de la fig. 4.6) y alterados con una distribución de errores aleatorios ($\sigma = 0.1\%$)

Dicha alteración de los datos no causa una distorsión apreciable en los diagramas (la línea a trazos representa a los datos sin errores). El gráfico de residuales reales, obtenido con el programa de Mathematica al alimentar estos datos, se presenta en la fig 4.11:

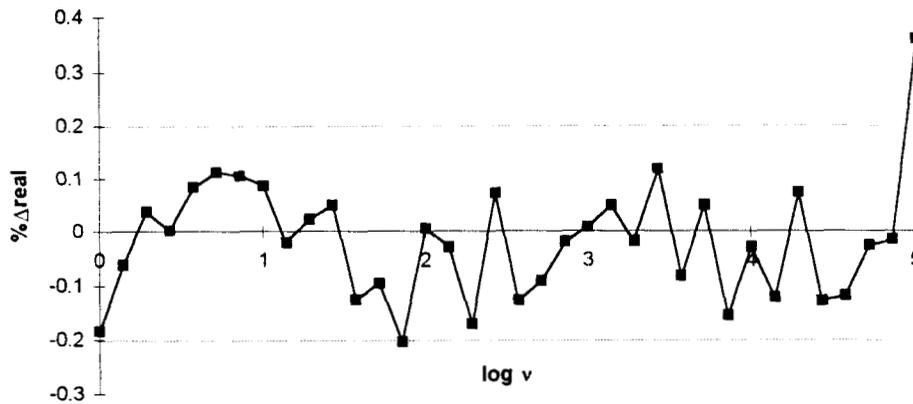


Figura 4.11.- Gráfico de residuales, obtenidos con el programa de validación de mediciones de impedancia, para los espectros mostrados en la fig. 4.10

En esta gráfica se observa una dispersión de los puntos a uno y otro lado del eje de frecuencias, que podemos calificar de manera cualitativa como aleatoria. La importancia de este resultado estriba en que demuestra que el algoritmo implementado es capaz de detectar la presencia de errores aleatorios en las medidas de impedancia y confirma que el circuito Voigt es un modelo de medición adecuado para verificar la confiabilidad de las mediciones de impedancia.

Una observación importante a destacar es que casi todos los puntos caen dentro de las líneas de trazos ($\pm 0.2\%$), lo que en una primera aproximación nos daría el ancho de la dispersión de los errores residuales.

Si consideramos a esta dispersión como una distribución Gaussiana, podríamos estimar su desviación estándar (σ), a partir de la gráfica, aproximadamente igual a 0.1%. Esta estimación se apoya en la premisa de que en una distribución de este tipo, ~95% de la población se encuentra dentro de un intervalo de $\pm 2\sigma$.

El programa 'Equivalent Circuit', con el que se simulaban los datos de impedancia y la distribución aleatoria de errores, no nos proporciona un listado de las magnitudes de estos errores, sino únicamente los datos de impedancia con los errores ya incluidos. Sin embargo, es posible calcular con las relaciones 3.9 y 3.10 del capítulo anterior, estos errores residuales (que aquí llamaremos la "distribución exacta"), ya

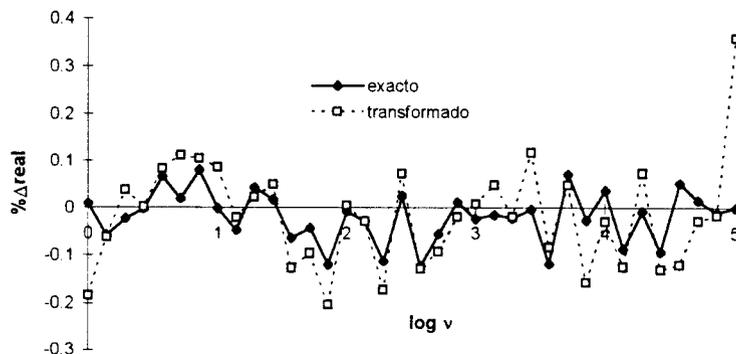


Figura 4.13.- Superposición de las figs. 4.11 y 4.12.

A efecto de tener una comparación cuantitativa, se calculó σ para las dos distribuciones de residuales: la "exacta" y la obtenida en Mathematica. Se estimó un valor de 0.05 y 0.11, respectivamente. Acerca de estos resultados es importante destacar lo siguiente:

- El programa *Equivalent Circuit* con el que se agregaron errores a los datos de impedancia simulados, creó una distribución de residuales reales con una $\sigma = 0.05\%$, aunque en el momento de generación de los errores aleatorios se alimentó una instrucción para que produjera una distribución con $\sigma = 0.1\%$.

No se conoce el origen de esta discrepancia, pero es probable que se deba a la manera de generar esta distribución aleatoria: Los errores simulados pueden estar calculados por el paquete en relación a la magnitud de la impedancia, o al valor de una o ambas componentes de la impedancia a cada frecuencia, esto no se sabe. La tabla IV.I muestra la presencia de diferencias como la comentada, para datos alterados con diferentes niveles de ruido.

- Por otro lado, se tiene que la desviación estándar de la distribución de residuales obtenidos con el programa de validación en Mathematica, es aproximadamente el doble de la distribución "exacta" (ver tabla IV.I), para los diferentes niveles de ruido simulado, por lo que se infiere que los residuales calculados con el programa de validación están sobrevaluados. Es posible que esto sea atribuible a la precisión del método de cálculo de los residuales.

Tabla IV.I

Error alimentado (σ) %	Desviación Estándar Calculada		
	Distribución "exacta" (%)	Distribución de Mathematica	
		completa (%)	refinada (%)
0.1 (a)	0.054	0.11	0.09
0.1 (b)	0.064	0.14	0.11
0.1 (c)	0.064	0.12	0.10
0.5	0.25	0.71	0.46
1	0.89	1.01	--
5	3.3	7.83	4.2

Se observó que en la mayoría de los diferentes niveles de error, los residuales correspondientes a las frecuencias de los extremos (la frecuencia menor y mayor) están muy disparados respecto a las magnitudes de los demás residuales. La exclusión de estos valores en el cálculo de la desviación estándar, tomado como un refinamiento de dicho cálculo, produce valores más cercanos (ver tabla IV.I) a la desviación estándar de las distribuciones "exactas" correspondientes. De acuerdo con los datos de la tabla IV.I, cuando el nivel de error es más grande, el algoritmo implementado ajusta mejor los datos de impedancia.

4.2.1.3 Circuito R(RC) alterado con errores sistemáticos

Una parte complementaria de las simulaciones de datos de impedancia modificados con errores aleatorios, comprende el estudio de cómo se modifica un gráfico de residuales cuando se ve alterado por errores sistemáticos. Por esto, se intentó simular la presencia de un error sistemático en los valores de impedancia del circuito R(RC), fig. 4.7. Esto se hizo incrementando al módulo de la impedancia en una cantidad que varía de manera lineal (deriva de 1Ω por punto) con cada frecuencia (esto se podría pensar similar a un descenso de temperatura durante un experimento).

Los datos así alterados se alimentaron al programa de validación y se obtuvieron las gráficas de residuales reales mostrada en la fig. 4.14.

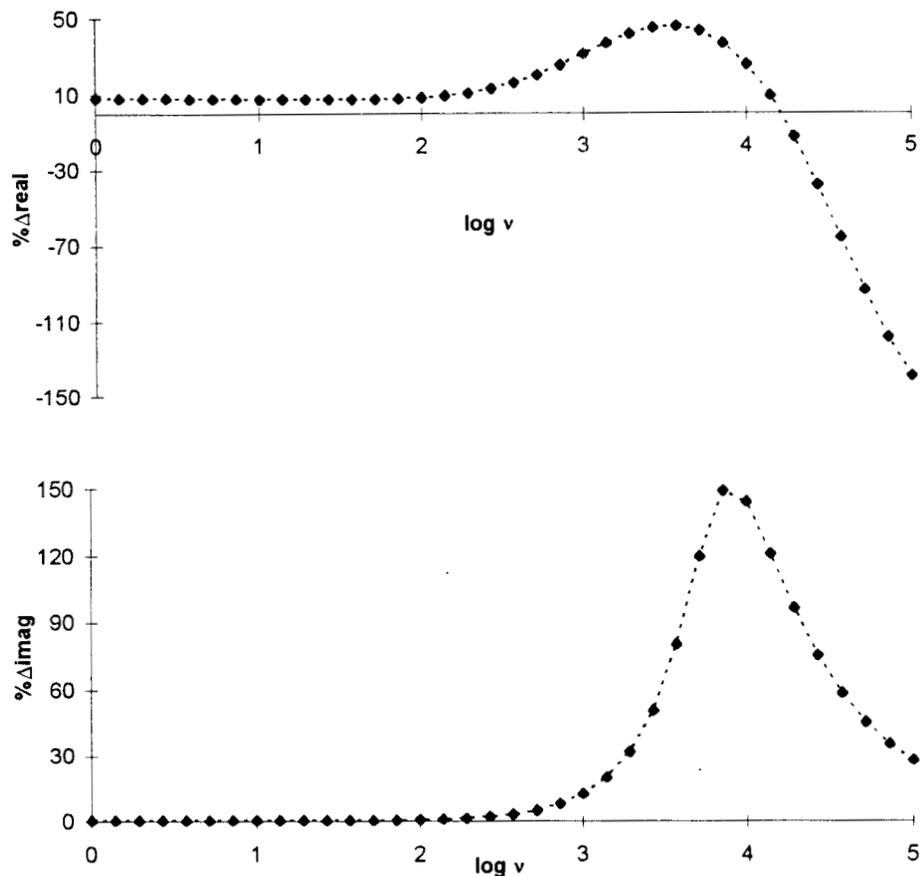


Figura 4.14.- Gráficos de residuales obtenidos por aplicación del programa de validación a medidas de impedancia simuladas, alteradas con un error sistemático (deriva de 1Ω por punto).

Como se ve, la distribución de residuales sobre el eje frecuencias no es aleatoria, pero no es posible, con la información disponible, dar una explicación acerca de la forma de la tendencia obtenida. No se sabe además si es correcta la forma en que se simuló el error sistemático, o si se necesita afectar también al ángulo de fase y en qué proporción. Estudios posteriores sobre estos aspectos deben dilucidar estas cuestiones.

4.2.1.4 Comentarios Finales Sobre la Prueba del Programa con Datos Simulados

A manera de comentario final sobre esta sección, se apunta lo siguiente: El programa implementado para la validación de datos de impedancia produce una distribución de residuales reales que se asemeja a la distribución verdadera de los errores simulados; esto para el caso particular de errores aleatorios.

Las magnitudes de los residuales se encuentran sobrevaluados, con una σ un poco menor al doble de la σ verdadera. Aún con esta desviación, la obtención de los residuales reales mediante el algoritmo implementado nos proporciona un medio valioso para estimar la magnitud de los errores aleatorios.

Los residuales imaginarios obtenidos mediante este algoritmo son muy grandes a altas frecuencias (arriba de 1000 Hz para el circuito y el intervalo de frecuencias empleado), debido a un mal ajuste de los datos al circuito de Voigt, por lo que su uso no es recomendable. Se debe seguir trabajando sobre esta parte del algoritmo a fin de optimizarlo.

Se inició el estudio de la influencia de errores sistemáticos en los espectros de impedancia, sin embargo, se necesita llevar a cabo un estudio más completo de este aspecto, que se vislumbra como un tema con muchas posibilidades.

4.2.2 Aplicación del Programa a Medidas Experimentales de Impedancia de Circuitos Eléctricos.

Experimental

Para la obtención de medidas de impedancia de circuitos eléctricos se utilizó una celda de prueba o celda fantasma, compuesta de resistores y capacitores de alta precisión. Los circuitos y los valores de sus elementos se muestran en la tabla IV.II.

La impedancia de estos arreglos se midió mediante un analizador de respuesta de frecuencia (FRA SI 1255) acoplado a una interfase electroquímica (potenciostato EI SI 1286), ambos de la marca Schulemberg, Solartron. El sistema de medición se esquematiza en la fig.4.15.

Tabla IV.II

CIRCUITO	ELEMENTOS						
	R_0	R_1	C_1	R_2	C_2	R_3	C_3
$R_0(R_1C_1)$	7Ω	90Ω	$4.7\mu F$	--	--	--	--
$(R_1C_1)(R_2C_2)$	--	$278\text{ k}\Omega$	0.6 nF	$680\text{ k}\Omega$	21 nF	--	--
$R_0(R_1C_1)(R_2C_2)(R_3C_3)$	$1\text{ k}\Omega$	$20\text{ k}\Omega$	9.8 nF	$50\text{ k}\Omega$	$0.33\mu F$	$20\text{ k}\Omega$	$130\mu F$

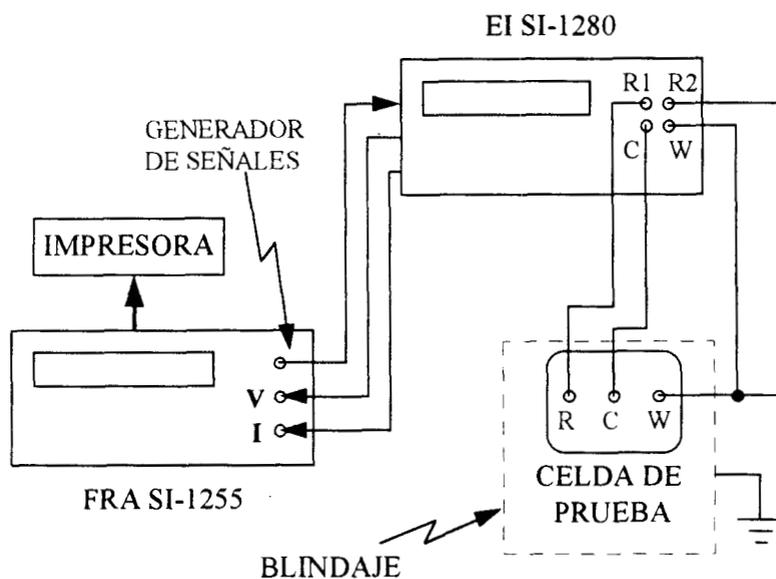


Figura 4.15.- Esquema del arreglo experimental utilizado para medir la impedancia de la celda de prueba.

Resultados y Discusión

4.2.2.1 Circuito $(R_1C_1)(R_2C_2)$

Uno de los conjuntos de datos experimentales obtenidos para el circuito $(RC)(RC)$ produjeron los diagramas de Nyquist y Bode de la fig. 4.16.

En éstos se observan claramente definidos dos arreglos de resistencia y capacitor (RC) . Obsérvese cómo de estos diagramas se pueden calcular aproximadamente los valores de las resistencias, los que coinciden con sus valores nominales conocidos.

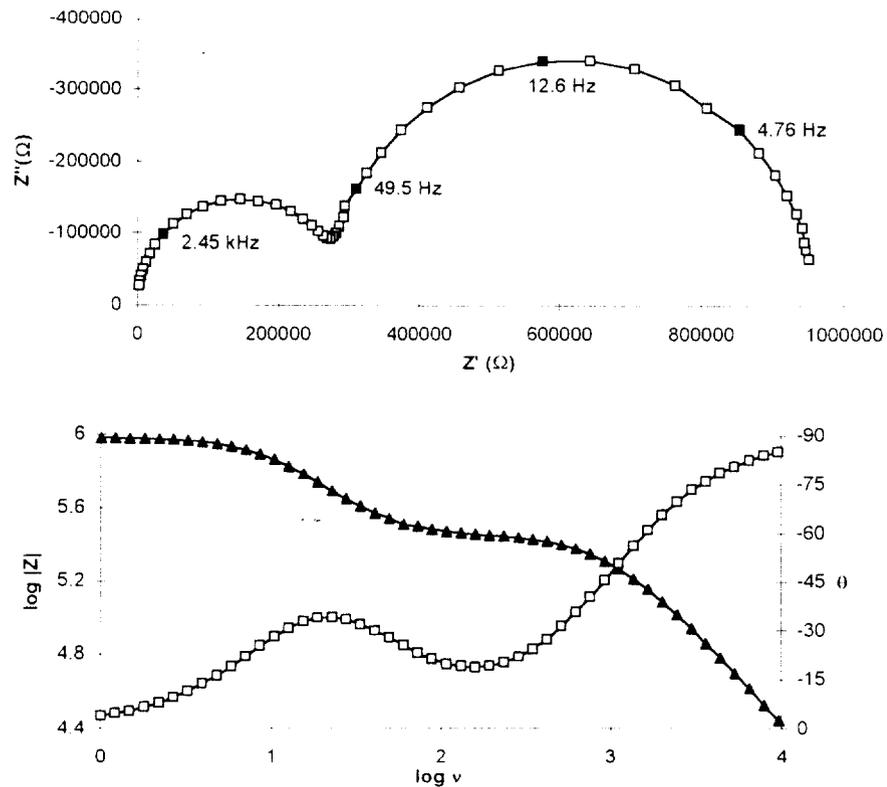


Figura 4.16.- Datos experimentales de impedancia obtenidos para el circuito eléctrico $(R_1C_1)(R_2C_2)$ reseñado en la tabla IV.II

Al procesar estos datos con el programa de validación se encontró que cuando se incluían todos los datos (48 puntos, en un intervalo de frecuencias de 1Hz a 10 kHz), la gráfica de residuales reales, fig. 4.17, mostró una tendencia no aleatoria, ya que todos los residuales se situaron por encima del eje de frecuencias.

