

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID (UPM)

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII)



CARACTERIZACIÓN DE BATERÍAS DE LITIO PARA EL ESTUDIO DEL ENVEJECIMIENTO

Autor:

Guillermo Olmo Esteban

Tutores:

Jaime Rodríguez Arribas

Jorge Nájera Álvarez

- TRABAJO FIN DE GRADO -

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales (GITI)

Especialidad en Ingeniería Eléctrica

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII – UPM)

Noviembre 2019

“Imagination is more important than knowledge. Knowledge is limited. Imagination encircles the world.”

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Con este trabajo se cierra una etapa muy importante de mi vida. Supone el final de un largo camino de esfuerzo que abre ante mí un mundo de posibilidades. Es por ello que quiero dedicar un pequeño fragmento a todas aquellas personas que me han ayudado y han estado conmigo a lo largo del mismo.

En primer lugar, me gustaría agradecer a Jorge Nájera y a Jaime Rodríguez, mis tutores, sin los cuales este trabajo no hubiese sido posible. Gracias por vuestro apoyo en todo momento, por orientarme y estar siempre disponibles en caso de necesitar vuestra ayuda. A ti, Jorge, te deseo lo mejor en el doctorado, ha sido un placer poder trabajar contigo y a ti, Jaime, espero que muchas generaciones puedan seguir disfrutando de la pasión que transmites en cada clase.

También me gustaría incluir aquí a todas las personas que este paso por la universidad me ha permitido conocer. Es especial a vosotros Urce, Sofi, Manu, Barja, Julio, Chuqui, Gonzalo y las Meris. Gracias por hacer que, entre todos, esos largos fines de semana y “vacaciones” de estudio se convirtiesen en buenos momentos. Conocerlos es lo mejor que me llevo de esta universidad.

A todos aquellos amigos del colegio que, aunque tomamos caminos distintos, seguimos igual de unidos que siempre. More, Edu, Robles, Hervás, Sami, Azo, Carlos, por muchos años más. Aparte incluir a aquellas personas que también conocí hace ya tantos años pero que ni la universidad me ha permitido librarme de ellos. Dani, Juan, Gorri, lo hemos conseguido.

Mención especial a Rocío Malpartida por introducirme en el maravilloso mundo de las bibliotecas y por las toneladas de apuntes que año tras año me has ido dejando. Dudo que hubiese llegado hasta aquí sin tu ayuda.

Por supuesto, a mi familia. A mis padres y abuelos, gracias por todos los sacrificios que habéis hecho para posibilitar la educación que me habéis dado. Por aguantar el mal humor de las épocas de exámenes y, en definitiva, por convertirme en la persona que soy hoy. Y a ti, Borja, por ayudarme siempre que has podido y la paciencia que tienes conmigo.

Quería agradecer también un momento a Hans Zimmer. No me conoces, no leerás esto, pero tu música ha sido mi fiel compañera durante tantas y tantas horas de estudio. Con ella encontraba la calma que tanto necesitaba en muchos momentos. Espero que, algún día, pueda aportar al mundo algo tan brillante como tu música.

Y por último, a ti, Ángela. Porque estas siempre ahí para lo que necesite, siempre dispuesta a escucharme y ayudarme. Desde que llegaste a mi vida la has transformado por completo. Simplemente gracias, porque nada de esto hubiese sido igual sin ti a mi lado.

A todos, gracias.

RESUMEN EJECUTIVO

Este trabajo se encuentra centrado principalmente en la identificación de los distintos agentes que propician el envejecimiento de las baterías de ion-litio. Para ello, se ha realizado un estudio acerca de la influencia que factores como la temperatura, o las condiciones de carga / descarga tienen en la degradación de las baterías. Con todo este conocimiento se pretende establecer un protocolo de ensayos que permitan caracterizar el funcionamiento interno y el envejecimiento de una batería, para posteriormente aplicar esto a un modelo de simulaciones con el cual se pueda estudiar la respuesta de dicha batería bajo diferentes condiciones sin necesidad de degradarla completamente.

En concreto, para este trabajo se ha trabajado con una batería de ion-litio de la química $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$. Esta batería está formada por 14 celdas conectadas en serie de la compañía KOKAM® y se encuentra en el Laboratorio de Máquinas Eléctricas de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII) de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM). Esta batería está conectada a una bancada de ensayos cuyo control se realiza por medio del software ControlDesk del fabricante dSPACE®. Este software, además de las labores de control, ejerce como plataforma de registro de las distintas variables que se pretenden medir durante los ensayos (Temperatura, corriente de carga / descarga, capacidad extraída de la batería...).

Para ser capaces de caracterizar el envejecimiento de la batería, esta ha sido sometida a una serie de ensayos de ciclado. Estos ensayos consistían en procesos de carga y descarga consecutivos a distintas temperaturas y tasas de descarga, cuyo objetivo era simplemente el degradar la batería para ser capaces de establecer la dependencia de las distintas variables con el envejecimiento. Así, a lo largo de 8 meses, se realizaron sobre la batería un total de 438 ciclos de carga y descarga con los que se consiguió un envejecimiento aproximado del 4%. Periódicamente a lo largo de todo este proceso de ciclado, se realizaban ensayos de capacidad que permitían registrar y mapear la evolución de dicho envejecimiento.

Con los datos experimentales obtenidos, se procede a establecer una serie de ecuaciones y parámetros que modelan el envejecimiento de la batería en función de sus distintas variables (Temperatura, estado de carga...). Este modelo de envejecimiento se traslada a un modelo en Matlab Simulink, trabajado anteriormente en otros proyectos pertenecientes a esta línea de investigación, y llevados a cabo por Aitor Conde ([1]) y Pablo Moreno-Torres ([2]).

Además de esto, se ha reestructurado y mejorado el mencionado modelo de Matlab, añadiendo nuevas ecuaciones que permitan una mejor representación del funcionamiento interno de la batería. Para ello, se ha profundizado en el modelo térmico de la batería. Este modelo desarrolla los distintos parámetros que definen el funcionamiento interno de la batería además de la dependencia de cada uno de estos parámetros con la temperatura. Con el fin de completar dicho modelo, se han realizado adicionalmente otra serie de ensayos que buscan definir, para la batería estudiada, todos los parámetros que caracterizan su funcionamiento interno.

Estos ensayos consisten en dos procesos, uno de carga y otro de descarga, los cuales se mantienen hasta que la batería aumenta su temperatura 10°C con respecto a la temperatura inicial, para después mantenerla en reposo hasta que su temperatura se estabilice. A partir de las curvas de temperatura – tiempo que se obtienen de dichos ensayos, se obtienen parte de los parámetros necesarios para definir el funcionamiento interno de la batería. El resto de parámetros se obtienen a partir de las curvas de descarga presentes en el datasheet del fabricante. De estas curvas se pueden extraer una serie de datos, los cuales se han introducido en un script de Matlab que elabora y resuelve un sistema de ecuaciones no lineales cuyas incógnitas son los parámetros buscados.

Una vez obtenidos todos estos parámetros, se ha procedido a modificar, como ya se ha mencionado, el modelo de Matlab Simulink, para adaptarlo a las nuevas ecuaciones y parámetros que se han hallado. Con todo el modelo completo y ajustado para la batería ensayada, se procede a comprobar el correcto funcionamiento del mismo mediante la comparación de los resultados de la simulación con los resultados obtenidos experimentalmente y los aportados por el fabricante.