Sin embargo, cuando se incluyó sólo la mitad de datos (tomando puntos alternados en todo el intervalo de frecuencias, por ejemplo todos los puntos pares o todos los puntos nones), se observaba una tendencia aleatoria de los residuales reales a lo largo del eje de frecuencias (fig. 4.18).

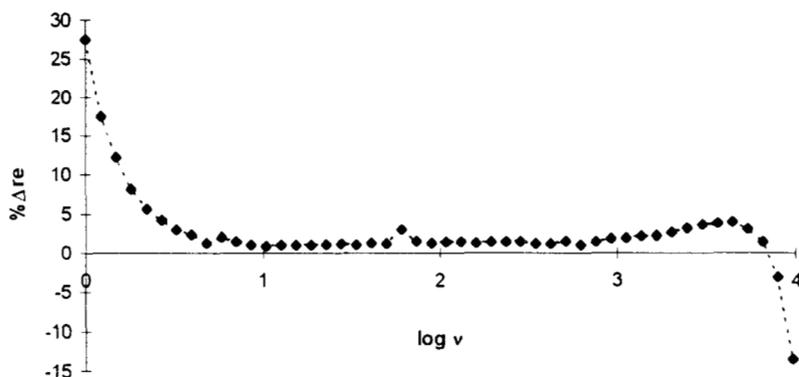


Figura 4.17.- Gráfico de residuales reales obtenido al procesar con el programa de validación el conjunto completo de datos de la fig. 4.16.

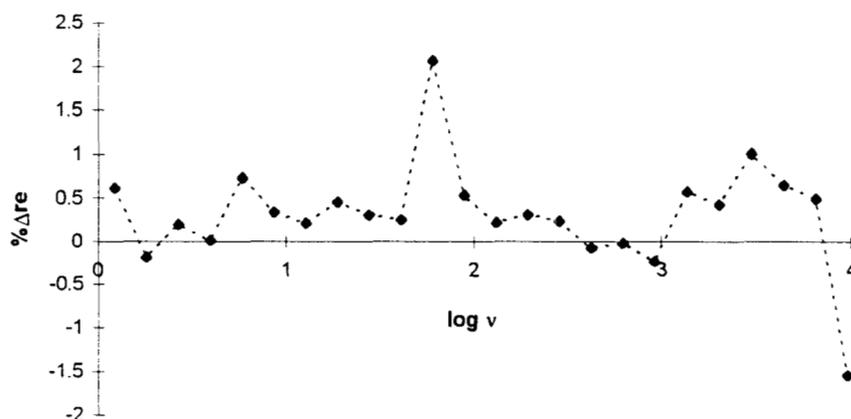


Figura 4.18.- Gráfico de residuales reales obtenido al procesar con el programa de validación la mitad de los datos de la fig. 4.16.

Esto indica que la rutina de validación empieza a perder precisión cuando aumenta el número de datos, después de un cierto número de éstos [17]. Lo anterior es comprensible porque entre mayor número de datos a procesar, la matriz a resolver es mas grande y los errores de cálculo por redondeo son más importantes.

Durante el uso del programa de validación implementado en Mathematica, se ha encontrado que arriba de 40 datos ya se tiene una pérdida de ajuste considerable, con lo que las gráficas de residuales se ven distorsionadas. Es muy importante recalcar este hecho para evitar interpretaciones erróneas.

Sin embargo, también hay que evitar tener muy pocos datos pues esto implica pérdida de información del sistema. Un número recomendable de datos a procesar con el presente algoritmo, de acuerdo con la referencia [17], se encuentra entre 6 y 7 puntos por década logarítmica de frecuencia, aunque en nuestro caso se encontró que 5 puntos por década sigue siendo adecuado.

4.2.2.2 Circuito $R_0(R_1C_1)(R_2C_2)(R_3C_3)$

Otro ejemplo de pérdida de precisión semejante a la discutida arriba se ilustra con los datos de un circuito $R(RC)(RC)(RC)$, cuyos diagramas de Nyquist y Bode se presentan en la fig. 4.19.

Cuando se alimentaron al programa de validación el conjunto completo de datos (63 puntos en un intervalo de 0.01Hz a 22 kHz) se obtuvo un gráfica de residuales reales con una tendencia ligeramente sesgada hacia un lado del eje de frecuencias, fig. 4.20, y cuando se introdujo sólo la mitad de los datos (también alternados en todo el intervalo de frecuencias), se obtuvo una tendencia aleatoria de los residuales sobre el eje de frecuencias, fig. 4.21.

Observemos que en ambas gráficas de residuales aparece un punto muy alejado del eje de frecuencias, lo que nos sugiere un error experimental grande en esa medición, aunque esta desviación es apenas perceptible en el ángulo de fase (en $\log v \approx 3.3$) de la fig. 4.19.

Cabe mencionar que se estudiaron estos circuitos porque son sistemas experimentales con componentes estables y bien caracterizados, por lo que esperaríamos que sólo contuvieran errores aleatorios (a reserva de mantener controladas las condiciones experimentales, como la temperatura o el funcionamiento del equipo de medición, que pueden originar errores sistemáticos).

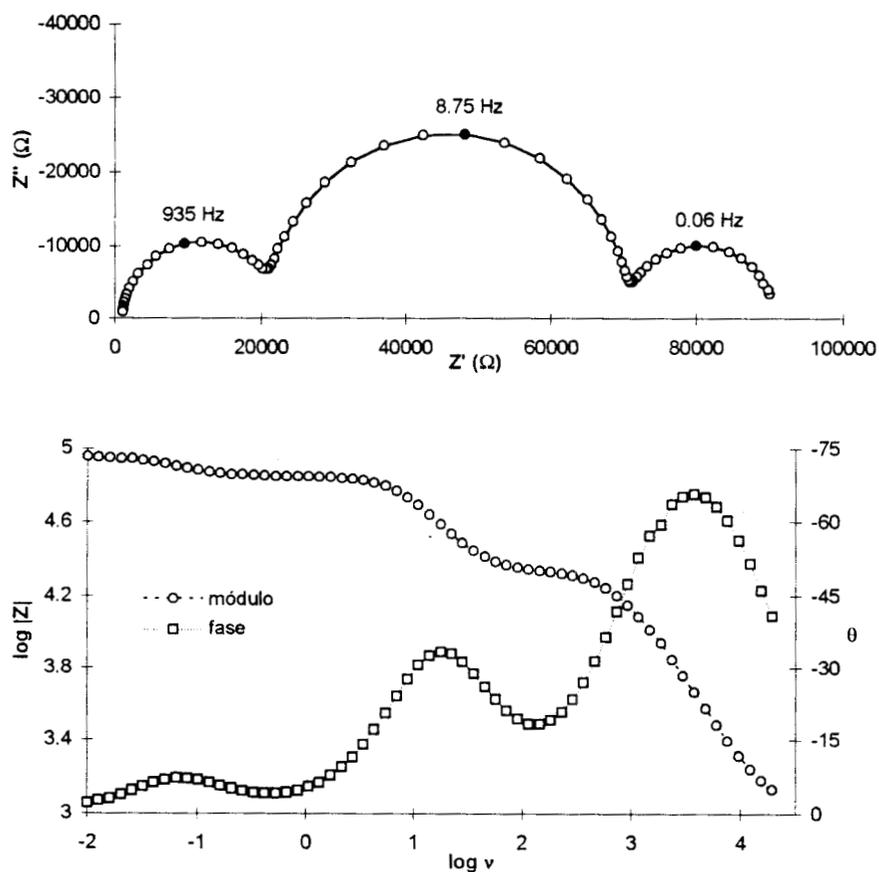


Figura 4.19.- Diagramas de Nyquist y Bode de los datos de impedancia medidos en el circuito $R_0(R_1C_1)(R_2C_2)(R_3C_3)$, reseñado en la tabla IV.II

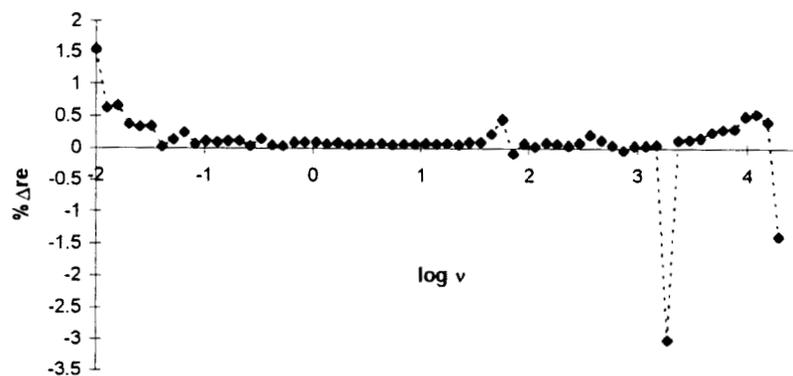


Figura 4.20.- Residuales obtenidos en el análisis de los datos completos de la fig. 4.19

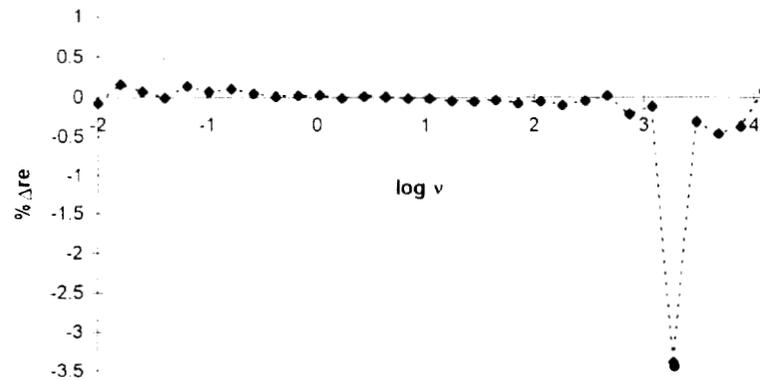


Figura 4.21.- Residuales obtenidos en el análisis de la mitad de los datos de la fig. 4.19

Como una forma de confirmar que los datos mencionados en este apartado contienen predominantemente errores aleatorios, se llevó a cabo un análisis de CNLS de los mismos mediante el paquete Equivalent Circuit. Se encontró con este análisis que los valores optimizados de los elementos eléctricos concuerdan con sus valores nominales y que los errores residuales calculados con este paquete presentan una tendencia aleatoria.

4.2.2.3 Circuito $R_0(R_1C_1)$

Por último, se realizaron mediciones de impedancia en un circuito R(RC). Los valores obtenidos se presentan en los diagramas de la fig. 4.22. Aparentemente estos diagramas no muestran distorsiones apreciables.

Estos valores experimentales se alimentaron al programa implementado en Mathematica, con lo que se obtuvo la gráfica de residuales reales correspondiente, fig. 4.23. Se debe hacer notar la similitud entre esta gráfica de residuales reales y la obtenida en el apartado correspondiente a la simulación de errores sistemáticos, fig. 4.14.a.

Aquí es evidente que no existe una tendencia aleatoria de los residuales, lo que lleva a concluir, basados en los criterios expuestos en el capítulo 3, que estos datos no cumplen con las transformadas de Kramers-Kronig y consecuentemente con sus condiciones inherentes.

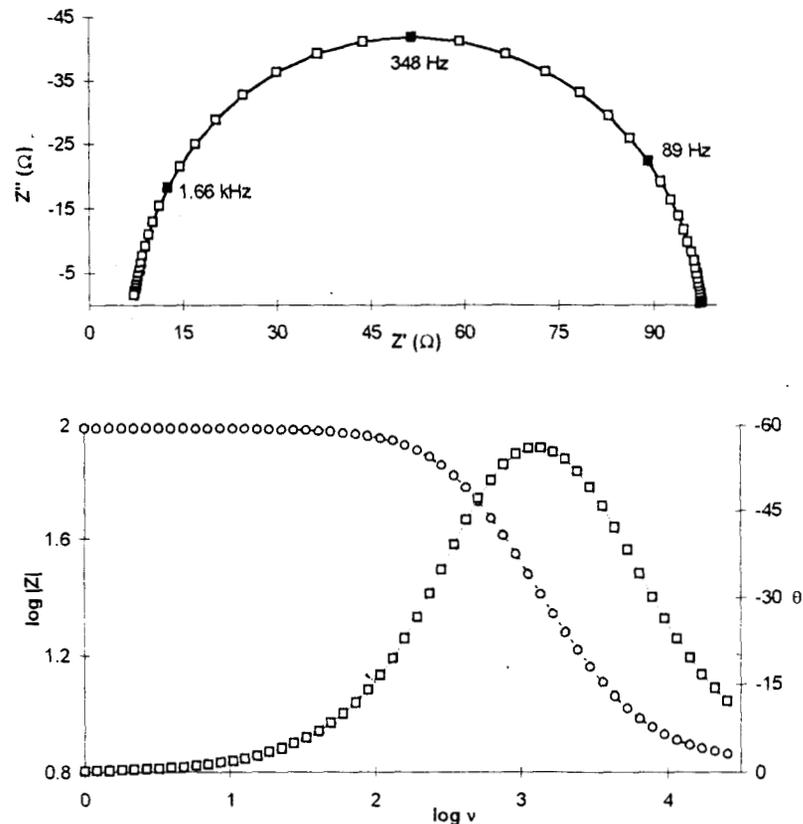


Figura 4.22.- Datos medidos de impedancia del circuito eléctrico $R_0(R_1C_1)$ descrito en la tabla IV.II

Dicho de otra manera, los datos contienen errores sistemáticos. Este es un resultado inesperado, puesto que las mediciones de impedancia se realizaron en condiciones controladas similares a las de los experimentos revisados en las secciones anteriores.

Probablemente los errores sistemáticos mencionados se deban a la presencia de una perturbación sobre la línea de alimentación de energía de los equipos o a que los componentes electrónicos no hubieran llegado a un nivel de estabilidad durante el

desarrollo del experimento. Un análisis mediante CNLS produce un mal ajuste de los datos y también residuales reales que no siguen una tendencia aleatoria, lo que confirma la presencia de errores sistemáticos.

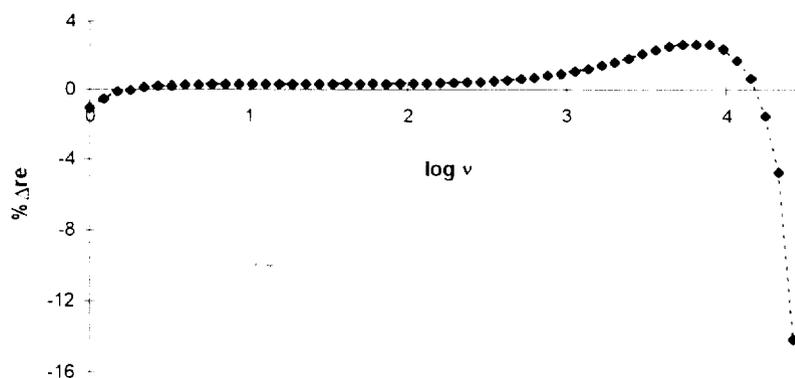


Figura 4.23.- Gráfico de residuales reales obtenido con el programa de validación aplicado a los datos de la fig. 4.22

La discusión anterior confirma la importancia de hacer un estudio extenso del efecto de errores sistemáticos en los datos de impedancia y en la forma de las gráficas de residuales.

4.2.3 Aplicación del Programa a Medidas Experimentales de Impedancia para un Sistema Electroquímico con Transferencia de Carga

Experimental

Para esta prueba se utilizaron datos obtenidos en el estudio de una solución de Fe(III)/Fe(II) 10^{-3} M en H_2SO_4 (pH=0), realizado en las siguientes condiciones:

Electrodo de trabajo: Pt, en disco rotatorio 500 rpm

Electrodo Auxiliar: grafito

Electrodo de referencia: sulfato mercuroso

Amplitud de la perturbación: 2 mV

Intervalo de frecuencia: 0.1 Hz a 10kHz

Barrido de altas a bajas frecuencias, 6 puntos por década

Se utilizó el mismo equipo de medición y un arreglo experimental semejante al presentado en la fig. 4.15. La temperatura del sistema se controló con un baño recirculador de agua. Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo al potencial de corriente nula.

Antecedentes

Se ha encontrado en otras pruebas experimentales [19] que la respuesta de este sistema evoluciona con el tiempo, y esta evolución es más pronunciada inmediatamente después de realizar una limpieza del electrodo de trabajo. Esto permite una oportunidad excelente para probar si realmente el programa implementado en Mathematica es capaz de detectar los errores involucrados en mediciones de impedancia de un sistema electroquímico con transferencia de carga.

Resultados y Discusión

4.2.3.1 Identificación de errores sistemáticos

Para el sistema electroquímico estudiado se analizó primeramente un conjunto de datos de impedancia, tomados a 45°C, que presentaron los diagramas de Nyquist y Bode de la fig. 4.24. Para estos datos se midió la impedancia del sistema enseguida de haber realizado la limpieza del electrodo de trabajo.

En el diagrama de Nyquist se nota la presencia de dos semicírculos traslapados, que se pueden interpretar en términos de circuitos equivalentes como un arreglo en serie de dos circuitos (RC). Por lo menos una de estas resistencias se puede asociar a una reacción electroquímica.

Como el experimento se realizó justo después de realizar la limpieza del electrodo, se espera entonces que el sistema no se encuentre estabilizado y que esto sea reflejado en la gráfica de residuales como una tendencia no aleatoria (teniendo como premisa que la rutina de validación trabaja adecuadamente).

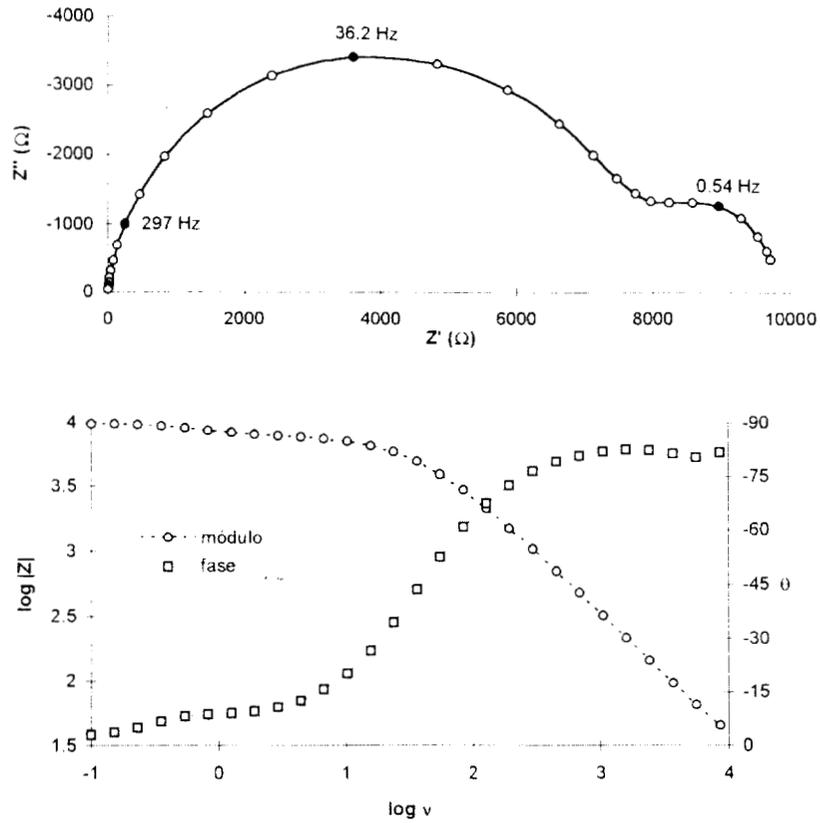


Figura 4.24.- Medidas experimentales de impedancia a 45°C de una solución $\text{Fe(III)/Fe(II)}10^{-3} \text{ M}$ en H_2SO_4 ($\text{pH} = 0$).

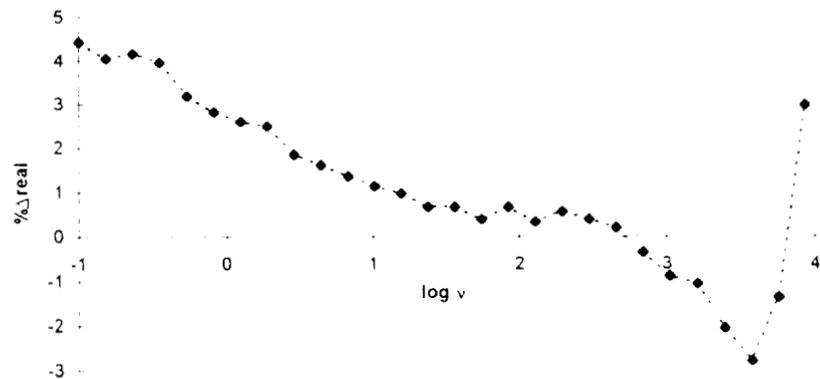


Figura 4.25.- Gráfico de residuales reales para los datos de la fig. 4.24, procesados con el programa de validación implementado.

La gráfica de residuales reales se presenta en la fig. 4.25, y ésta confirma la suposición formulada antes: Se tiene una tendencia no aleatoria que sugiere la presencia de errores sistemáticos en los datos, esto es, el sistema está evolucionando con el tiempo.

4.2.3.2 Identificación de errores aleatorios

Se presenta aquí también un conjunto de mediciones experimentales (fig. 4.26) para el mismo sistema de la sección anterior, pero ahora tomadas a 20°C y después de haber transcurrido un tiempo largo desde la limpieza del electrodo de trabajo.

El gráfico de residuales reales obtenido al procesar estos valores experimentales de impedancia se muestra en la fig. 4.27. Se observa en esta gráfica una tendencia aleatoria de los residuales sobre el eje de frecuencias y además, que las magnitudes de los residuales son menores que en el caso anterior, lo que nos indica en principio que el sistema ha llegado a un estado estable o que su evolución es muy lenta.

4.2.3.3 Comentarios Finales Sobre la Prueba de Confiabilidad de las Mediciones en Sistemas Faradaicos.

Los ejemplos aquí presentados ilustran el funcionamiento y la utilidad de la rutina de validación implementada. En este capítulo se ha aplicado a sistemas que involucran reacciones de transferencia de carga o que presentan comportamientos semejantes a ellos y se ha encontrado que es capaz de detectar el tipo de error presente en las mediciones.

Existen todavía algunas cuestiones por resolver en cuanto a esta estrategia que prueba la confiabilidad de las mediciones, como por ejemplo, la modificación del programa para su aplicación a otros sistemas de interés electroquímico, o el ya mencionado estudio de los errores sistemáticos. Sin embargo, con lo realizado hasta el momento se tiene un método de validación, restringido en ciertas condiciones, pero que puede ser empleado de manera práctica.

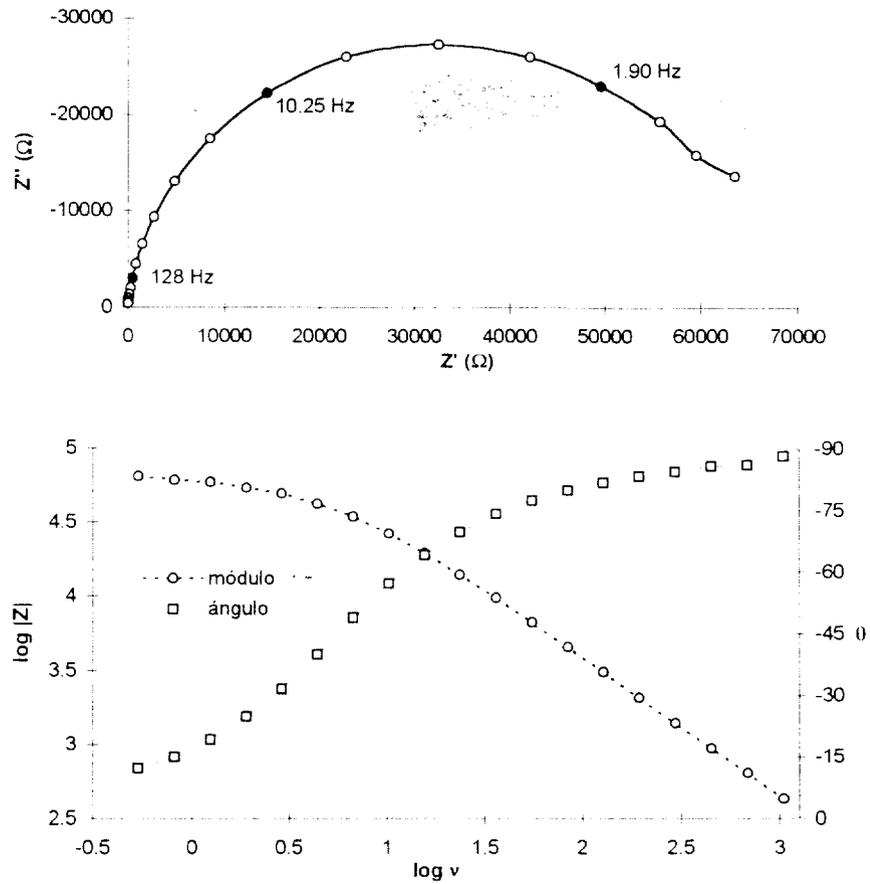


Figura 4.26.- Medidas experimentales de impedancia a 20°C de una solución Fe(III)/Fe(II) 10^{-3} M en H_2SO_4 (pH = 0)

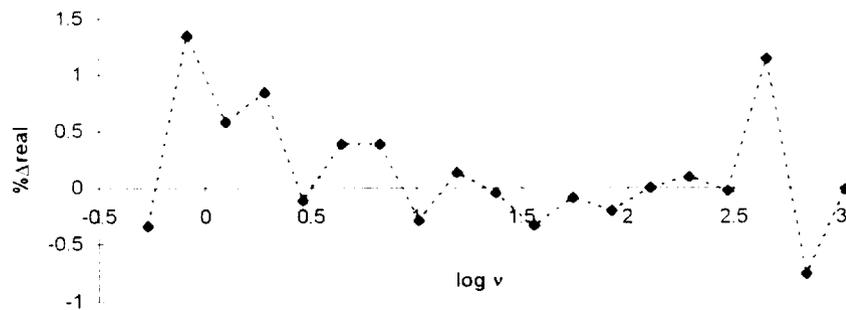


Figura 4.27.- Gráfico de residuos reales para los datos de la fig. 4.26, procesados con el programa de validación implementado.

CAPÍTULO 5

CAPÍTULO 5

Desarrollo y Validación de Mediciones de Impedancia en Sistemas No Faradaicos: Electrolitos Poliméricos

Como parte de las actividades para llevar a cabo la implementación de la técnica de impedancia, en este capítulo se presentan diversos experimentos de medición de impedancia sobre un electrolito polimérico típico, el sistema polioxietileno/perclorato de litio (PEO/LiClO₄). Los estudios aquí presentados se orientan fundamentalmente hacia dos aspectos:

Por una parte, conocer el tipo de dificultades experimentales que se pueden presentar durante el desarrollo de un estudio de impedancia referente a este tipo de sistemas de gran interés actual. Se pretende aprender cómo tratar cuestiones inherentes a este tipo de sistemas, tales como la influencia del diseño de la celda en las mediciones, el tipo de información que podemos extraer de los experimentos y su relación con variables como la temperatura.

Por otro lado, y como una parte fundamental de este capítulo se continua probando el algoritmo implementado para la evaluación de la confiabilidad de las mediciones de impedancia. Este aspecto complementa los estudios expuestos en el capítulo anterior. Ahora se aplica el algoritmo de validación a mediciones realizadas sobre un sistema que no presenta una impedancia faradaica, es decir, en el que no se lleva a cabo ninguna reacción electroquímica.

El sistema PEO/LiClO₄ ha sido ampliamente estudiado y caracterizado, por lo que para los propósitos que se persiguen es un buen sistema de referencia; ya que nos permite contrastar los resultados experimentales obtenidos con lo reportado en la literatura.

5.1 Generalidades Sobre Electrolitos Poliméricos

La importancia que ha tomado en años recientes la búsqueda de fuentes alternas de energía como opción para disminuir el uso de hidrocarburos; así como las fuertes restricciones para la protección ambiental, han impulsado la investigación

dirigida hacia la obtención de mejores dispositivos de almacenamiento de energía (acumuladores y baterías). Esto abre perspectivas de aplicación de gran impacto tecnológico, por ejemplo, en la sustitución en la industria automotriz de motores de combustión por motores eléctricos eficientes y no contaminantes[20].

Actualmente la investigación acerca de cómo mejorar las baterías ha llevado al estudio de polímeros conductores para ser usados como componentes de este tipo de celdas electroquímicas. Dentro de los polímeros conductores se encuentran los electrolitos poliméricos, sistemas formados por un polímero complejante y una sal iónica conductora y cuya denominación proviene de su uso como electrolitos en baterías de estado sólido y celdas de combustible [21]. También dentro de esta clasificación se encuentran las soluciones líquidas de sales atrapadas en una matriz polimérica (geles).

Los primeros trabajos referentes a este tipo de sistemas se publican en la década de los setentas [22] y desde entonces su estudio ha sido exhaustivo y de muy variada índole. Las apreciadas características de los electrolitos poliméricos son resultado de la combinación de una naturaleza plástica con un relativamente alto transporte eléctrico.

Las ventajas de estos sistemas poliméricos con respecto a otro tipo de sistemas conductores reside en su adecuada manejabilidad y su bajo peso, propiedades muy apreciadas en aplicaciones tecnológicas [23]. Ejemplos comunes de este tipo de electrolitos son los complejos formados por la disolución de sales metálicas como NaI, LiClO₄ o LiCF₃SO₃ en polioxietileno (PEO) o polioxipropileno (PPO) [24].

La mayor parte de las investigaciones realizadas en el área de los electrolitos poliméricos se han enfocado a obtener un sistema en el que el electrolito tenga una alta conductividad a temperatura ambiente, pero con adecuadas propiedades mecánicas, buena estabilidad a largo plazo y una alta compatibilidad con el material del que están hechos los electrodos [25].

Por otro lado, también se ha dedicado gran cantidad de trabajo tanto en encontrar explicaciones válidas para el mecanismo del transporte iónico [26], como en identificar las

arquitecturas más adecuadas para tener altas conductividades [27]. Sin embargo, todavía se requiere seguir investigando distintos aspectos que permitan un conocimiento más profundo de este campo.

Uno de los parámetros de mayor importancia para la evaluación del desempeño de los electrolitos poliméricos en aplicaciones tecnológicas es su conductividad, la que se obtiene a partir de mediciones de impedancia de una celda electroquímica de la cual forma parte el electrolito en estudio. La simulación de un circuito equivalente que se ajusta a los datos de impedancia permite evaluar, entre otros parámetros, la conductividad del electrolito.

5.2 Circuito Equivalente de un Electrolito Polimérico

La forma más simple de representar a un electrolito polimérico dentro de una celda de medición de dos electrodos es un circuito $R_e C_e$ en paralelo, acoplado a un capacitor C_{m-e} en serie (simbolizado aquí como el circuito $(R_e C_e) C_{m-e}$). Aquí R_e representa a la resistencia del electrolito (su recíproco es la conductancia), C_e a la polarización del electrolito y C_{m-e} a la polarización de la interfase metal-electrolito (fig. 5.1). Este último elemento representa en realidad a la combinación de dos capacitores en serie, uno para cada interfase metal-electrolito.

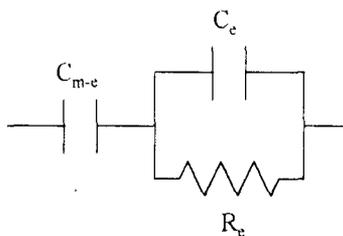


Figura 5.1.- Circuito equivalente simple de un electrolito polimérico

Tal circuito sólo es válido bajo la condición de que el electrodo empleado no permita que se lleve a cabo reacción electroquímica alguna. A este tipo de electrodo se le conoce como electrodo bloqueante. Un circuito como el descrito produce diagramas de Nyquist y Bode semejantes a los presentados en la fig. 5.2 (líneas continuas).