Una vez comprobado el correcto funcionamiento del proceso seguido y el modelo obtenido, se pretende que este proyecto pueda ser utilizado como una guía de ensayos al que acudir en el caso de que, en el futuro, sea necesario estudiar distintas baterías.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	III
RESUMEN EJECUTIVO.....	V
OBJETIVOS.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 Tecnologías de almacenamiento	4
1.2 Procesos de envejecimiento de una batería.....	5
2. ACERCAMIENTO TEÓRICO	7
2.1 Funcionamiento de la batería de ion litio.....	7
2.2 Conceptos y parámetros importantes de la batería	9
2.3 Modelo eléctrico de la batería.....	11
3. PROCESO DE ENVEJECIMIENTO	13
3.1 Causa del envejecimiento	13
3.2 Estudio del envejecimiento	15
4. MODELO TEÓRICO EN SIMULINK.....	17
4.1 Modelo básico.....	17
4.2 Modelo térmico.....	19
4.3 Modelo de envejecimiento.....	27
5. ENSAYOS DE LABORATORIO.....	31
5.1 Instalación de laboratorio.....	31
5.2 Equipo de control.....	35
5.3 Ensayos de envejecimiento de la batería de $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$	36
5.4 Ensayos térmicos de la batería de $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$	37
6. PARAMETRIZACIÓN DEL MODELO DE BATERÍA	41
6.1 Obtención de parámetros de envejecimiento	41
6.2 Obtención de parámetros térmicos.....	49
7. VALIDACIÓN DEL MODELO DE SIMULINK.....	57
8. CONCLUSIONES Y LINEAS FUTURAS	63

9. PLANIFICACIÓN TEMPORAL Y PRESUPUESTO	65
9.1 Planificación temporal	65
9.2 Presupuesto	67
BIBLIOGRAFÍA.....	69

OBJETIVOS

Este trabajo surge de la creciente importancia que están tomando los vehículos eléctricos en el siglo XXI y con ellos, las tecnologías de almacenamiento de energía. Conocer el comportamiento de las mismas puede derivar en un prolongamiento de su vida útil y por tanto, en un ahorro tanto económico como de recursos, para usuarios y fabricantes.

Con esto, en este proyecto se busca, a partir de una serie de ensayos realizados sobre una batería, la obtención de los parámetros necesarios para modelar la misma de forma que sea posible estudiar el envejecimiento en función de las distintas condiciones de uso.

Se pretende que la metodología de ensayos utilizada sea extrapolable para que, en un futuro, este trabajo sirva como guía para poder estudiar y predecir el comportamiento de cualquier batería sin necesidad de desgastarla de forma completa previamente.

El proyecto se encuentra dividido en dos partes. La primera de ellas, más teórica, centrada en una labor de investigación acerca de los distintos tipos de modelos existentes para las baterías y en la búsqueda de los distintos factores que degradan las mismas. En esta línea se ha estudiado el envejecimiento de dos químicas diferentes de baterías de ion-litio, las baterías LiFePO_4 y las $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, también denominadas baterías NCM (níquel-cobalto-manganeso).

La segunda parte del trabajo consiste en la puesta en práctica del conocimiento teórico obtenido. Para ello se cuenta con una batería de ion-litio formada por 14 celdas de la química $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, la cual ha sido ciclada a lo largo del último año a distintas tasas de descarga y temperaturas. Para esto se ha hecho uso de una bancada de ensayos disponible en el laboratorio de máquinas eléctricas de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII) de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM).

A medida que dicha batería se degrade a causa del ciclado, se irá registrando por medio de distintos ensayos la pérdida de capacidad que está sufriendo. Toda esa información permitirá el modelado del envejecimiento de la batería. Una vez dicho modelo sea validado con los datos experimentales, se puede proceder a estudiar más profundamente el comportamiento de dicha batería, pues las simulaciones permiten la obtención los resultados mucho más rápido que a través del envejecimiento real.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Incluso con el crecimiento exponencial que la industria del vehículo eléctrico está viviendo hoy en día, imaginar un tiempo en el cual esta tecnología sea una competencia real frente a los motores de combustión convencionales parece todavía una idea del futuro. La realidad, sin embargo, es que para observar un mundo en el que el vehículo eléctrico predomine frente al de combustión, basta con mirar hacia atrás.

Los inicios de los vehículos eléctricos se remontan a principios del siglo XIX [3, 4], cuando los primeros prototipos de motores y vehículos impulsados por baterías empiezan a surgir. En la década de 1830 y 1840, Thomas Davenport y Robert Anderson crean algunos de los primeros prototipos de vehículos eléctricos. Aun así, todavía faltarían varias décadas para la aparición de un modelo viable para la comercialización, debido a la necesidad de desarrollo de las baterías, ya que estos prototipos estarían todavía impulsados por baterías no recargables.

Uno de los mayores aportes en esta materia durante ese siglo fue el realizado por Gastón Planté, padre de la batería de plomo ácido. Este tipo de baterías sigue siendo de gran importancia en la actualidad por su fiabilidad y robustez. Su ventaja principal residía en que, al contrario que sus predecesoras, la reacción que se lleva a cabo en su interior es reversible, lo que posibilita la recarga. A partir del primer modelo de Planté, esta tecnología se seguiría estudiando en años posteriores, destacando la aportación de Camille Faure, que, a finales de siglo, patentó un modelo de batería de plomo-ácido más ligera, compacta y eficiente que permitía montarlas con facilidad en un vehículo. El interés por el estudio de las baterías continuó creciendo con los años, llegando incluso a encontrarse un proyecto que involucraría a Thomas Edison y Henry Ford (fundador de la compañía Ford) para la búsqueda de una batería barata y de fácil construcción, aunque finalmente abandonarían la idea.

Ya en los últimos años del siglo XIX y principios del siglo XX, concretamente en la primera década del mismo, los vehículos eléctricos pasan a la comercialización de cara al público general, encontrando incluso flotas de taxis eléctricos en grandes ciudades como Londres o Nueva York. La falta de emisión de humos así como la reducida vibración, junto a su fácil manejo (no necesitaban cambios de marchas ni un arranque manual) fueron factores clave en este auge.

Observando su popularidad, cuesta creer que en cuestión de pocos años pasasen totalmente al olvido durante más de tres décadas. Esto se debió a diversos factores. Uno de ellos fue la aparición de sistemas de carreteras que permitían el transporte en coche entre ciudades, lo que sacaría a la luz lo que a día de hoy sigue siendo una de sus mayores limitaciones de los vehículos eléctrico, y es la reducida autonomía que se obtiene de las baterías. Esto unido a la creación de la producción en serie por parte de Henry Ford, que permitió abaratar el precio del vehículo de combustión muy por debajo del vehículo eléctrico, provocó el final del vehículo eléctrico y el inicio de la hegemonía del motor de combustión que aún hoy perdura.

Para que la tecnología de baterías se volviese a considerar en el sector automovilístico hay que avanzar hasta la década de 1970. Desde aquel momento hasta hoy, la creciente concienciación con el problema climático, así como la necesidad de acabar con la dependencia de una fuente de energía limitada como son los combustibles fósiles, ha hecho que vuelva a crecer el interés en el desarrollo y estudio de técnicas de almacenamiento de energía eléctrica para su posterior aplicación a los vehículos eléctricos.

1.1 Tecnologías de almacenamiento

Para dar solución a los problemas que plantea el vehículo eléctrico, la investigación de baterías es crucial. Aumentar su vida útil, su potencia o su densidad energética, así como disminuir los tiempos de carga o sus características físicas (tamaño, peso...), han sido algunos de los puntos en los que se han centrado dichas investigaciones.