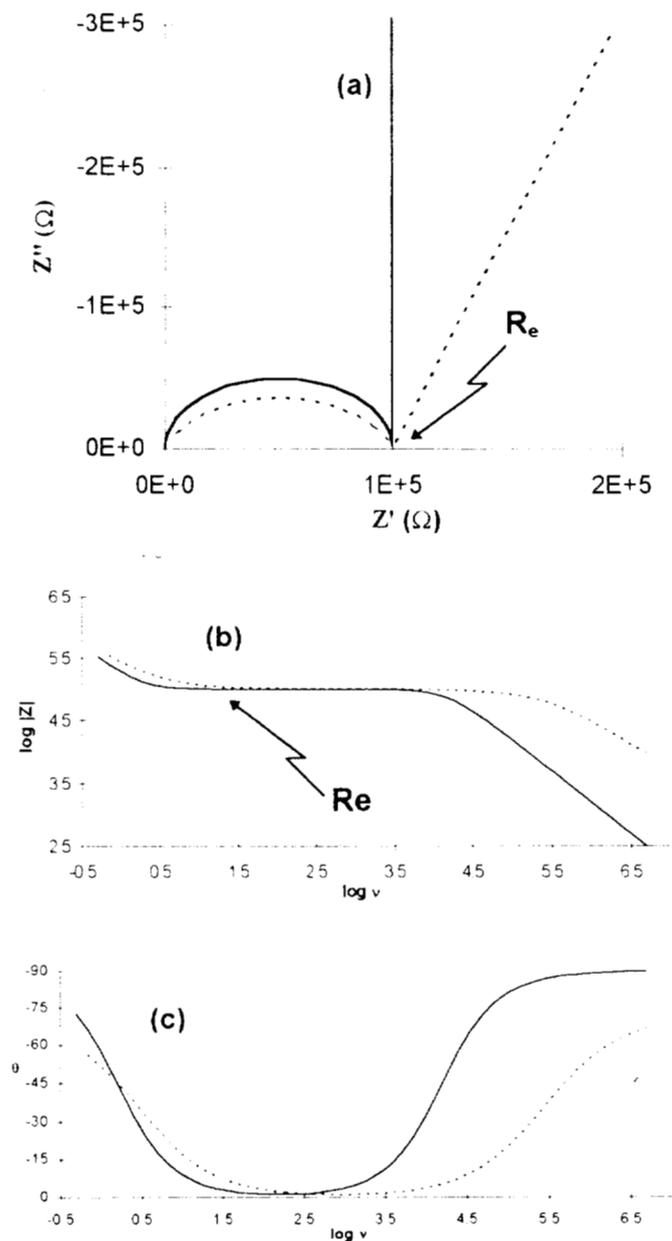


Figura 5.2.- Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b y c) para circuitos equivalentes de electrolito polimérico (— ideal , ----- real).

Es importante remarcar que la resistencia incluida en el circuito de la fig. 5.1 no representa a ningún proceso faradaico, sino únicamente a la oposición del electrolito a conducir cargas eléctricas (en este caso iones).

La impedancia real de un electrolito polimérico presenta un comportamiento algo distinto del descrito por el circuito equivalente de la fig. 5.1 y sus diagramas correspondientes, a causa de varios factores:

- Por un lado, si tomamos en cuenta que la interfase metal-electrolito no es completamente plana sino que siempre presenta cierta rugosidad, en realidad su impedancia es un valor promedio de las contribuciones de regiones con distinta distribución de carga.

Por tal razón la interfase no puede ser representada adecuadamente como un sólo capacitor, sino más bien como un elemento de fase constante Q , que refleja un comportamiento de tipo capacitivo, pero que incluye las desviaciones debidas a una polarización no homogénea de la interfase.

Esto se ve reflejado en el diagrama de Nyquist como una tendencia lineal a bajas frecuencias (fig. 5.2(a), líneas punteadas), pero no perpendicular al eje real, sino formando con éste un ángulo menor a 90° . En el diagrama de Bode para el módulo se presenta una recta con una pendiente mayor a -1 , y para el ángulo se tiene una recta paralela al eje real y que interseca al eje imaginario en un valor menor a 90° . (fig. 5.2(b) y (c), líneas punteadas).

- Por otro lado, los electrolitos poliméricos en estado sólido generalmente no son homogéneos, sino que están compuestos por varias fases cuya relación y distribución depende de factores tales como la historia térmica de la muestra. Esta heterogeneidad provoca que las propiedades eléctricas del electrolito no puedan representarse correctamente con un circuito RC en paralelo, y esperaríamos una distorsión del semicírculo observado en el diagrama de Nyquist (fig. 5.2 (a)), como si el centro del semicírculo estuviera situado debajo del eje real. Este comportamiento se ha modelado con uno o varios circuitos (RQ), en donde Q es un elemento de fase constante que involucra dos constantes independientes de la frecuencia (Y_0 y n , ver sección 2.3.2.2 del capítulo 2).

Desde un punto de vista práctico, usualmente el parámetro de mayor interés a determinar es la resistencia del electrolito, que está relacionada con la conductividad del mismo. Ésta se puede estimar ya sea de manera aproximada con los diagramas y/o a través de un ajuste de los datos a un circuito equivalente mediante algoritmos de ajuste no lineal con mínimos cuadrados (CNLS).

Gráficamente, en el diagrama de Nyquist la resistencia del electrolito se toma como el valor de la componente real en el punto donde se unen el semicírculo de frecuencias altas y la región recta de bajas frecuencias, fig 5.2(a). En el diagrama de Bode para el módulo la resistencia es considerada como el valor del módulo en la región paralela al eje de frecuencias, fig. 5.2(b). Una vez calculada la resistencia del electrolito, esta se puede convertir a conductividad mediante la siguiente relación:

$$\sigma = \frac{\ell}{A} \frac{1}{R} = K \frac{1}{R} \quad (5.1)$$

donde σ es la conductividad en $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y K es la denominada constante de celda, que toma en cuenta los factores geométricos (en este caso se considera una celda con electrodos de placas paralelas) por la relación entre la longitud ℓ del paso de corriente y el área A de los electrodos.

5.3 Diseño de celda

Para el diseño de la celda empleada en la realización de las mediciones de impedancia se recopilaron los diseños descritos en la bibliografía [28]. De aquí se propuso la construcción de un primer prototipo de celda (fig. 5.3), para ser utilizado en los ensayos de medición de impedancia. Las dimensiones y materiales empleados se detallan en el apéndice 2.

La celda construida es del tipo de dos electrodos, formados estos por dos placas circulares de acero inoxidable, rodeadas por un baño de temperatura. El diseño fue propuesto de tal manera que los electrodos puedan ser intercambiados si es necesario por otros electrodos de distintos materiales y dimensiones.

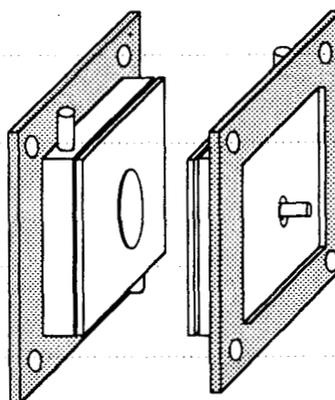


Figura 5.3.- Vista de la celda construida para la medición de impedancia de electrolitos poliméricos.

Se evitó utilizar para el calentamiento de la celda una resistencia eléctrica, pues se pensó que esto podría introducir ruido en las mediciones. Por esto se empleó un calentamiento por recirculación de un fluido a través de un baño de temperatura. En este caso se utilizó aceite mineral como fluido de calentamiento.

El baño de temperatura es de cobre y para aislarlo eléctricamente de los electrodos se utilizó una mica que permite el paso de calor pero no de corriente eléctrica. También se empleó esta mica como un separador entre los dos electrodos, de tal manera que su grosor determinaba la longitud del paso conductor de la muestra en estudio.

5.4 Descripción del Arreglo Experimental para la Medición de Impedancia con la Celda Diseñada

Para todas las mediciones de impedancia se utilizó un equipo analizador de respuesta de frecuencia FRA SI 1286 acoplado a una interfase electroquímica (potenciostato) SI 1250, ambos de Schulemberg, Solartron. Las mediciones se realizaron en un arreglo de dos electrodos (fig. 5.4), conectando la salida de referencia R1 del potenciostato en cortocircuito al electrodo auxiliar y la salida R2 al electrodo de trabajo. Las mediciones se realizaron colocando siempre la celda dentro de una caja de Faraday conectada a tierra.

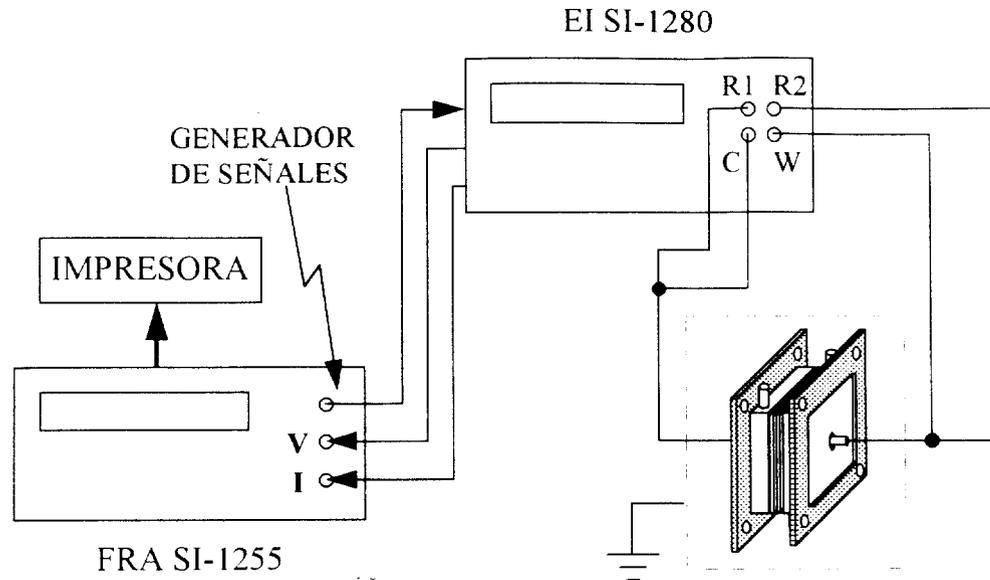


Figura 5.4.- Arreglo experimental empleado para la medición de impedancia con la celda construida

5.5 Caracterización por Impedancia de la Celda Diseñada

Como paso previo a las mediciones de impedancia en el electrolito polimérico, se determinó el espectro de impedancia de la celda vacía y sus diagramas correspondientes se presentan en la fig. 5.5.

Por el aspecto de estos diagramas se puede inferir que tenemos un capacitor acoplado en paralelo a un resistor, aunque a bajas frecuencias (e impedancias altas), en la región de predominio del resistor, se tiene mucho ruido. Una evaluación de la resistencia y capacitancia observadas en los diagramas, nos produce valores de aproximadamente $120 \text{ M}\Omega$ y 50 pf , respectivamente.

La literatura [8] reporta un valor de $1 \text{ G}\Omega$ para la impedancia de entrada y 30 pF de capacitancia parásita del equipo de medición empleado, resultantes de sus componentes electrónicos. También se menciona que para obtener datos sin desviaciones se necesitan tener valores de impedancia cien veces abajo de la impedancia de entrada del equipo de medición y que la capacitancia parásita enmascara la presencia de capacitancias de su mismo orden de magnitud.

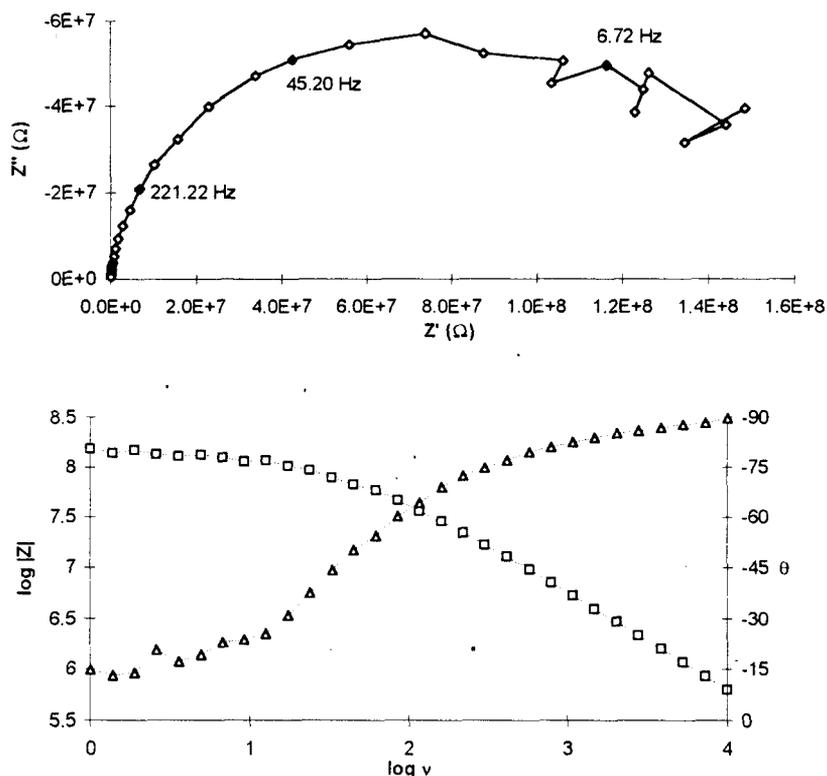


Figura 5.5. Diagramas de Nyquist y Bode para la celda (vacía) mostrada en la fig. 5.3

Es decir, los valores de impedancia de entrada y capacitancia parásita del equipo de medición determinan los límites de medición de impedancias altas y capacitancias pequeñas.

Ahora bien, si comparamos estos valores con los obtenidos para la celda diseñada, encontramos que la capacitancia es más alta y la impedancia de bajas frecuencias (resistencia) es más pequeña, lo que nos indica que la presencia de la celda provoca que se estrechen los límites de medición mencionados arriba. Nos encontramos entonces limitados a valores de impedancias $< 1 \text{ M}\Omega$ para obtener datos sin distorsión, y a la detección de capacitancias $> 50 \text{ pF}$.

5.6 Preparación del Electrolito Polimérico

El electrolito polimérico se preparó en forma de película ensayando las dos métodos usuales para este tipo de experimentos: La formación de película por fusión y la formación por disolución y evaporación en un disolvente adecuado.

El método de formación de película por fusión consiste en mezclar el polímero PEO y la sal LiClO_4 y elevar su temperatura hasta fundir la mezcla, ésta se vierte a continuación sobre una de las placas de acero inoxidable empleada como electrodo y se deja enfriar entre los dos electrodos, separados por la mica aislante a la que se hace referencia en el diseño de la celda, a fin de obtener la película.

El segundo método ensayado consiste en disolver en acetonitrilo tanto el polímero como la sal. Una vez disueltos se forma una solución viscosa, una porción de la cual se deja evaporar completamente a temperatura ambiente para formar la película. La película así formada se secó adicionalmente en un horno de convección a 50°C , para eliminar el disolvente residual, y el agua retenida por la muestra.

El grosor de la película, se trató de controlar también por el separador de mica aislante, sin embargo en este caso no funcionó adecuadamente, pues al evaporarse el disolvente resultaba siempre una película de grosor más pequeño que el del separador. Esto impidió que se obtuviera un estimado más o menos preciso del grosor de la película. También se debe mencionar que no se llevó la temperatura del horno más allá de 50°C para evitar una posible degradación del polímero, ya sea por descomposición térmica como adicionalmente por oxidación del polímero con O_2 , esto porque no se han implementado los medios necesarios para mantener una atmósfera inerte durante el secado.

5.6.1 Efecto del método de preparación de película en los valores de impedancia

Antes de preparar el electrolito polimérico se realizaron experimentos de medición de impedancia (fig. 5.6) sobre películas del polímero sin agregar LiClO_4 , obtenidas por los dos métodos señalados arriba. En los diagramas de la fig. 5.6 se observa que la impedancia de la película preparada por fusión es más alta que la obtenida por evaporación de disolvente, lo que nos indica en principio que

probablemente en esta última el disolvente no se haya evaporado del todo (la película se mantuvo dos horas en el horno a 50°C).

La forma del diagrama de Nyquist para la película de evaporación es semejante a la conocida para un electrolito polimérico, aunque el semicírculo esperado no se encuentra bien delineado y un ensayo de ajuste a un circuito equivalente mostró que el mejor ajuste se produce cuando se incluyen dos o más circuitos (RQ) para el modelado de la región del semicírculo. Esto quiere decir que tenemos varios procesos con constantes de tiempo tan cercanas que los semicírculos correspondientes a cada uno se traslapan.

El diagrama de Nyquist de la película formada por fusión presenta un semicírculo, aunque incompleto a bajas frecuencias, que se puede asignar a un circuito (RC). Es notable la similitud entre los diagramas de esta película y los de la celda vacía (fig. 5.5). De hecho los valores de impedancia son del mismo orden y un estimado de la resistencia y el capacitor produce valores muy similares (110 M Ω y 59 pF, respectivamente). De aquí se desprende que la impedancia del polímero se encuentra enmascarada por la impedancia del sistema experimental utilizado y que la muestra debe tener un valor de resistencia > 100 M Ω y un valor de capacitancia < a 50 pF (de acuerdo con los límites impuestos por la celda de medición).

De lo comentado arriba se desprende que es más recomendable preparar la película del electrolito por fusión, para evitar interferencias por el disolvente residual. Además el electrolito presenta una conductividad más grande que la del polímero solo, lo que evita que se llegue a los límites de medición de impedancia.

Sin embargo, cuando se trató de preparar el electrolito polimérico por fusión, se encontró que la mezcla transparente se tornaba de color café, por lo que se presume que se degradó.

Debido a que no se han implementado los medios para controlar la atmósfera inerte y así evitar la degradación, se optó por emplear el método de evaporación de disolvente a fin de llevar a cabo los estudios posteriores.