En la actualidad, los principales sistemas de almacenamiento de energía son los siguientes [5, 6]:

- **Baterías de plomo-ácido:** Como ya se ha mencionado anteriormente, es una de las más antiguas y más utilizadas. Son duraderas, baratas y capaces de generar grandes corrientes si es necesario, pero su elevado peso, tiempos de recarga y baja densidad energética hacen que no sean viables para vehículos eléctricos, aunque si son muy utilizadas dentro del sector automovilístico como fuente de energía secundaria en los vehículos de combustión, con labores de alimentación ligada al alternador, iluminación, etc, y más principalmente como alimentación del motor de arranque.
- **Baterías de níquel-metalhidruro (Ni-MH):** Estas baterías usan oxihidróxido de níquel como ánodo con un cátodo formado por un hidruro metálico. Frente a las baterías de plomo-ácido, estas baterías presentan una mayor vida útil. Además cuentan con una buena capacidad y una densidad energética relativamente alta. Aunque se han utilizado para tecnologías de vehículos híbridos, su alto coste, sensibilidad al calor y alta tasa de autodescarga hacen que no sean la opción más utilizada en la actualidad.
- **Baterías de níquel-cadmio:** Estas baterías comparte el mismo ánodo que las baterías de níquel-metalhidruro, pero cuentan con un cátodo formado por cadmio metálico. Al igual que ellas, su coste es muy elevado. Aunque tienen grandes desventajas frente las baterías Ni-MH, como son el efecto memoria, la alta toxicidad del cadmio y la menor densidad energética, su buen rendimiento a bajas temperaturas y la reducción de la autodescarga hacen que se encuentren aplicaciones dentro del sector de los vehículos en el área militar.
- **Baterías de ion-litio:** Son las baterías más utilizadas en la actualidad para gran cantidad de aplicaciones, tanto para equipos electrónicos (móviles, ordenadores...) como para vehículos eléctricos. Aunque, como se verá más adelante, hablar de baterías de ion-litio es hablar de diversos tipos diferentes de baterías, como factor común entre ellas se encuentra su elevada densidad energética y prácticamente nula autodescarga. Además, por ser uno de los tipos más estudiados, su coste es cada vez menor, al igual que su tamaño y peso, lo que hace que sean idóneas para su uso en vehículos.

Aunque actualmente el predominio de las baterías de litio en vehículos eléctricos es claro, existen ciertas tecnologías, aun en desarrollo, que podrían superar en los próximos años las prestaciones de estas. Dentro de esta categoría encontramos por ejemplo:

- **Baterías de metal-aire:** Como su nombre indica, esta tecnología usa un metal (litio o aluminio) como uno de sus electrodos y el aire atmosférico como el otro. Gracias a esto, el coste de producción de este tipo de baterías se podría reducir muy por debajo de las tecnologías actuales, pero su principal ventaja reside en la posibilidad de obtener densidades energéticas muy por encima de las que encontramos en las baterías de ion-litio. Aun así, a día de hoy su investigación se centra en resolver su mayor problema que es la gran corrosión que sufren los electrodos metálicos.
- **Baterías de estado sólido:** Este tipo de baterías se consideran una evolución de las baterías de litio ya que su funcionamiento es el mismo que estas, salvo que el electrolito, en lugar de en estado líquido, se encuentra en estado sólido. Con esto, se consigue aumentar la densidad energética de la batería así como reducir los tiempos de carga. Actualmente ya existen patentes en este campo que plantean el uso de cristales como electrolito, facilitando la fabricación en serie, y por ende, reduciendo el coste de la misma.

1.2 Procesos de envejecimiento de una batería

A la hora de estudiar una batería, es esencial encontrar y entender los procesos que provocan el envejecimiento de la misma. Comprender correctamente estos procesos abre las puertas a la creación de modelos predictivos que sirvan como guía para conocer el estado de la batería. A través del estudio del envejecimiento y su posterior modelado, es posible estudiar el punto de funcionamiento óptimo de la batería, obteniendo el máximo rendimiento de la misma con un menor desgaste, y por tanto, prolongando su vida útil.

A lo largo de la vida de una batería, los elementos de la misma sufren una degradación y su consecuente pérdida de propiedades. Principalmente, este envejecimiento resulta en una reducción de la capacidad disponible y en un aumento de la resistencia interna, que se traduce principalmente en una reducción de la corriente que la batería es capaz de entregar.

Para clasificar y definir los distintos tipos de envejecimiento, se va a usar como ejemplo el caso de la batería de litio. El envejecimiento se puede dividir principalmente en dos grupos bien diferenciados:

- **Envejecimiento natural / “Calendar ageing”:** Este tipo de envejecimiento está relacionado con el paso del tiempo y ocurre incluso cuando la batería no está siendo utilizada. Se produce principalmente por la formación de una interfase sólida entre el electrodo y el electrolito, que se conoce bajo las siglas SEI (“*Solid Electrolyte Interfase*”). Aunque las baterías cuentan con una pequeña interfase para evitar el contacto directo entre el electrodo y el electrolito, con el paso del tiempo, cuando la batería está en reposo, se producen reacciones entre los iones de litio con el electrodo y con el electrolito, formando compuestos sólidos, que aumentan el grosor de esta interfase. Esto provoca la degradación del electrodo, dificulta el transporte de electrones y reduce el número de iones de litio disponibles. Como se verá, está relacionado con la

temperatura y el estado de carga de la batería. Aunque este proceso no es significativo a corto plazo, cobra importancia cuanto más larga sea la vida de la batería.

- Envejecimiento de ciclado / “*Cycling ageing*”: Como su nombre indica, es el envejecimiento que se produce en la batería como consecuencia de su ciclado, es decir, de su uso. Además de depender de la temperatura y el estado de carga a la que se encuentre la batería, este tipo de envejecimiento también se verá fuertemente relacionado con la tasa de descarga de la batería, es decir, la corriente a la cual se cargue y se descargue. Cuanto más agresiva sea la carga/descarga, es decir, mayor corriente pase por la batería, se observará un envejecimiento más acelerado de la misma.

CAPÍTULO 2

ACERCAMIENTO TEÓRICO

2.1 Funcionamiento de la batería de ion litio

La estructura básica de las baterías es común para todas ellas, diferenciándose unas de otras en función de los materiales que componen las distintas partes de la misma. Una batería es el conjunto de una o varias celdas dentro de las cuales tiene lugar una reacción química que provoca la generación de electricidad en la misma. Está formada por dos electrodos, uno positivo (cátodo) y uno negativo (ánodo), un electrolito y un separador que impide el contacto entre ambos electrodos.

Para las baterías de ion litio [7], el proceso que tiene lugar en el interior de la misma es el siguiente. Durante la descarga, la oxidación que se produce en el ánodo provoca el movimiento de iones de litio (Li^{2+}) a través del electrolito hacia el cátodo. Para mantener el equilibrio en la carga del ánodo, se liberan electrones, los cuales se dirigen al cátodo a través de un conductor colocado entre ambos electrodos. Del movimiento de estos electrones por el conductor se produce la corriente eléctrica que es aprovechada, ya sea para alimentar a un motor eléctrico, cargar un dispositivo, etc... Dado que esta reacción redox es reversible, si en el conductor que conecta ambos electrodos se aplica una corriente, se fuerza la reacción en el sentido contrario, regresando los iones de litio al ánodo, cargando la batería.

Una vez conocida la reacción producida, es de gran importancia definir los compuestos que conforman la batería [8], pues de ellos dependen características muy importantes de la misma como son la capacidad, el peso o el coste.

En primer lugar, la elección del litio como componente base se debe a que es el elemento con mayor capacidad para ceder electrones durante una reacción redox, lo que se traduce en un potencial de celda muy alto. Además, debido a que es uno de los elementos más ligeros y de menor radio atómico existentes, posibilita la gran relación potencia-peso y la alta capacidad volumétrica que caracteriza a estas baterías.

En una batería de litio ideal, el ánodo estaría constituido por litio puro por las grandes propiedades que se acaban de comentar del mismo. Sin embargo, con este tipo de ánodo, los iones que regresan durante la carga no son capaces de ordenarse de manera uniforme, provocando la formación de estructuras dendríticas que disminuyen drásticamente la vida útil. Es por ello que actualmente el ánodo se constituye principalmente de grafito, estructurado en láminas, entre las cuales se albergan los iones de litio. Esta estructura facilita el movimiento de los iones durante la reacción manteniendo las propiedades del mismo y con un coste bajo.

Los compuestos más comunes utilizados para constituir el cátodo son óxidos de metales de transición y litio. El principal metal utilizado es el cobalto, apareciendo los cátodos de óxido de litio-cobalto (LiCoO_2), los cuales confieren las mejores propiedades pero que presentan el inconveniente del alto coste del cobalto. Para solventar dicho problema, se utilizan elementos como el níquel, el aluminio o el manganeso, así como combinaciones de los mismos para buscar el mejor equilibrio entre coste y propiedades. En el caso de la batería de estudio, con cátodo del tipo $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ se consigue, mediante la combinación de níquel y manganeso con el cobalto, obtener unas propiedades similares a las baterías de LiCoO_2 con un coste menor por el menor contenido en cobalto.

Por último, para un funcionamiento óptimo, el electrolito debe estar formado por un compuesto que permita la circulación de los iones de litio, proporcionando a la vez un aislamiento eléctrico que evite la circulación de los electrones por él. Comúnmente se utilizan sales como LiClO_4 o LiPF_6 , suspendidas en un solvente orgánico.

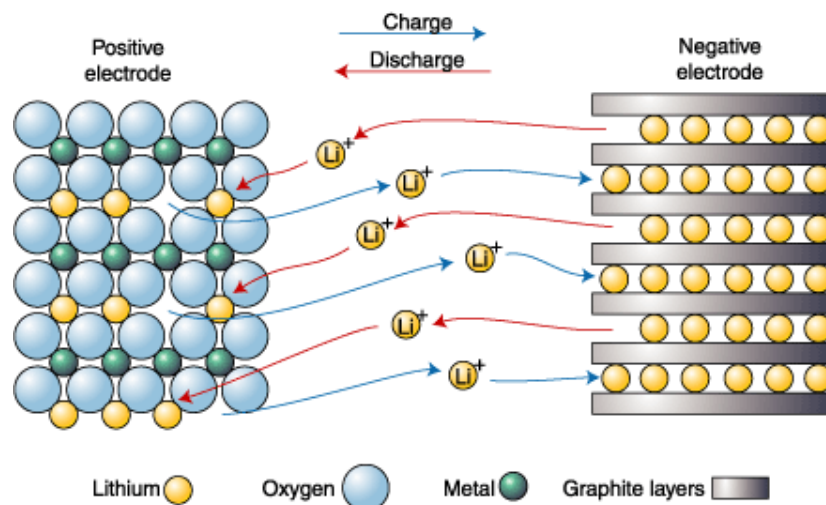


Figura 1: Proceso de carga/descarga y estructura de una batería de litio [9]

2.2 Conceptos y parámetros importantes de la batería

Cuando más adelante en el trabajo se trate la modelización de la batería y se estudien las causas del envejecimiento en profundidad, aparecerán una serie de conceptos importantes cuyo significado se recopilará en este capítulo para facilitar la comprensión [10].

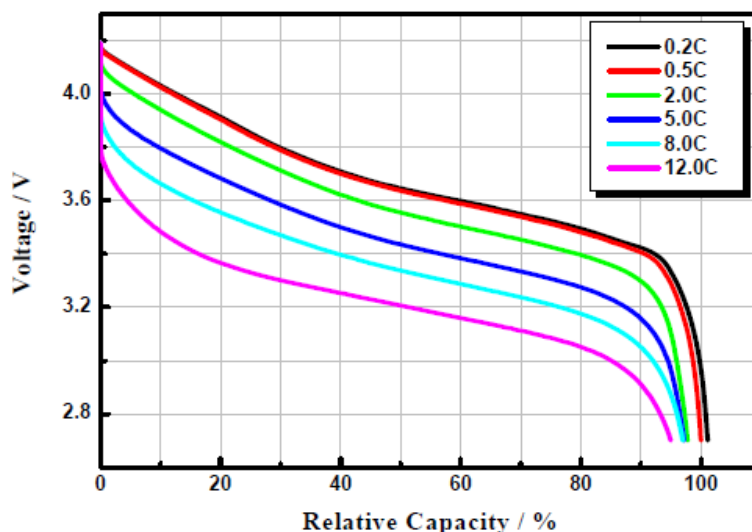


Figura 2. Curva característica de descarga

La Figura 2 representa la curva característica de descarga de una batería. De ella se pueden extraer 3 valores de tensión característicos de la batería:

- Tensión máxima (U_{\max}): Es el máximo valor de tensión que la batería es capaz de soportar durante un proceso de carga.
- Tensión nominal (U_n): Es el valor de tensión alrededor del cual la batería está operando durante la mayoría de la descarga.
- Tensión mínima / Tensión de “cut off”: Es el valor de tensión en el cual se considera que la batería está totalmente descargada. En muchos casos alcanzada esta tensión los equipos conectados a la batería se desconectan automáticamente, pues descargar por debajo de la tensión de cut off daña rápidamente la batería, disminuyendo drásticamente su vida útil.

Adicionalmente, hay que tener en cuenta el concepto de tensión de circuito abierto (E). Esta tensión representa la tensión que se mide en bornes de la batería cuando no se encuentra circulando ninguna corriente por ella.

Volviendo a la curva, se puede observar cómo con la batería totalmente cargada y en circuito abierto esta da su valor máximo de tensión pero que, una vez comienza la descarga, este valor cae rápidamente por la caída de tensión interna que provoca esa corriente de descarga. Lo siguiente que encontramos es un tramo prácticamente horizontal, de cuya media se obtiene la tensión nominal y que ocupa prácticamente la totalidad del ciclo de descarga. Finalmente, de nuevo la tensión cae de forma pronunciada hasta su valor mínimo, momento en el cuál la batería se desconecta.

En el eje x de dicha gráfica se encuentra el concepto de capacidad (C). La capacidad de una batería es la cantidad de energía (Wh) que esta es capaz de suministrar durante un ciclo

completo de descarga. Como se ha observado, dado que la tensión se puede considerar prácticamente constante a lo largo de la descarga, la capacidad se representa comúnmente en amperios-hora (Ah).

Dado que la capacidad que se extrae de una batería va a depender de la temperatura y la corriente a la cual se descargue, a la hora de su comercialización los fabricantes incluyen el concepto de capacidad nominal (C_n), siendo esta la capacidad que se extrae de la batería cuando se descarga a una tasa de descarga y una temperatura determinadas. Por lo tanto, un valor de capacidad nominal no es representativo si no viene asociado a dichas condiciones. Un ejemplo de esto sería: $C_n = 55 \text{ Ah}$ (a 0,2C y 23°C).