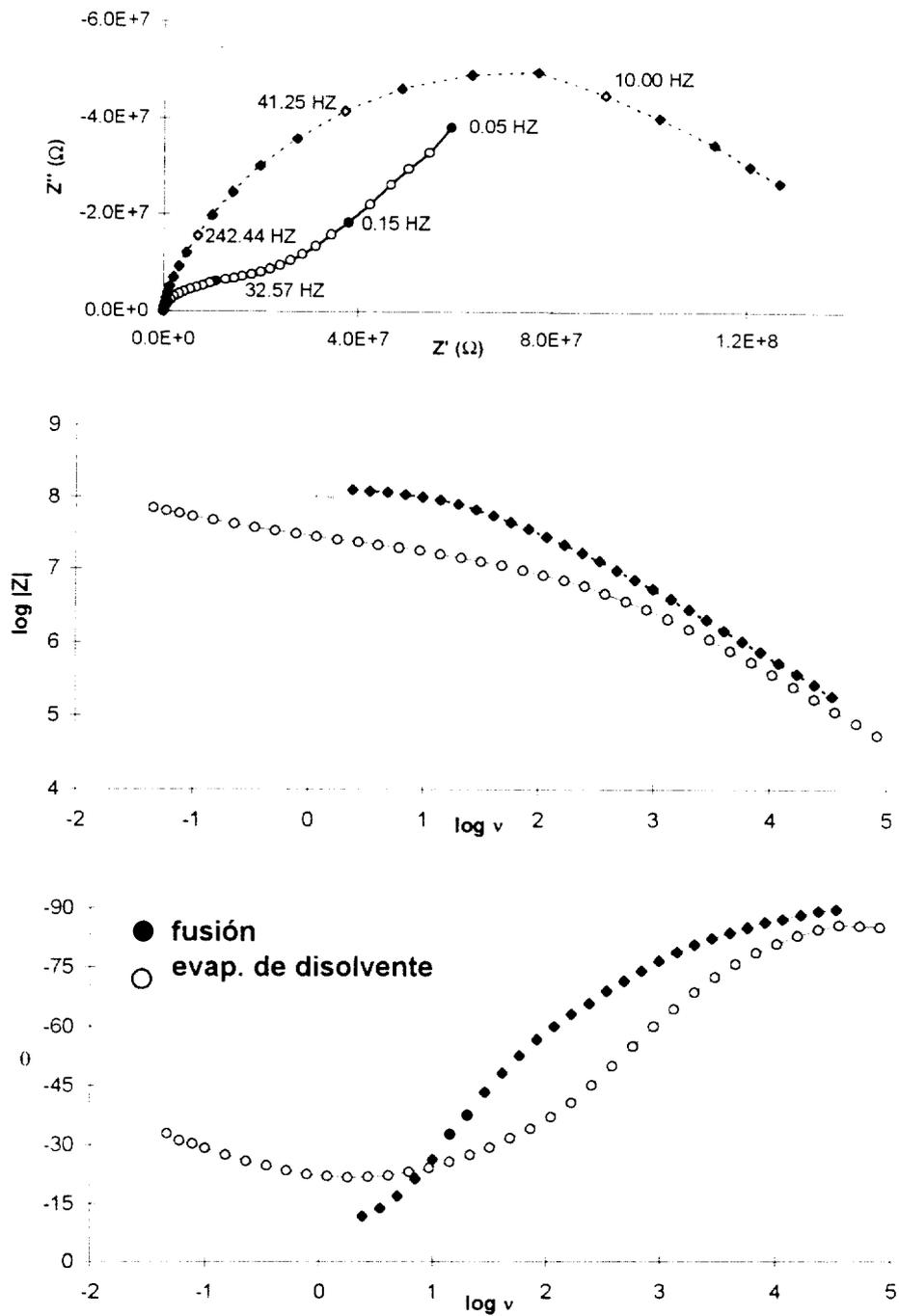


Figura 5.6.- Diagramas de Nyquist y Bode de películas de PEO, preparadas por dos diferentes métodos: fusión y evaporación de disolvente.

En los experimentos sucesivos la película de electrolito se mantuvo durante 24 horas en el horno a 50°C antes de realizar cualquier medición de impedancia, tratando de eliminar en la medida de lo posible la presencia del disolvente.

5.7 Espectros Experimentales del Electrolito PEO/LiClO₄ en la Celda Construída

Un ejemplo del tipo de espectros de impedancia que se obtuvieron con la celda diseñada y el electrolito preparado por evaporación de disolvente se presenta en la fig. 5.7. Estos espectros ilustran también el efecto de variables como la temperatura y humedad en las mediciones de impedancia del sistema en estudio.

En el diagrama de Nyquist, fig. 5.7(a), se observan tanto el semicírculo de altas frecuencias como una tendencia recta a bajas frecuencias, que como ya se dijo, son las tendencias conocidas para este tipo de sistemas. Hay que hacer notar que el semicírculo de altas frecuencias no siempre se obtiene completo debido a que las limitaciones del equipo alteran las mediciones a frecuencias muy altas; aunque en los espectros mostrados en la fig.5.7 se logró llegar hasta una frecuencia de 200 kHz sin presentar mucha distorsión.

En los diagramas de Bode, fig. 5.7(b) y (c), se observan tres regiones distintas en la tendencia, lo que se adjudica de manera directa a 3 elementos eléctricos: una resistencia acoplada en paralelo a un comportamiento de tipo capacitivo, (mejor descrito con un elemento de fase constante Q, puesto que en las frecuencias altas el ángulo de fase tiende a un valor de 70° y no de 90°), y este arreglo acoplado a su vez en serie con otro comportamiento capacitivo (otro elemento de fase constante, $\theta \rightarrow 55^\circ$ en las frecuencias bajas). De esta manera el circuito equivalente descrito se representa como (RQ)Q.

A pesar de que los espectros son de la misma muestra existe una variación evidente de los valores de impedancia. La película de electrolito se había dejado durante toda la noche a 50°C en un horno de convección y el espectro no. 1 se tomó 10 minutos después de haberla retirado del horno. La resistencia del electrolito se estimó en 28 k Ω .

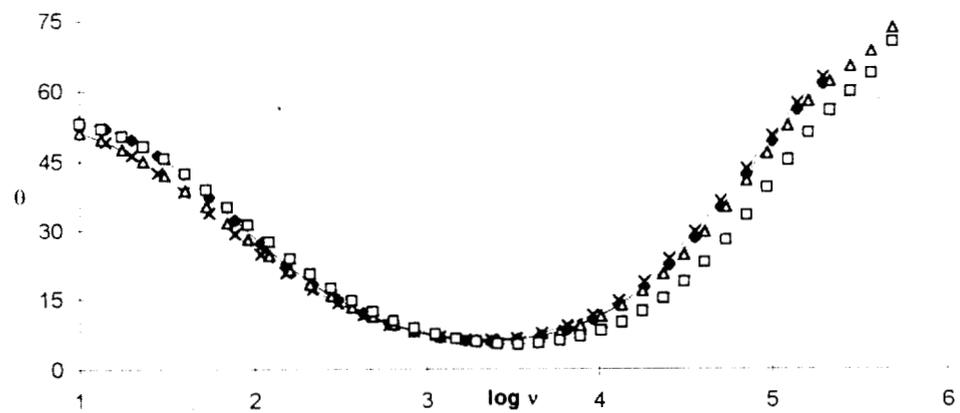
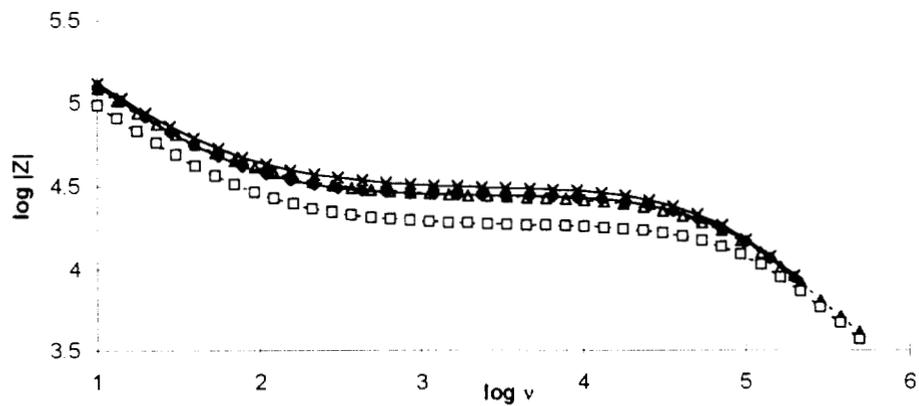
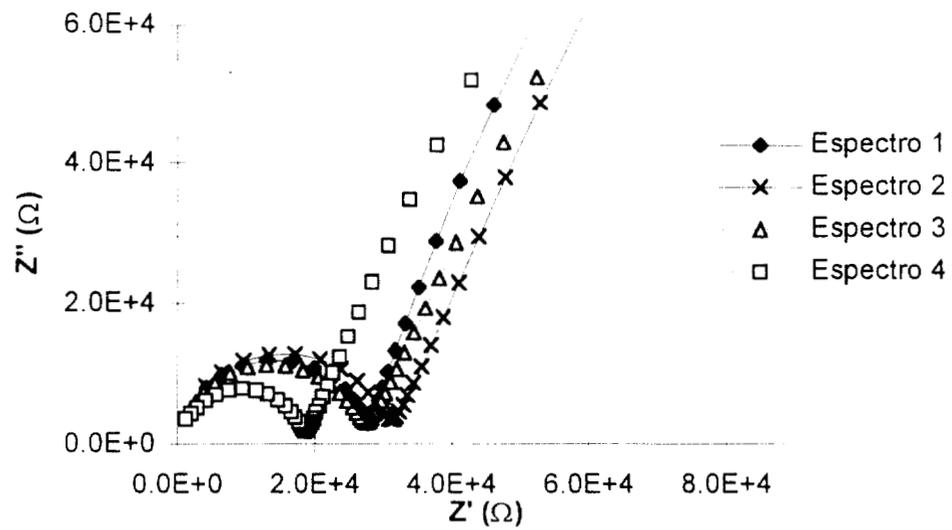


Figura 5.7.- Diagramas de Nyquist y Bode para una película del sistema PEO/LiClO₄ en relación O/Li 8:1. Ampl.=50mV

15 minutos después se toma el espectro no. 2 y se encuentra que la resistencia ha aumentado a 31 k Ω . Otros 15 minutos más tarde se tomó el espectro no. 3 y se observa que la resistencia ha disminuido nuevamente, hasta 27 k Ω . El espectro 4 se toma una hora después y en éste se determina que la resistencia ha disminuido aún más, hasta 19 k Ω .

Una explicación probable de este comportamiento es la siguiente: En los primeros espectros la resistencia está aumentando debido a que la muestra se enfrió de 50°C hasta la temperatura ambiente (~22°C). Sin embargo, simultáneamente con el enfriamiento la muestra absorbió humedad del medio, por lo que la resistencia y en general los valores de impedancia disminuyen en el espectro 3 y 4, es decir, el electrolito se torna más conductor al favorecerse el movimiento de iones en el mismo por la humedad absorbida.

5.8 Verificación de la confiabilidad de las mediciones de impedancia en electrolitos poliméricos.

El programa de validación ejemplificado en el capítulo anterior, y en general cualquier método de validación que se base en las transformadas de Kramers-Kronig, no puede ser aplicado directamente a sistemas que presenten tendencias hacia infinito de los valores de impedancia en las frecuencias extremas, por lo que su uso queda restringido en este aspecto. Los electrolitos poliméricos presentan un comportamiento de este tipo, en el que los valores de impedancia correspondientes a las frecuencias más pequeñas son muy altos, y una extrapolación pronostica una tendencia a infinito.

Sin embargo, algunos autores [29] han propuesto un procedimiento que permite analizar este tipo de comportamientos. Dicho procedimiento consiste en adicionar artificialmente (mediante simulación) una resistencia en paralelo a los datos experimentales, con un valor tal que produzca una modificación de la tendencia en las frecuencias extremas hacia un valor finito de impedancia.

Los datos así modificados pueden ser tratados con los algoritmos de validación basados en las transformadas de Kramers-Kronig. Las ecuaciones que determinan las

componentes de los datos modificados con una resistencia en paralelo son las siguientes:

$$Z_{re_m} = \frac{R \cdot (R \cdot Z_{re} + Z_{re}^2 + Z_{im}^2)}{(R + Z_{re})^2 + Z_{im}^2} \quad (5.2)$$

$$Z_{im_m} = \frac{R^2 \cdot Z_{im}}{(R + Z_{re})^2 + Z_{im}^2} \quad (5.3)$$

En donde R es valor de la resistencia que se adiciona, Z_{re} y Z_{im} son las componentes de la impedancia originales, y Z_{re_m} y Z_{im_m} son las componentes modificadas.

5.8.1 Prueba del procedimiento de validación en datos simulados

Este procedimiento se implementó con el paquete Excel 5.0 y se ensayó primeramente con datos, simulados en el programa "Equivalent Circuit", de un circuito (RC)Q, y que producen los diagramas de la fig. 5.8

Como se observa, los diagramas son semejantes a los que podríamos esperar de un electrolito polimérico, y la tendencia a bajas frecuencias es hacia un valor infinito de impedancia.

Cuando se adiciona una resistencia en paralelo de $5 \cdot 10^4 \Omega$, los diagramas (y obviamente los datos) se transforman a los mostrados en la fig. 5.9. En estos observamos que los extremos en altas y bajas frecuencias tienden a un valor finito de la componente real, por lo que a estos datos modificados si se les puede aplicar el programa presentado en el capítulo anterior(e implementado en Mathematica) para su validación.

Al alimentar los datos modificados al programa de validación se obtuvo el gráfico de residuales reales de la fig. 5.10. En este se aprecia una tendencia aleatoria de los errores, que son resultado de la imprecisión del ajuste de los datos con un modelo de circuito de Voigt.

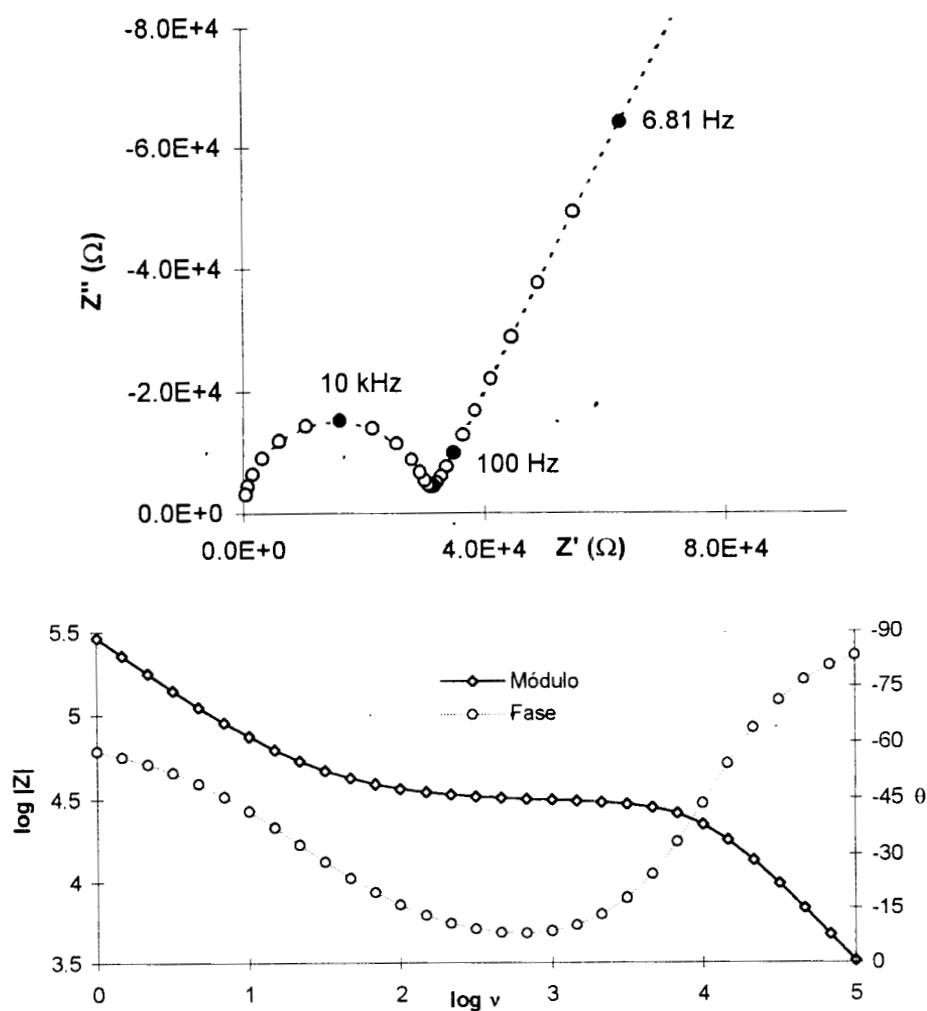


Figura 5.8.- Espectros de impedancia simulados para un circuito (RC)Q.