La mencionada tasa de descarga (C_{rate}) se mide en ‘C’ y hace referencia a la velocidad a la que se descargue la batería. Su valor unidad, es decir, 1C, hace referencia a la corriente que es necesaria para descargar la batería en 1 hora. Así, para una batería con $C_n = 55 \text{ Ah}$ (a 1C), realizar la descarga a 1C significa que se han extraído 55 A de dicha batería, descargándola en 1 hora.

Aunque se podría pensar que la relación entre la tasa de descarga y la velocidad de descarga es lineal, esto no es cierto. Si la misma batería del ejemplo anterior es sometida a una descarga a 2C, significa que se están extrayendo 110 A de ella y que, siguiendo la lógica anterior, tardaría 30 minutos en descargarse. La realidad, sin embargo, es que cuanto mayor sea la tasa de descarga, menor es la energía que se puede extraer de la batería. Esto se traduce en que una batería de 55 Ah (a 1C) descargada a 2C se va a descargar en un tiempo menor a 30 minutos.

Este comportamiento está gobernado por la denominada *Ley de Peukert*, que, a través de la siguiente expresión, cuantifica el tiempo t que tarda en descargarse una batería:

$$t = T \cdot \left(\frac{C}{i \cdot T} \right)^k$$

- k = Constante de Peukert
- T = Tiempo de descarga especificada por el fabricante
- C = Capacidad especificada por el fabricante
- i = Corriente promedio de descarga

Finalmente, es importante definir una serie de conceptos relativos al estado de la batería y que se mencionarán de ahora en adelante en distintas partes del trabajo:

- Estado de salud / “*State of Health (SoH)*”: Medido en porcentaje, representa el inverso del envejecimiento de la batería. Se mide como la capacidad máxima que la batería es capaz de suministrar en un momento dado frente a la capacidad máxima que era capaz de suministrar al inicio de su vida útil.
- Estado de carga / “*State of Charge (SoC)*”: Medido en porcentaje, es la cantidad de energía restante en la batería con respecto al máximo almacenable (recién fabricada).
- Profundidad de descarga / “*Depth of discharge (DoD)*”: Es el inverso del SoC. Representa el porcentaje de energía que ya se ha consumido de la batería frente al máximo almacenable.

2.3 Modelo eléctrico de la batería

Existen numerosas formas de modelizar una batería para la correcta comprensión de su funcionamiento. Este punto se centrará en la caracterización eléctrica de la batería mediante un circuito equivalente que representa el funcionamiento de la misma.

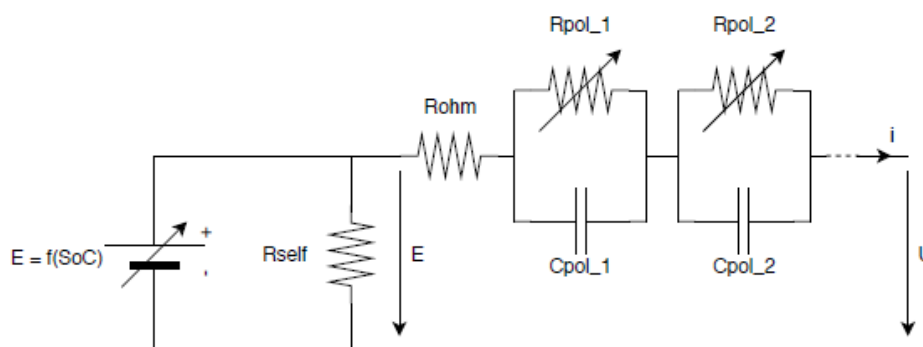


Figura 3. Modelo eléctrico de la batería

Así, una batería, desde un punto de vista eléctrico, está representado por una fuente de tensión variable cuyo valor corresponde con la tensión de circuito abierto y que depende del estado de carga. En paralelo con la misma encontramos una resistencia (R_{self}), que representa las pérdidas por autodescarga de la batería. Como se puede observar en el circuito, esta autodescarga es un fenómeno continuo que no depende de si la batería se encuentra operando o no.

A continuación encontramos una serie de elementos los cuales modelan la respuesta de la tensión (U) a lo largo de la carga y la descarga. El primer elemento es la resistencia óhmica (R_{ohm}). Esta resistencia, asociada a la resistividad de las partes físicas de la batería (contactos, materiales...), es la responsable de la caída instantánea de tensión al inicio de la carga/descarga. Esta resistencia depende de la temperatura, pues al aumentar esta, aumenta la resistividad de las partes físicas, aumentando por tanto R_{ohm} .

En serie con esta resistencia óhmica, encontramos circuitos RC paralelos que representan la resistencia de polarización, asociada esta vez a factores químicos como son la conductividad del electrolito o la movilidad de los iones. A efectos de la respuesta en tensión de la batería, mediante estos circuitos RC se obtienen las constantes de tiempo ($\tau = RC$) que permiten modelar fielmente la evolución dinámica de la tensión a lo largo de la carga/descarga. Aunque para la modelización de la resistencia de polarización se puede variar el número de circuitos RC utilizados, en la mayoría de los casos se utilizan dos por la buena relación entre la precisión de la respuesta obtenida y la complejidad del modelo. Esta resistencia, al contrario que la resistencia óhmica, disminuye ante un aumento la temperatura, además de depender también de la tasa de descarga de la batería.

A modo de resumen, la tensión U medida en bornes de la batería va a seguir la siguiente expresión, teniendo en cuenta que la corriente será positiva o negativa dependiendo de si la batería se encuentra en carga o descarga.

$$U = E(SoC) - I \cdot R(T, C_{rate}) \quad (1)$$

Donde R es el conjunto de las resistencias óhmica y de polarización mencionadas anteriormente que dependerá de la temperatura y la tasa de descarga de la batería.

Desde un punto de vista global, la resistencia de polarización tiene un peso mayor sobre la resistencia total que la resistencia óhmica, por lo que se puede asegurar que a mayor temperatura, menor es la resistencia de la batería.

CAPÍTULO 3

PROCESO DE ENVEJECIMIENTO

3.1 Causa del envejecimiento

El envejecimiento tiene su raíz principalmente en la degradación de los componentes de la batería, resultando en una disminución de la capacidad o la potencia de la misma. La identificación de los distintos mecanismos de degradación es uno de los campos más críticos no solo por su importancia, sino por su dificultad, estudiándose principalmente desde un punto de vista electroquímico.

La dificultad a la hora de caracterizar el envejecimiento, como se puede observar en la Figura 4, reside en que este puede estar causado por numerosos factores, que pueden producir una gran cantidad de reacciones. Estas reacciones provocan distintos mecanismos de degradación que afectarán, como ya se ha mencionado, al SoH y la pérdida de potencia de la batería.

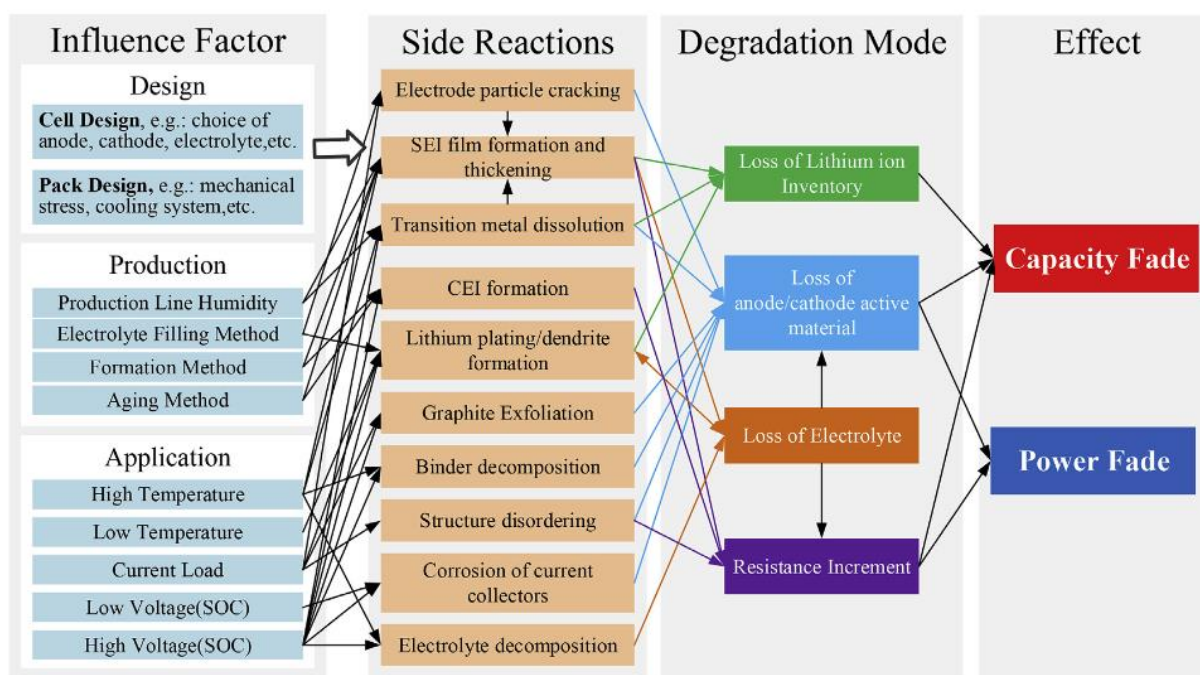


Figura 4. Causas y efectos de la degradación de una batería [11]

Para la aplicación de este trabajo, es de interés definir los factores de degradación que ocurren durante la vida de la batería, ya sea durante el ciclado o en reposo, los cuales son controlables por el usuario. Dentro de este grupo destacan la temperatura, la corriente y el SoC.

La temperatura, además de tener un efecto instantáneo sobre la capacidad que se puede extraer de una batería en un ciclo concreto (por su efecto sobre la resistencia interna), también afecta a la degradación permanente de la misma. Operando las baterías por debajo del rango normal de temperaturas (que suele estar establecido entre los 15°C y los 35°C), favorece principalmente la deposición de litio en el ánodo. Esto provoca la aparición de reacciones entre el electrolito y el litio depositado, reduciendo el litio disponible para el ciclado, y por tanto, reduciendo el SoH de la batería. Por encima del rango normal de temperaturas, se facilita la aparición de distintas reacciones secundarias que se traducen principalmente en una degradación acelerada del cátodo, y en el aumento de la SEI en el ánodo. Esto va a provocar tanto la pérdida de litio disponible, como el aumento de la resistencia interna y la degradación del electrolito, provocando una disminución considerable del SoH y de la potencia extraíble de la batería.

Otro factor influyente en el envejecimiento es el SoC, el cual va ligado a la tensión de la batería. Así, para valores altos de SoC, se obtiene un potencial mayor en el cátodo y un potencial menor en el ánodo. Este potencial del cátodo provoca la oxidación del electrolito y la consecuente descomposición del electrodo, mientras que en el ánodo, debido al bajo potencial, se favorecen las reacciones secundarias que resultan en la formación de SEI. Sin embargo, para bajos SoC, el potencial mayor se encuentra en el ánodo y el menor en el cátodo, lo que generalmente favorece el prolongamiento de la vida de la batería. Sin embargo, cabe destacar que ante SoC muy bajos, se produce la corrosión del ánodo y la desestructuración del cátodo, que afecta notablemente al SoH. A partir de esta información se puede concluir que la degradación de la batería aumenta con el SoC, como se puede observar en la Figura 5.

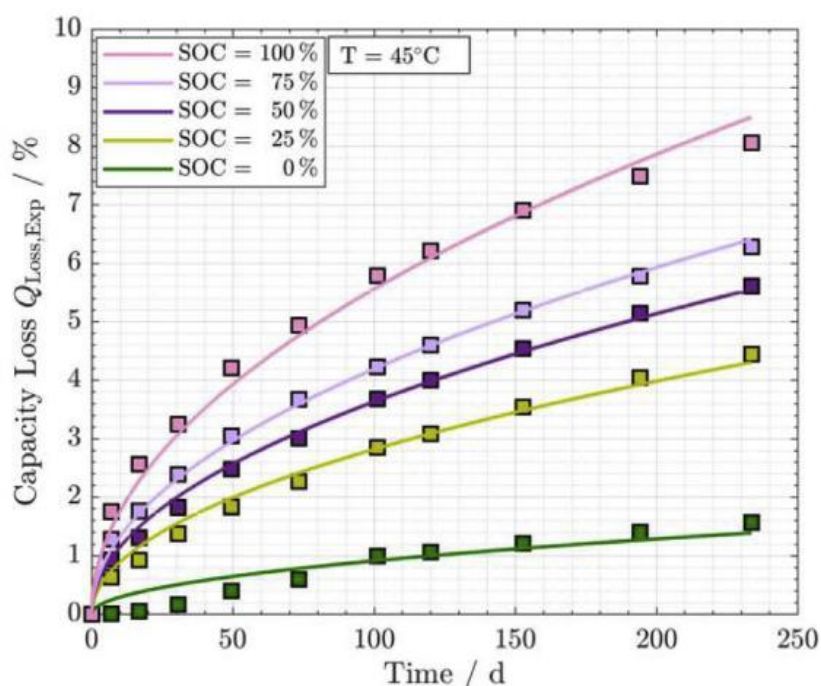


Figura 5. Dependencia del envejecimiento con el SoC [11]

Por último, la corriente con la cual la batería se carga y descarga influye en el envejecimiento por varias razones. Por un lado, cuanto mayor sea el valor de la corriente, más calor se generará en la batería por el paso de dicha corriente, lo que producirá un aumento de la temperatura con las consecuencias que eso conlleva y que han sido analizadas anteriormente. Además, cuanto mayor sea dicha corriente, más rápida será la transmisión de los iones de litio entre el ánodo y el cátodo. Es por ello que, si esta corriente es muy elevada, se produce un irregular alojamiento de los iones de litio en el ánodo o el cátodo, lo que puede provocar la pérdida de litio activo así como favorecer otras reacciones secundarias no deseadas. Como era de esperar, cuanto más agresivas sean las condiciones de la carga / descarga, mayor será el desgaste de la batería. Es por ello que es necesario encontrar un equilibrio en la corriente empleada para poder minimizar la duración de la carga sin deteriorar en exceso la batería.