También se tiene que los errores residuales reales son mayores para este caso que los obtenidos para un circuito R(RC) simulado (fig. 4.8.a del capítulo 4), lo que nos indica que el ajuste a nuestro modelo de Voigt se hace menos preciso por la introducción de un elemento Q. Sin embargo, de acuerdo con la fig. 5.10, el método podría emplearse para detectar errores experimentales mayores al 0.1%

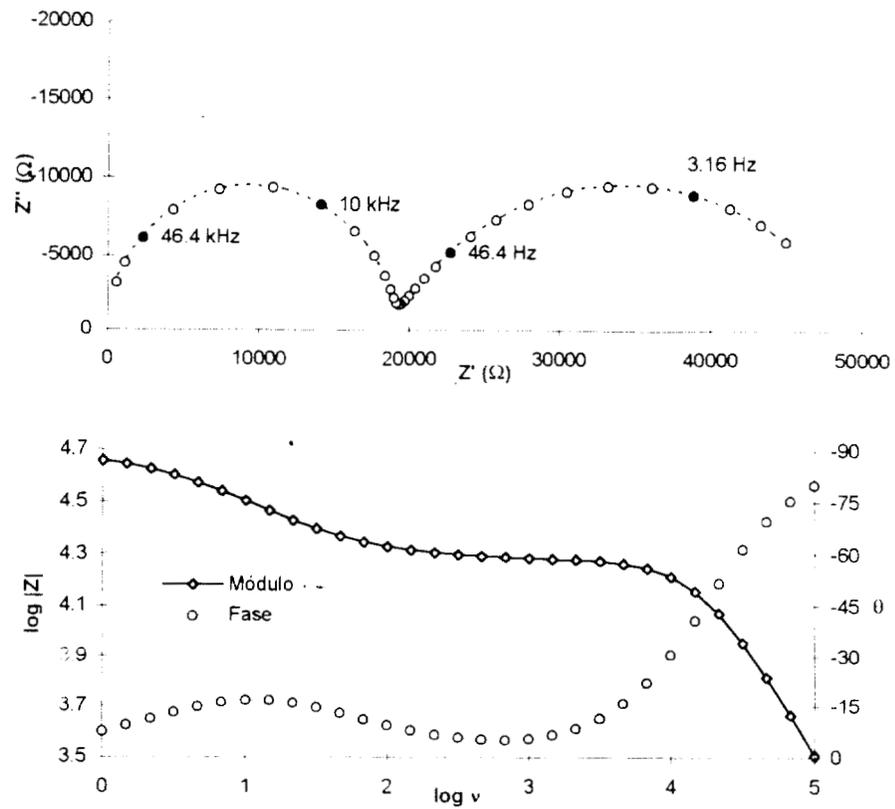


Figura 5.9.- Datos de la fig. 5.8 modificados por una resistencia ($5 \cdot 10^4 \Omega$) en paralelo

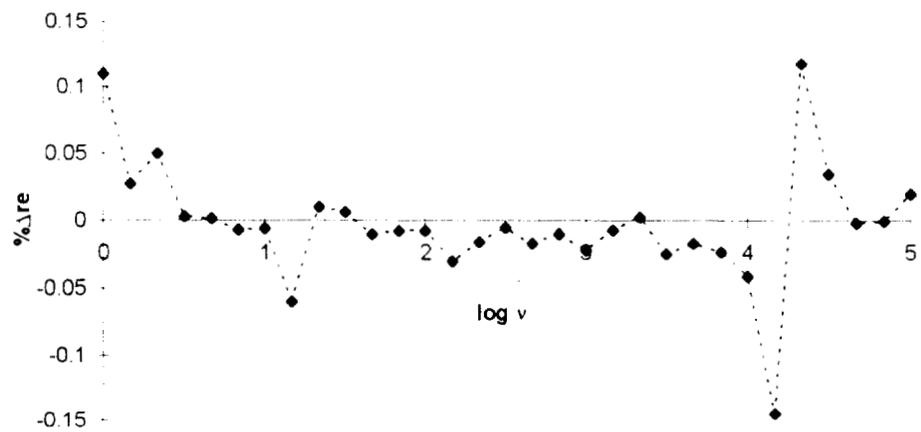


Figura 5.10.- Residuales calculados con el programa de validación para los datos de la fig. 5.9

5.9 Detección de errores sistemáticos en medidas de impedancia del sistema PEO/LiClO₄

Ahora se pone a prueba el funcionamiento del procedimiento descrito en la sección anterior cuando se tienen errores sistemáticos en mediciones experimentales de impedancia de un electrolito polimérico. Para ello se analizaron los valores correspondientes a los diagramas mostrados en la fig. 5.7, en los que se sabe que el sistema no se había estabilizado.

Primeramente se modificaron los valores experimentales adicionándoles una resistencia en paralelo, de tal manera que los valores de impedancia modificados produjeran dos semicírculos bien definidos en el diagrama de Nyquist. Para todos los casos analizados se encontró que el valor de la resistencia adicionada tenía que ser aproximadamente del mismo orden de magnitud que la resistencia del electrolito polimérico. Los datos de impedancia modificados se alimentaron después al programa de validación implementado en Mathematica y como resultado se obtuvo el gráfico de residuales presentado en la fig. 5.11.

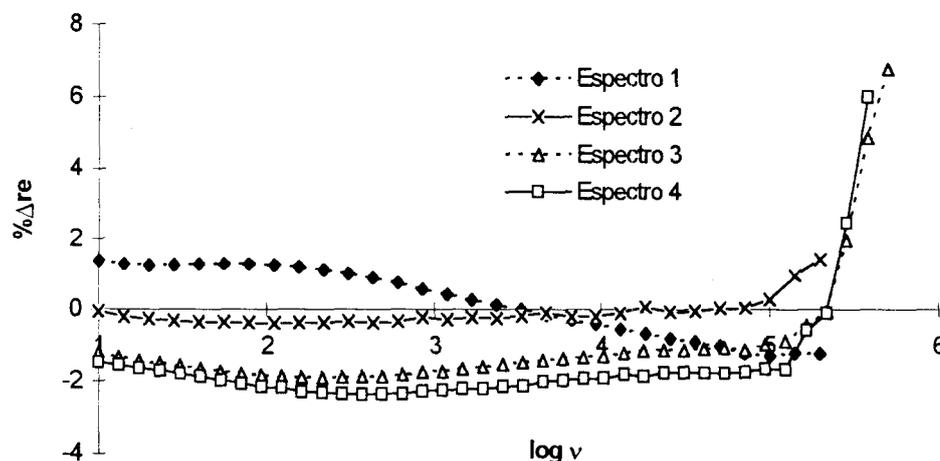


Figura 5.11.-Gráficas de residuales correspondientes a los datos de la fig. 5.7

En esta figura se aprecia claramente que la tendencia no es aleatoria en ninguno de los casos (resultado que concuerda con lo esperado), indicando la presencia de errores sistemáticos. Se observa también que los residuales del primer espectro muestran una tendencia con pendiente negativa pronunciada, y en cambio

para los espectros restantes se tienen residuales con una tendencia de pendiente positiva en las altas frecuencias y negativa en las bajas frecuencias.

Este cambio en la tendencia se interpreta como un cambio en el sentido de la contribución de los errores sistemáticos a los valores de impedancia. Lo anterior apoya la suposición de dos factores que afectan simultáneamente la impedancia, aunque de manera opuesta, uno haciendo que aumente y el otro disminuyéndola.

5.10 Ajuste de la impedancia del sistema PEO/LiCLO₄ a un circuito equivalente

Se hizo un tratamiento de los datos de impedancia del espectro No. 2 de la fig. 5.7, ajustando los datos a un circuito equivalente y estimando subsecuentemente los elementos del circuito con el paquete "Equivalent Circuit". Esto con el fin de tener una idea del valor de conductividad obtenida de estos datos y contrastarla con los valores reportados en la literatura. El circuito empleado para realizar el ajuste fue del tipo (RC)Q y los estimados de los elementos fueron:

$$R = 2.867 \cdot 10^4$$

$$C = 8.418 \cdot 10^{-11}$$

$$Q: \quad Y_0 = 5.1 \cdot 10^{-7}, \quad n = 0.69$$

5.10.1 Estimación de la Conductividad del Sistema PEO/LiCLO₄

Ahora bien, debido a que no tenemos implementado un método preciso de evaluación del grosor de la película de electrolito, no podemos calcular por mediciones geométricas la constante de celda, y en consecuencia tampoco la conductividad. Sin embargo, aquí se propone una forma de evaluar la conductividad del electrolito por un cálculo indirecto de la constante de celda y que se basa en lo siguiente: Cuando la capacitancia del electrolito se considera semejante a la de un capacitor de placas paralelas (consideración correcta en este caso, por la geometría de la celda construída), se cumple entonces la relación:

$$C_e = \epsilon_0 \epsilon \frac{A}{\ell} = \epsilon_0 \epsilon \frac{1}{K} \quad (5.4)$$

que involucra a la capacitancia del electrolito C_e con su constante dieléctrica ϵ y con la constante de celda K . $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$ es la permitividad del vacío, A es el área del capacitor y l la separación entre las placas. De esta manera si conocemos la constante dieléctrica del electrolito, podemos calcular la constante de celda usando el valor estimado de C_e y por consiguiente también calcularemos la conductividad, ecuación (5.1). Una relación adicional basada en la deducción anterior se obtiene combinando las ecuaciones (5.1) y (5.4), para obtener la ecuación (5.5).

$$\sigma = \epsilon_0 \epsilon \frac{1}{C_e R_e} \quad (5.5)$$

Se ensayó el procedimiento delineado arriba, realizando un cálculo de la conductividad del electrolito con los valores estimados de R y C para el espectro 2 de la fig. 5.7 (suponiendo que la constante dieléctrica del electrolito no es muy diferente a la del polímero solo, $\epsilon \approx 5$), y se encontró un valor de $\sigma = 1.83 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, lo que está en el orden de lo reportado en la literatura para este sistema a temperatura ambiente [3]. De hecho el valor es mayor que lo reportado, pero esto quizá se deba a la presencia de humedad en la muestra.

5.11 Efecto de la Temperatura en la Impedancia del Sistema PEO/LiClO₄

La variación de las propiedades de conducción de los electrolitos poliméricos en función de la temperatura es un apartado fundamental dentro de la caracterización de los mismos. Se ha encontrado que el efecto de la temperatura es muy importante en la modificación de dichas propiedades de conducción y que esta correlación presenta comportamientos característicos.

Por otro lado, la mayoría de estos sistemas de interés tecnológico, presentan conductividades adecuadas para aplicaciones prácticas sólo a temperaturas mayores que la ambiente. Es por esto que es necesario realizar estudios de impedancia de electrolitos poliméricos en función de la temperatura.

En este trabajo se realizó un estudio de este tipo para el sistema PEO/LiClO₄, haciendo variar la temperatura del sistema entre la temperatura ambiente (26°C) y

66°C, en intervalos de 5°. La variación encontrada en los diagramas de Nyquist y Bode a las diferentes temperaturas, se presenta en la fig. 5.12 para uno de los experimentos realizados.

Se observa que no aparece completo el semicírculo de altas frecuencias, sin embargo, se puede diferenciar la región del comportamiento de tipo capacitivo, asociado a la interfase metal-electrolito, y la del resistor R relacionado con la conductancia del electrolito polimérico.

Por la presencia de ruido no se logró obtener datos a altas frecuencias para que apareciera el semicírculo en el diagrama de Nyquist. Se trató de implementar un programa de validación para este tipo de datos en que no aparece el semicírculo, pero hasta el momento no se ha concretado. Lo que si se verificó fue la linealidad del sistema, como se describe en la siguiente sección.

5.11.1 Prueba de la linealidad del sistema PEO/LiClO₄

La deducción de las ecuaciones matemáticas que definen a la impedancia de un sistema están basadas en la suposición básica de que el sistema presenta un comportamiento lineal en su relación perturbación-respuesta. En sistemas electroquímicos generalmente esto no se cumple, a menos que se apliquen perturbaciones de amplitud pequeña. Es por ello que se necesita comprobar la linealidad del sistema en estudio. Así se tendrá la certeza de la validez de las ecuaciones utilizadas para evaluar parámetros electroquímicos.

La utilización de las transformadas de Kramers-Kronig se ha propuesto para probar la linealidad del sistema, como se mencionó en el capítulo 3. Sin embargo, Macdonald y colaboradores [9] han analizado un sistema que es transformable por Kramers-Kronig pero que no es lineal, por lo que han concluido que un sistema que obedezca a dichas transformadas no implica necesariamente que el sistema sea lineal.

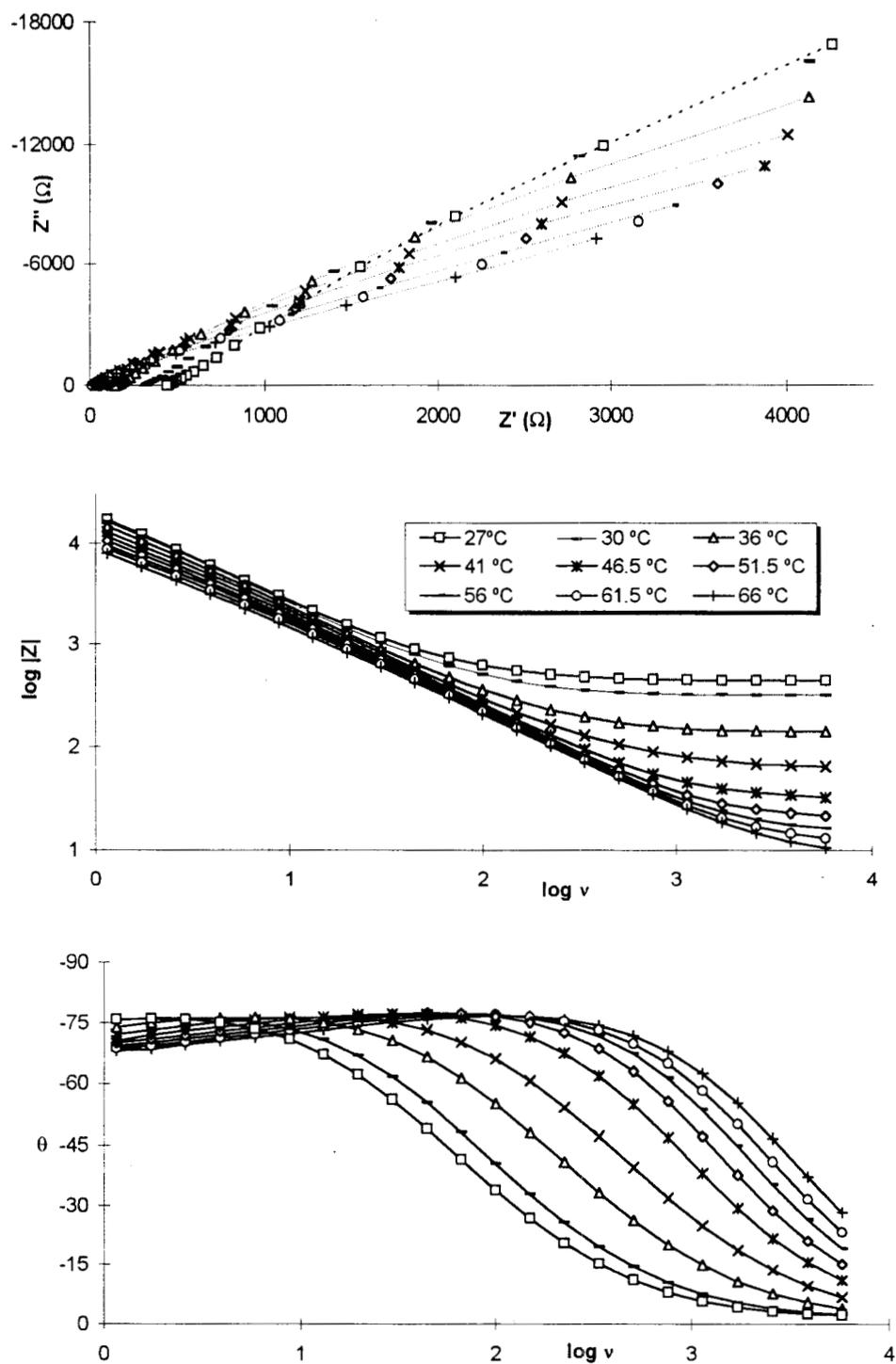


Figura 5.12.- Diagramas de Nyquist y Bode para un experimento de variación de temperatura del sistema PEO/LiClO₄

En este trabajo se ensayó otro método para probar la linealidad del sistema, consistente en medir la impedancia a diferentes amplitudes de la señal de perturbación, ya que para un sistema lineal, la impedancia del sistema es independiente de la amplitud de la perturbación aplicada.

La prueba de la condición de linealidad se realizó con el sistema PEO/LiClO₄, mediante la toma del espectro de impedancia a diferentes amplitudes de la señal de perturbación: 5, 20 y 50mV. Los diagramas obtenidos se muestran en la fig. 5.13.

En éstos se observa que la impedancia es prácticamente independiente de la amplitud de la señal aplicada en todo el intervalo de frecuencias. Se llegó a aplicar inclusive señales de 150 mV de amplitud, obteniéndose resultados similares, es decir el sistema presentó un comportamiento lineal aún a muy grandes amplitudes. Esto se explica por que la no linealidad de los sistemas electroquímicos se debe básicamente a la reacción electroquímica, pero con electrodos bloqueantes no se presenta reacción alguna, por lo que no es de extrañar que el sistema sea lineal para un amplio intervalo de amplitudes.

5.11.2 Conductancia del sistema PEO/LiClO₄ en función de la temperatura

Los espectros de impedancia a diferentes temperatura se trataron con el programa 'Equivalent Circuit' para ajustarlos a un circuito equivalente y evaluar con precisión la resistencia del electrolito.

Se encontró que arriba de 50°C el mejor ajuste de los datos se obtenía con un arreglo (RC₁)(QC₂), es decir un circuito con una resistencia y un capacitor en paralelo, acoplados en serie a un elemento de fase constante y un capacitor en paralelo. Aunque en los espectros no aparece el capacitor de altas frecuencias C₁, éste se incluyó en el circuito porque se obtuvo un mejor ajuste que cuando no se consideró.

De cualquier manera, no se debe confiar tanto en el valor de este capacitor puesto que no se tienen datos de impedancia a suficientemente altas frecuencias.

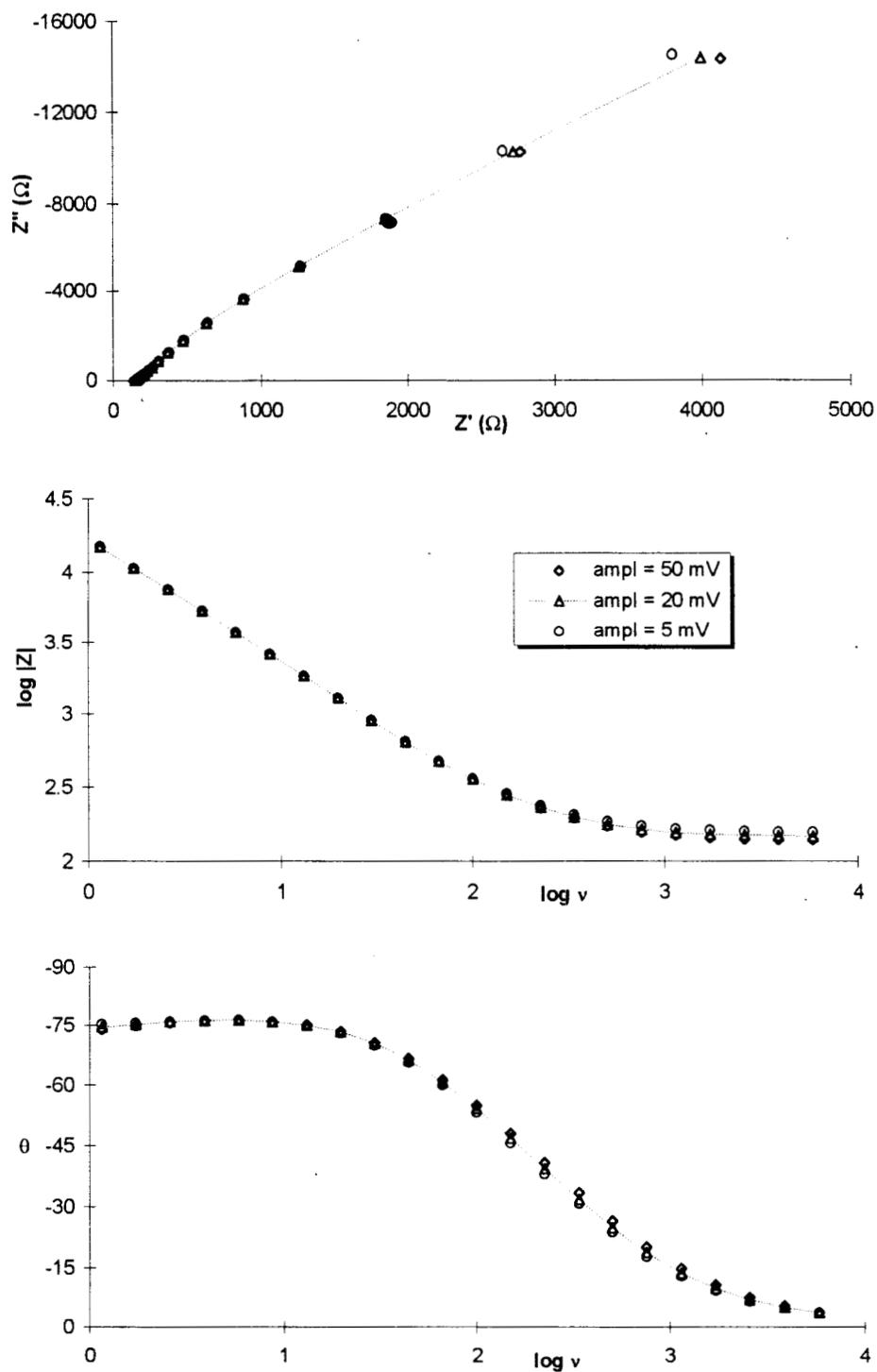


Figura 5.13.- Espectros de impedancia del sistema PEO/LiClO₄ obtenidos con diferente amplitud de la señal de perturbación.

También se hizo necesaria la introducción de un arreglo (QC), en vez de considerar sólo a Q, para modelar de manera adecuada la respuesta de la interfase electrolito-metal. Una forma de interpretar esto es asumiendo que Q contiene todas las imperfecciones de la interfase (rugosidad, p. ej.) que complementan la respuesta del capacitor ideal C (ideal porque su valor no incluye ninguna de las imperfecciones de la interfase).

Por otro lado, para los espectros tomados abajo de 50°C, el circuito equivalente propuesto arriba no proporcionó un buen ajuste, sobre todo a bajas frecuencias. Se ensayaron otro tipo de arreglos, y aunque con ninguno se obtuvo un ajuste adecuado, se encontró siempre que los valores de la resistencia del electrolito eran muy parecidos (5 Ω en la diferencia más grande) para distintos circuitos.

En la tabla siguiente se resume la información obtenida mediante el ajuste de los datos a un circuito equivalente. Para los espectros correspondientes a temperaturas menores de 50°C se presentan los valores de uno de los circuitos ensayados, el arreglo (RC)(QQ), que fue, de los diferentes circuitos equivalentes probados, el que produjo el mejor ajuste de los datos.

Tabla V.I

ajuste a un circuito (RC ₁)(C ₂ Q)						
t (°C)	R (Ω)	C ₁ (nF)	C ₂ (μ F)	Q		
				Y ₀ (μ F)	n	
65	9.04	60.7	5.02	25.8	0.66	
61.5	11.9	48.9	4.96	22.5	0.66	
56	15.42	35.9	4.9	20.1	0.66	
51.5	20.95	22.3	4.7	17.0	0.67	
ajuste a un circuito (RC)(Q ₁ Q ₂)						
t (°C)	R (Ω)	C (nF)	Q ₁		Q ₂	
			Y _{0,1} (μ F)	n ₁	Y _{0,2} (μ F)	n ₂
46.5	31.8	6.85	8.88	0.93	11.6	0.54
41	65.0	2.54	11	0.89	6.36	0.47
36	139	2.6	10.9	0.88	3.72	0.39
30	315	1.44	10.2	0.88	2.34	0.36
27	438.7	1.3	10.2	0.88	1.44	0.24

El recíproco de la resistencia (conductancia) para cada temperatura se graficó contra el log del recíproco de la temperatura, en una gráfica de tipo Arrhenius (graf. 5.12). Lo correcto sería graficar la conductividad del electrolito en vez de la conductancia, a fin de poder comparar experimentos diferentes, pero como no se ha implementado un método preciso de evaluación de la constante de celda, no fue posible calcular los valores de conductividad.

Sin embargo, como la constante de celda es un factor de proporcionalidad, el graficar la conductancia en vez de la conductividad produce la misma tendencia en la gráfica.

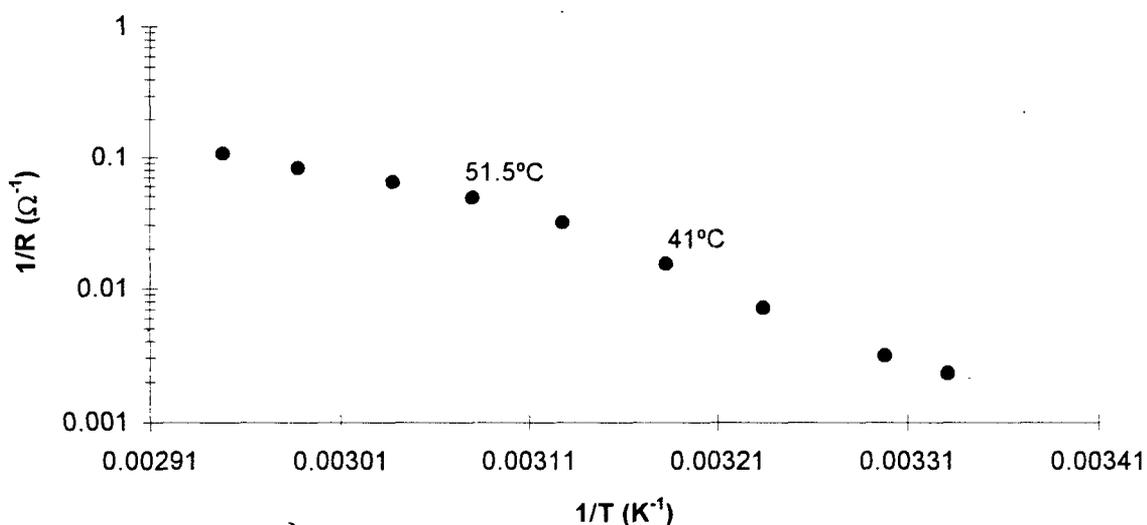


Figura 5.14.- Gráfico tipo Arrhenius para los valores de conductancia en función de la temperatura del sistema PEO/LiClO₄

En la fig.5.14 se observan dos comportamientos diferentes: A temperaturas mayores de 45°C se observó un tendencia con una pendiente negativa no muy pronunciada, mientras que abajo de 45°C se encontró una tendencia también con una pendiente negativa, pero más pronunciada que la anterior. El intervalo de temperatura en donde se da el cambio de tendencia es cercano al punto de fusión reportado del polímero (60°C). Basándose en lo que muestra la fig. 5.14 y los cambios en los parámetros de la tabla 1, se estimó que el punto de fusión del electrolito está entre 45°C y 50°C.

La existencia de dos regiones con pendiente diferente se explica de esta manera: Debajo del punto de fusión el electrolito polimérico no es homogéneo sino que presenta tanto una región amorfa como regiones cristalinas. Es conocido que la conducción se lleva a cabo en la región amorfa, mientras que las regiones cristalinas forman un paso no conductor. Se tiene entonces que la conducción en todo el polímero depende de la proporción y distribución de las fases amorfas y cristalinas. Sin embargo al llegar al punto de fusión las regiones cristalinas se funden, con lo que todo el polímero se vuelve conductor y adopta una nueva funcionalidad con la temperatura.

5.12 Comentarios finales sobre la medición, validación y análisis de datos de impedancia de sistemas electroquímicos no faradaicos

Se logró implementar un método de prueba de confiabilidad para mediciones de impedancia del tipo de las producidas por electrolitos poliméricos con electrodos bloqueantes (sistemas no faradaicos). La aplicabilidad de la prueba se puede extender también a sistemas faradaicos que presenten espectros de impedancia similares a los analizados en este capítulo. Aún con todo, sigue siendo necesario realizar más estudios que exploren todas las posibilidades de este método.

Se ha encontrado por la discusión precedente que los resultados obtenidos para el sistema PEO/LiClO₄ concuerdan con lo reportado en la literatura [3], por lo que se puede concluir que el arreglo experimental, incluyendo la celda diseñada, trabajan adecuadamente.

En el transcurso de la experimentación se han detectado aspectos que se pueden modificar para mejorar el desempeño del arreglo experimental usado en el estudio de electrolitos poliméricos, como por ejemplo el cambio de la geometría del baño de temperatura de la celda para harcerlo más manejable, y poder medir con mayor precisión la temperatura del sistema.

También se requiere adecuar la infraestructura necesaria para realizar los experimentos en atmósfera controlada, tanto en la preparación de la muestra como en la medición de impedancia, y por otro lado, implementar un método preciso para determinar la constante de celda.

CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES

El presente trabajo se realizó como parte inicial de un proyecto de implementación de la técnica de espectroscopía de impedancia dentro del área de Electroquímica de la U.A.M. Iztapalapa. Como tal, aquí se revisaron aspectos básicos para la comprensión de esta técnica. Uno de los aspectos incluidos fue la revisión de los diagramas de Nyquist y Bode, describiendo, con la simulación de diferentes tipos de circuitos eléctricos, la aplicación de cada uno de estos diagramas, sus ventajas y sus limitaciones.

Por otra parte, y en vista de la relevancia que ha adquirido el asegurar la confiabilidad de las medidas experimentales de impedancia, se implementó un programa de evaluación de errores residuales. Dicho programa está basado en un algoritmo que utiliza la aproximación de los modelos de medición para calcular los residuales y hacer evidente el tipo de error en un experimento de impedancia.

La característica más relevante de esta aproximación consiste en que se utiliza un modelo general, el circuito de Voigt, con el que se pueden ajustar los comportamientos de impedancia más comunes en electroquímica. La parte implementada del algoritmo asigna a cada frecuencia experimental un subcircuito (RC), por lo que para modelar el espectro experimental se necesitan tantos subcircuitos (RC) como datos experimentales se tengan. Esto hace necesario el empleo de un programa computacional para llevar a cabo el cálculo de los errores residuales.

Este programa se ha propuesto como una herramienta útil en el análisis de la confiabilidad de las medidas de impedancia, y su aplicación antes de llevar a cabo la evaluación de parámetros electroquímicos es una manera de asegurar que las mediciones de impedancia reflejen correctamente el comportamiento del sistema en estudio.

El desempeño del programa se evaluó aplicándolo a medidas de impedancia de sistemas que presentan espectros semejantes a los de tipo faradaico y también con los de tipo no faradaico. De esta evaluación se concluye que la obtención de residuales

reales mediante este programa puede ser utilizada de manera práctica para la detección y discriminación de errores aleatorios y sistemáticos, tanto en sistemas faradaicos como en no faradaicos.

En el caso de los errores aleatorios es posible estimar, también, la magnitud del error experimental. Adicionalmente, se han determinado algunas de las situaciones en las que este procedimiento de validación funciona y en cuáles no se puede utilizar o se necesita un desarrollo adicional.

Queda aún por realizar varias actividades encaminadas a explotar exhaustivamente el método de validación implementado, como por ejemplo, la comprensión del efecto de los errores sistemáticos en la tendencia del gráfico de residuales, y de forma complementaria el efecto de la presencia simultánea de ambos tipos de errores, sistemáticos y aleatorios.

APÉNDICE 1

A continuación se muestran las líneas del programa implementado para la prueba de confiabilidad, junto con un breve comentario de su acción.