3.2 Estudio del envejecimiento

Aun conociendo las causas del envejecimiento, estas se deben categorizar de manera que se facilite su modelado posterior. Como ya se ha mencionado con anterioridad, existen principalmente dos tipos de envejecimiento: El envejecimiento natural (*“Calendar ageing”*) y el envejecimiento por ciclado (*“Cycling ageing”*). Estos dos tipos de envejecimiento se pueden estudiar y modelar por separado [12]:

- Envejecimiento natural: Este envejecimiento está causado por la autodescarga de la batería cuando está en reposo. Durante este reposo, se dan las reacciones secundarias que propician la formación de SEI. Sabiendo la fuerte dependencia que la formación de SEI tiene con la temperatura, se puede concluir que el envejecimiento natural va a depender principalmente de dos factores: La temperatura y el tiempo. Para modelizar este tipo de envejecimiento, se ha observado que su comportamiento puede ser parametrizado según una ecuación de tipo Arrhenius de la siguiente forma:

$$Q_{loss,\%} = A \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot t^{0.5} \quad (2)$$

A la hora de trabajar con esta ecuación se suele proceder a su linealización mediante la toma de logaritmos de manera que:

$$\ln(Q_{loss,\%}) = \ln(A \cdot t^{0.5}) - (E_a/RT) \quad (3)$$

En esta ecuación, $Q_{loss,\%}$ representa el porcentaje de capacidad perdido, A es una constante, E_a es la energía de activación, medida en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, R es la constante de los gases y T es la temperatura medida en Kelvin

Obtener estos parámetros tan solo requiere, mediante una batería en reposo, una monitorización de su envejecimiento a través de distintos ensayos de capacidad que se vayan realizando a lo largo del tiempo. Dada la dependencia con la temperatura, la batería deberá ser sometida a distintas temperaturas, o realizar procesos paralelos a distintas temperaturas con distintas baterías del mismo modelo para observar los distintos niveles de envejecimiento.

- Envejecimiento por ciclado: Causado por el uso de la batería, como ya se ha visto, dependiendo de las condiciones en las que se dé dicho uso, este envejecimiento será más o menos agresivo. Dentro de estas condiciones cabe destacar tanto la temperatura como el C_{rate} . Para el modelado de este envejecimiento se puede utilizar una función exponencial dependiente del C_{rate} de la siguiente forma:

$$Q_{loss,\%} = B_1 \cdot \exp(B_2 \cdot C_{rate}) \cdot A_{h,throughput} \quad (4)$$

En esta ecuación la dependencia con la temperatura viene dada en los parámetros B_1 y B_2 . Analizando más a fondo esta ecuación se puede observar que el envejecimiento provocado por el ciclado de la batería a una temperatura y un C_{rate} fijos es una recta donde la degradación es función de el parámetro $A_{h,throughput}$. Este parámetro hace referencia a la cantidad de corriente que ha circulado por la batería a lo largo de su vida y es proporcional a la profundidad de descarga (DoD) hasta la cual se cicle la batería, a la capacidad máxima de la misma y al número de ciclos que se realicen, de forma que:

$$A_{h,throughput} = DoD \cdot n^o_{ciclos} \cdot C_{max} \quad (5)$$

CAPÍTULO 4

MODELO TEÓRICO EN SIMULINK

Se describe en este capítulo el modelo teórico realizado en Matlab Simulink. Se implementará en dicho modelo los parámetros obtenidos en capítulos posteriores que permitirán realizar simulaciones para estudiar el comportamiento de la batería. Este modelo ha sido desarrollado combinando los avances realizados por Aitor Conde en [1], donde se realizó un primer modelo, y los conocimientos propios, permitiendo la obtención de un modelo que reproduzca fielmente el funcionamiento de la batería estudiada.

Como se verá a continuación, el modelo interno de la batería está formado por cuatro grandes bloques que definirán su comportamiento, complementado después con un modelo de capacidad que representará el envejecimiento de la batería a lo largo de su ciclado.

4.1 Modelo básico

El modelo utiliza de base el modelo de la batería que se puede encontrar en MathWorks® [13] y que se puede implementar directamente en Simulink a través de un bloque propio. Este modelo caracteriza la batería directamente como una fuente de tensión regulable y una resistencia de valor constante, eliminando del circuito la existencia de la resistencia de autodescarga (R_{self}) y el sistema RC relativo a la resistencia de polarización de la batería que se vio en el esquema de la Figura 3. Además, la resistencia que incluye es de valor constante, eliminando por tanto la dependencia de la resistencia con la temperatura y la tasa de descarga. Aunque, como se ha podido observar, este modelo obvia muchos parámetros presentes en la batería, ofrece una buena base para caracterizarla.

La caracterización realizada por este modelo se basa en la regulación de la fuente de tensión variable, la cual hace referencia a la tensión de circuito abierto (E), por medio de las siguientes ecuaciones:

En el caso de la descarga ($i^* > 0$):

$$E_{descarga} = E_0 - K \cdot \frac{Q_{max}}{Q_{max} - i_t} \cdot i^* - K \cdot \frac{Q_{max}}{Q_{max} - i_t} \cdot i_t + A \cdot \exp(-B \cdot i_t) \quad (6)$$

Y para el caso de la carga ($i^* < 0$):

$$E_{carga} = E_0 - K \cdot \frac{Q_{max}}{i_t + 0.1Q_{max}} \cdot i^* - K \cdot \frac{Q_{max}}{Q_{max} - i_t} \cdot i_t + A \cdot \exp(-B \cdot i_t) \quad (7)$$

4.2 Modelo térmico

Uno de los mayores problemas que presenta el modelo básico planteado anteriormente es que toma como constantes una serie de parámetros que en realidad no lo son, como son la capacidad máxima que se puede extraer de la batería (Q_{\max}) o la constante de tensión (E_0). Incorporar esta dependencia no solo requiere hallar las ecuaciones que definen la dependencia de cada parámetro con la temperatura, si no que requiere también un modelo que consiga definir correctamente la temperatura a la que se encuentra la batería.

Este modelo, como ya se adelantó al inicio de este capítulo, estará estructurado en 4 grandes bloques, cada uno de los cuales tendrá una función específica [14]. Su estructura se resume en la Figura 8 donde se puede ver la función que cada uno de estos bloques desempeñará en el modelo.

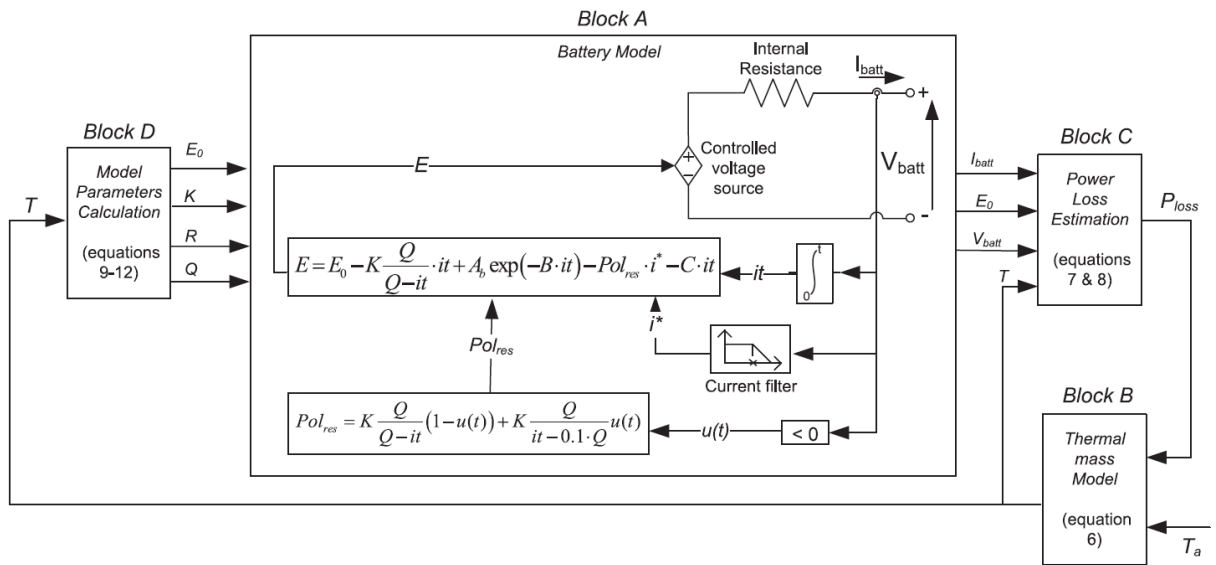


Figura 8. Modelo interno de la batería [14]

En primer lugar encontramos en el bloque A la implementación de las ecuaciones de tensión (Ecuaciones (6) y (7)) en la que se tendrá en cuenta esta vez la dependencia de los elementos de dichas ecuaciones con la temperatura, calculando por ello el valor de la tensión de circuito abierto $E(T)$ en cada instante.