LÍNEAS DE COMANDOS	ACCIÓN
<pre>datos = ReadList ["C:\winmath\usuario\file.txt", Number]; n = Length[datos]/3 dat = Partition[datos, n]; f = dat[[1]] w = 2*N[P_i]*f zreal = dat[[2]] zimag = dat[[3]] t = 1/w, peso = 1/(zreal^2 + zimag^2); m = Table[-(w[[i]]*t[[j]])/(1+ (w[[i]]*t[[j]])^2), {i,1,n} , {j,1,n}]; r = LinearSolve[m, zimag] mm = Table[1/(1+ (w[[i]]*t[[j]])^2), {i,1,n} , {j,1,n}]; s = mm.r rinfinito = Sum[peso[[i]]*(zreal[[i]]-s[[i]]), {i,n}]/ Apply[Plus, peso] zretrans = s + rinfinito</pre>	<p>Lee los datos del archivo file.txt, los cuales deben estar consecutivos en una sola columna en el orden: frecuencia, Zreal, Zimag. Define el # de puntos n Divide los datos en tres conjuntos de n puntos Establece a f como el conjunto de datos de frecuencia Transforma f a frecuencia angular Establece a zreal como el conjunto de datos de las componentes reales de la impedancia Establece a zimag como el conjunto de datos de las componentes imaginarias de la impedancia Calcula las constantes de tiempo Calcula el factor de peso Crea la matriz m con los elementos $w/(1+(wt)^2)$ Resuelve la matriz m, con zimag como términos independientes Crea la matriz mm con los elementos $1/(1+(wt)^2)$ Obtiene los zreal transformados sin corregir Calcula el valor de la resistencia a frecuencia infinita Obtiene los zreal corregidos por R infinito</p>

LÍNEAS DE COMANDOS

```
deltareal = -100*(zreal - zretrans)/  
(zimag^2 + zretrans^2)^0.5  
lw = N[ Log[ 10, w ] ];  
g = Partition[lw, 1];  
h = Partition[deltareal, 1];  
par1 = Table[ Join[ g[[i]], h[[i]] ], {i, 1, n} ];  
ListPlot[par1, PlotJoined -> True, PlotRange -> All]  
Do[ mm[[i, 1]] = 1 , {i, n} ]  
  
rr = LinearSolve[mm, zreal]  
  
rr[[1]]  
Do[ m[[i, 1]] = 0 , {i, n} ]  
  
zimagtrans = m.rr  
deltaimag = -100*(zimag - zimagtrans)/  
(zreal^2 + zimagtrans^2)^0.5  
hh = Partition[deltaimag, 1];  
par2 = Table[ Join[ g[[i]], hh[[i]] ], {i, n} ];  
ListPlot[par2, PlotJoined -> True, PlotRange -> All]
```

ACCIÓN

Calcula los residuales reales por ciento

Obtiene el log de la frecuencia angular

Forma los pares de puntos: (log w , % residual real)

Grafica % residual real vs. log w

Iguala a 1 cada elemento de la 1a. columna de la matriz mm

Resuelve la matriz mm con los zreal como términos independientes

Presenta el valor estimado de R infinito
Iguala a 0 cada elemento de la 1a. columna de la matriz m

Obtiene los Z imaginarios transformados

Calcula los residuales imaginarios por ciento

Forma los pares de puntos: (log w, % residual imag)

Grafica % de residual imag. vs. log w

B).- Rutina de optimización del cálculo de los residuales imaginarios

LINEAS DE COMANDOS

```

a1= Sum[[i]]*w[[i]]^2 , {i,n};
a2= -Apply[Plus, peso];
a3= -Sum[ peso[[i]]*w[[i]]*(zimag[[i]]-zimagtrans[[i]]), {i,n}];
a4= Sum[ peso[[i]]/w[[i]]^2 , {i,n}];
a5= Sum[ peso[[i]]*(zimag[[i]]-zimagtrans[[i]])/w[[i]], {i,n}];
X= (a2*a3-a5*a1)/(a1*a4-a2^2)

L= -a3/a1 -a2*X/a1
zimagtrans2= w*L-X/w+zimagtrans

deltaimag2= -100*(zimag - zimagtrans2)/
(zreal^2 + zimagtrans2^2)^0.5
hh2= Partition[deltaimag2, 1];
par3= Table[ Join[ g[[i]], hh2[[i]] ], {i,n} ];
ListPlot[par3, PlotJoined -> True, PlotRange->All]

```

ACCIÓN

Calcula los coeficientes a1 - a5

Obtiene el recíproco de la capacitancia agregada

Calcula el valor de la inductancia agregada

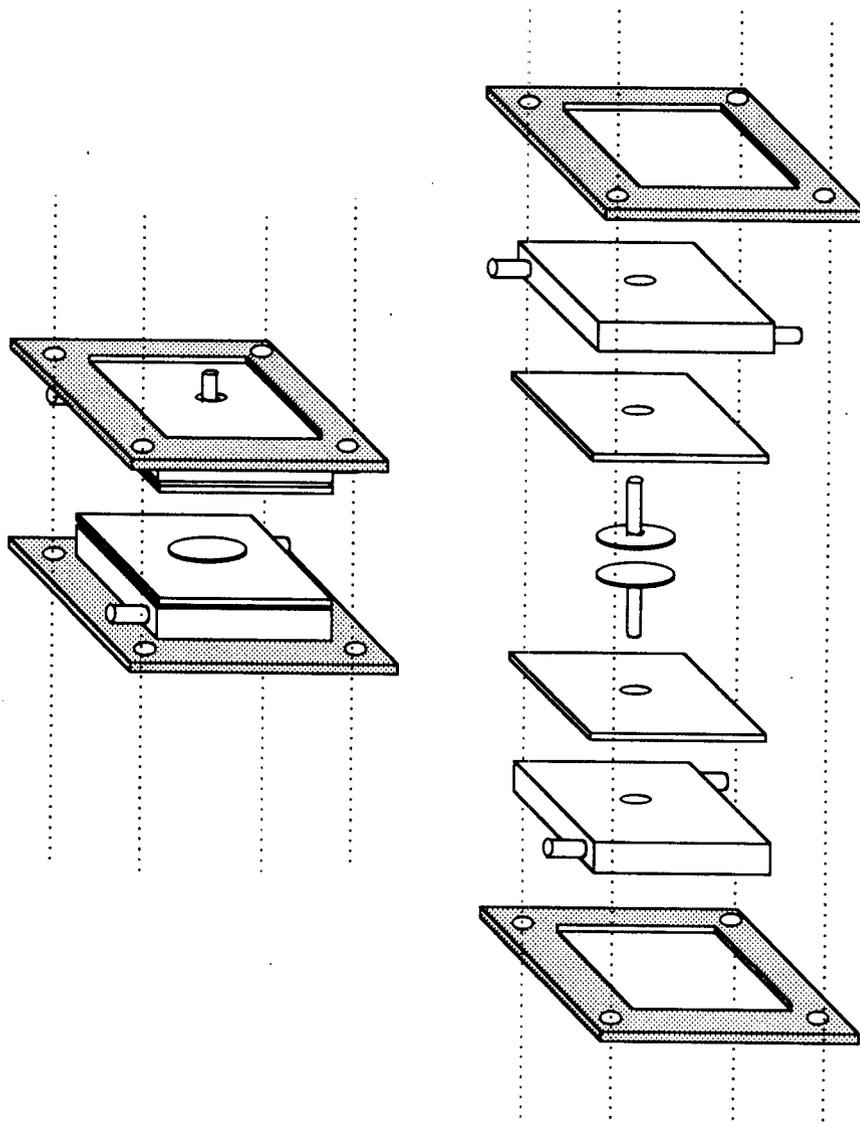
Obtiene las componentes imaginarias optimizadas

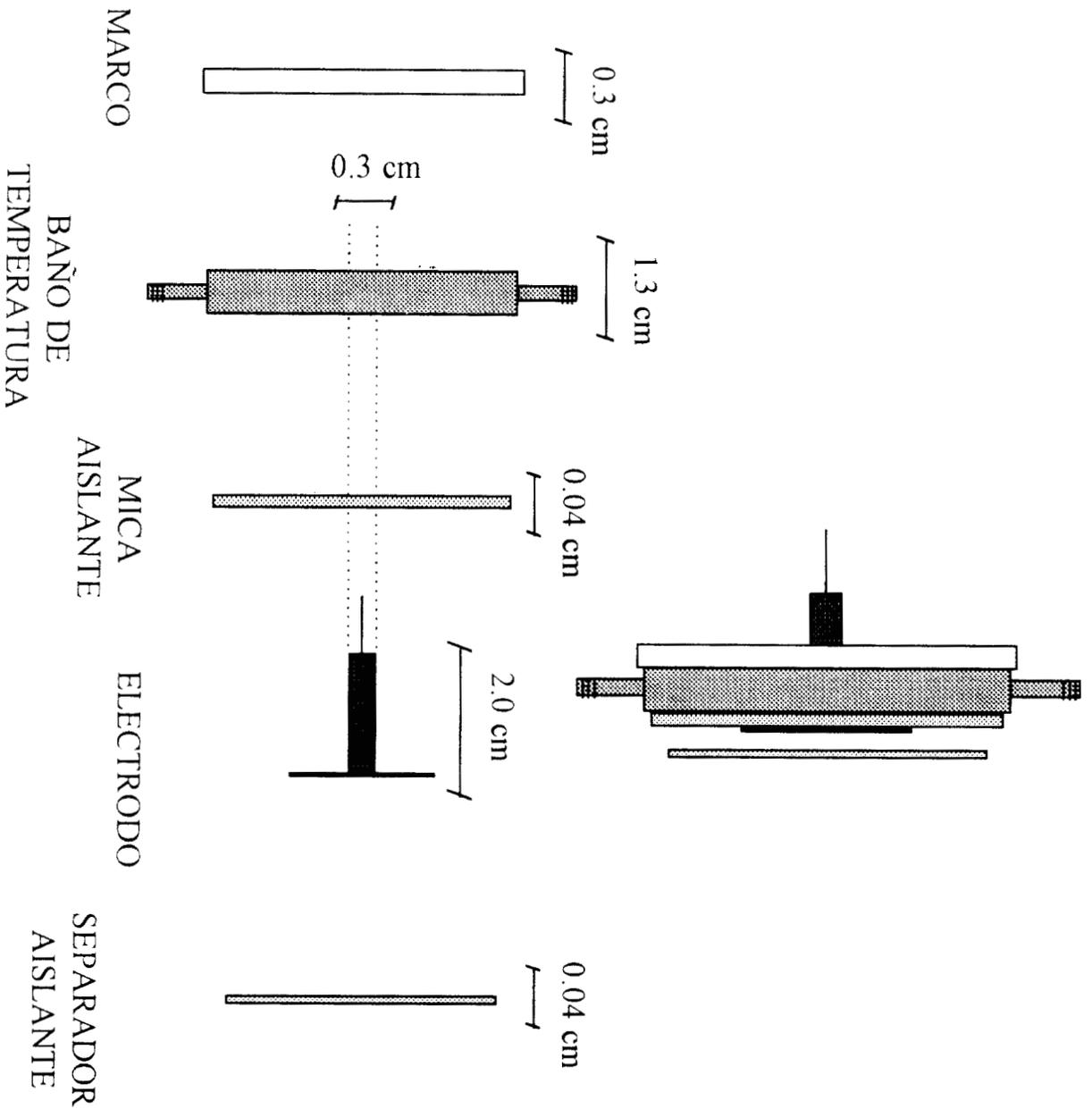
Calcula los residuales imaginarios optimizados

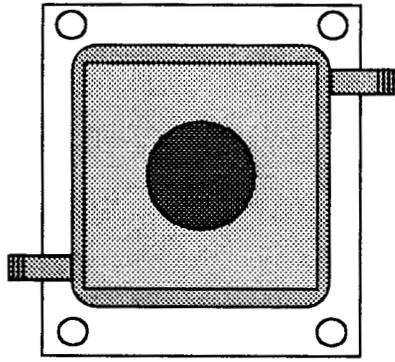
Grafica los residuales imaginarios en función del log de la frecuencia

APÉNDICE 2

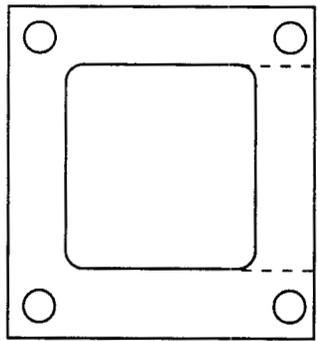
Detalles del diseño de la celda







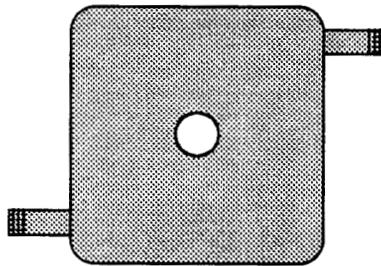
5.5 cm



3.0 cm

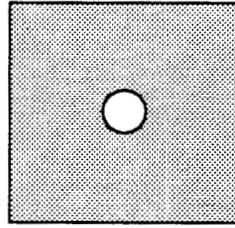
MARCO
DE ACERO

4.5 cm



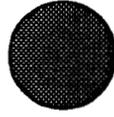
BAÑO DE
TEMPERATURA
DE COBRE

4.4 cm



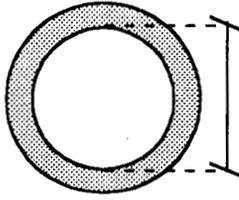
MICA
AISLANTE

0.8 cm



ELECTRODO
ACERO INOX.

1.2 cm



1.0 cm

SEPARADOR
DE MICA
AISLANTE

- 15.- Agarwal, P., Crisalle, O. D., Orazem, M. E. & Garcia-Rubio, L. H. Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy. II. Determination of the Stochastic Contribution to the Error Structure. *Journal of the Electrochemical Society*, **142** [12] 4149 - 4158 (1997).
- 16.- Agarwal, P. & Orazem, M. E. Measurements Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy. I. Demonstration of Applicability. *Journal of the Electrochemical Society*, **139** [7]1917-1926(1992)
- 17.- Boukamp, B. A. A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immitance Data Validation. *Journal of the Electrochemical Society*, **142** [6] 1885 -1894 (1995).
- 18.- Boukamp, B. A. Equivalent Circuit, Version 3.97. AC-Immitance Analysis Program. *Faculty of Chemical technology, University of Twente*. Netherlands (1989).
- 19.- Gil, A. F. Comunicación personal
- 20.- Baudry, P. & Marquet, A. Applications of Solid State Electrolyte Generators for Electric Utilities. 3rd. International Symposium on Polymer Electrolytes. *Electrochimica Acta*, **37** [9] 1627 -1629 (1992).
- 21.- Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, special issue. **40** [3]285-363(1995).
- 22.- Ferraro, J.R. Introduction to Synthetic Electrical Conductors. *Academic Press, Inc*. San Diego (1987).
- 23.- Takahashi, T., editor. High Conductivity Solid Ionic Conductors. Recent Trends and Applications. *World Scientific*. Singapore (1989).
- 24.- Scrosati, B. editor. Second International Symposium on Polymer Electrolytes. *Elsevier Applied Science*. Belfast (1990).
- 25.- Croce, F. The Role of Conductive Polymers in Advanced Electrochemical Technology. *Electrochimica Acta*, **39** [2] 255-63 (1994).
- 26.- Nitzan, A. and Ratner, M. A. Conduction in Polymers: Dynamic Disorder Transport. *J. Phys. Chem.* **98**, 1765-75(1994).
- 27.- Linford, R.G., editor. Electrochemical Science and Technology of Polymers. *Elsevier Applied Science*. Belfast (1987).
- 28.- Armstrong, R. D. & Clarke, M. D. Conductivity Cell for Temperature Cycling of Polymer Electrolytes. *Solid State Ionics*, **11**, 301 -303 (1984).
- 29.- Láng, G., Kocsis, L. & Inzelt, G. Short Communication. *Electrochimica Acta*, **38**, 1047(1993).

Bibliografía

- 1.- Reinhard, G., Rammelt, U. & Rammelt, K. Analysis of impedance spectra on corroding metals. *Corrosion Science*, **26** [2] 109-120(1986).
- 2.- Nishikata, Y. Ichihara, Y. & Tsuru, T. An application of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Corrosion Science*, **37** [6] 897-911(1995).
- 3.- MacCallum, J.R. & Vincent, C.A. Polymers Electrolyte Reviews-1. *Elsevier Applied Science*. London (1987).
- 4.- Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems. *John Wiley & Sons*. N.Y. (1987).
- 5.- Resnick, R. & Halliday, D. Física parte 2. *C.E.C.S.A. México* (1980).
- 6.- Macdonald, J. R. Comparison and Application of Two Methods for the Least Squares Analysis of Immitance Data. *Solid State Ionics*, **58**, 97-107 (1992).
- 7.- Boukamp, B. A. Practical Application of the Kramers-Kronig Transformation on Impedance Measurements in Solid State Electrochemistry. *Solid State Ionics*, **62**, 131-141 (1993).
- 8.- Gabrielli, C. Use and Applications of Electrochemical Impedance Techniques. Technical Report. *Universite P et M Curie*. Paris (1990).
- 9.- Urquidi-Macdonald, M., Real, S. & Macdonald, D. D. Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Impedance Data. III. Stability and Linearity. *Electrochimica Acta*, **35** [10] 1559 -1566 (1990).
- 10.- Macdonald, J. R. Some New Directions in Impedance Spectroscopy Data Analysis. *Electrochimica Acta*, **38** [14] 1883 -1890 (1993).
- 11.- Macdonald, D. D. & Urquidi-Macdonald, M. Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Systems. I. Polarization Resistance. *Journal of the Electrochemical Society*, **132** [10] 2316 -2319 (1985).
- 12.- Esteban, J. M. & Orazem, M. E. On the Application of the Kramers-Kronig Relations to Evaluate the Consistency of Electrochemical Impedance Data. *Journal of the Electrochemical Society*, **138** [1] 67 -76 (1991).
- 13.- Urquidi-Macdonald, M., Real, S. & Macdonald, D. D. Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Impedance Data. II. Transformations in the Complex Plane. *Journal of the Electrochemical Society*, **133** [10] 2019 -2024 (1986).
- 14.- Agarwal, P., Orazem, M. E. & García-Rubio, L. H. Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy. III. Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations. *Journal of the Electrochemical Society*, **142** [12] 4159 -4168 (1995).