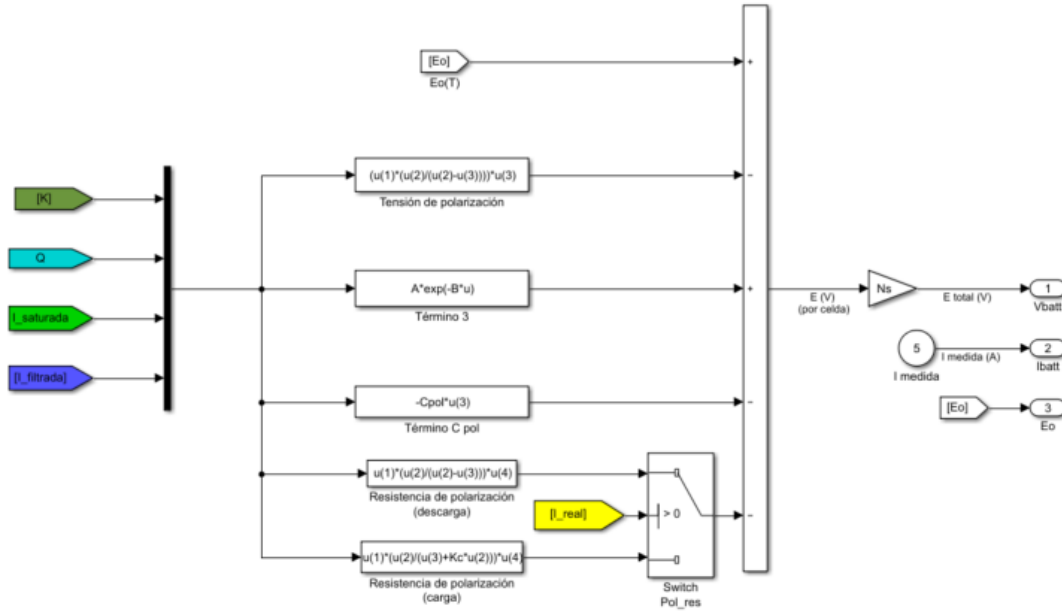


Figura 9. Modelo de ecuación de tensión (Bloque A)

El bloque B representa el cálculo de la temperatura en la batería a partir de la temperatura ambiente y las pérdidas de potencia sufridas en la batería. En este bloque se modela la evolución de la temperatura de la batería a partir de una función de transferencia de la siguiente forma:

$$T(t) = \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{1}{1 + s \cdot t_c} \cdot (R_{th} \cdot P_{loss}(s) + T_a(s)) \right) \quad (8)$$

Podemos observar distintos parámetros en dicha ecuación. Las pérdidas de potencia (P_{loss}) y la temperatura ambiente (T_a) son entradas del bloque mientras que los valores de la resistencia térmica (R_{th}) y la constante de tiempo (t_c) requerirán de la realización de una serie de ensayos que se explicarán más adelante.

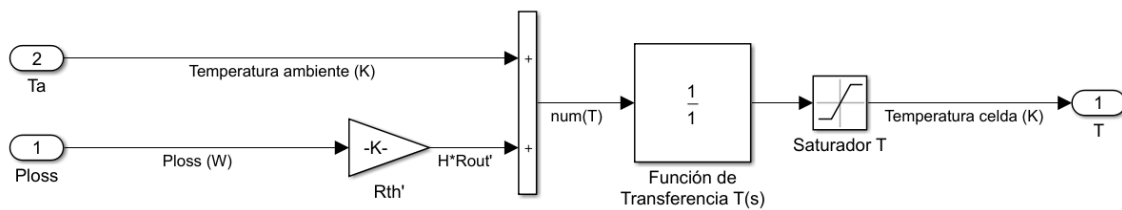


Figura 10. Modelo de temperatura de batería (Bloque B)

Cabe destacar que en este modelo se ha incluido una expresión de cálculo para expresar el valor de la resistencia térmica en función del número de celdas en serie con las que cuenta la batería:

$$R_{th}'(Ns) = \sqrt[6]{\frac{N_s}{2}} R_{th} \quad (9)$$

Esta ecuación fue tomada del trabajo realizado por Pablo Moreno-Torres en [2], el cual es un trabajo previo a este en la misma línea de trabajo en el que se describieron algunas de estas ecuaciones utilizadas. Para el caso de este trabajo, dado que el valor de R_{th} se obtendrá mediante los ensayos realizados sobre la totalidad de la batería, esta ecuación no será necesaria pues la resistencia térmica medida será de la batería y no de una sola celda, pero se mantendrá para futuros casos en los que esto pueda no ser así.

Pasando al tercer bloque, este se encargará de calcular la generación de calor en el interior de la batería. Esto es de vital importancia pues en gran medida de ello dependerán las fluctuaciones de temperatura en el interior de la batería, afectando a su rendimiento y envejecimiento. Como se puede ver en la Figura 10, las pérdidas que se calculen en este bloque servirán para calcular la temperatura de la celda en el bloque anterior. Las pérdidas de calor en una batería [15] consisten principalmente en pérdidas reversibles y pérdidas irreversibles.

Las pérdidas reversibles, o termodinámicas, son aquellas provocadas por la variación de entropía en el ánodo y el cátodo durante el intercambio de iones de litio. Se consideran pérdidas reversibles porque durante la descarga la reacción es exotérmica mientras que en la carga es endotérmica.

Por otro lado existen pérdidas irreversibles, que se dividen a su vez en las pérdidas de polarización y las pérdidas por efecto Joule. Estas ultimas son aquellas provocadas por la resistencia de las partes físicas de la batería al paso de la corriente mientras que las pérdidas de polarización son debidas a la lenta difusión del litio en los componentes de la batería durante la carga y la descarga, que provoca una diferencia de potencial en el interior de la batería que se disipa en forma de calor.

El conjunto de estas pérdidas, tanto durante la carga como la descarga se pueden modelar como:

$$P_{loss}(discharge) = [E_0(T) - E(T)] \cdot i + \frac{\partial E}{\partial T} \cdot i \cdot T \quad (10)$$

$$P_{loss}(charge) = P_{loss}(discharge) + \Delta P \quad (11)$$

El primer término de la ecuación (10) hace referencia a las pérdidas irreversibles (Joule y polarización) mientras que el segundo respecta a las pérdidas reversibles. El parámetro ΔP son las pérdidas adicionales durante la carga, y su valor se obtiene de nuevo a través de una serie de ensayos definidos y realizados más adelante.

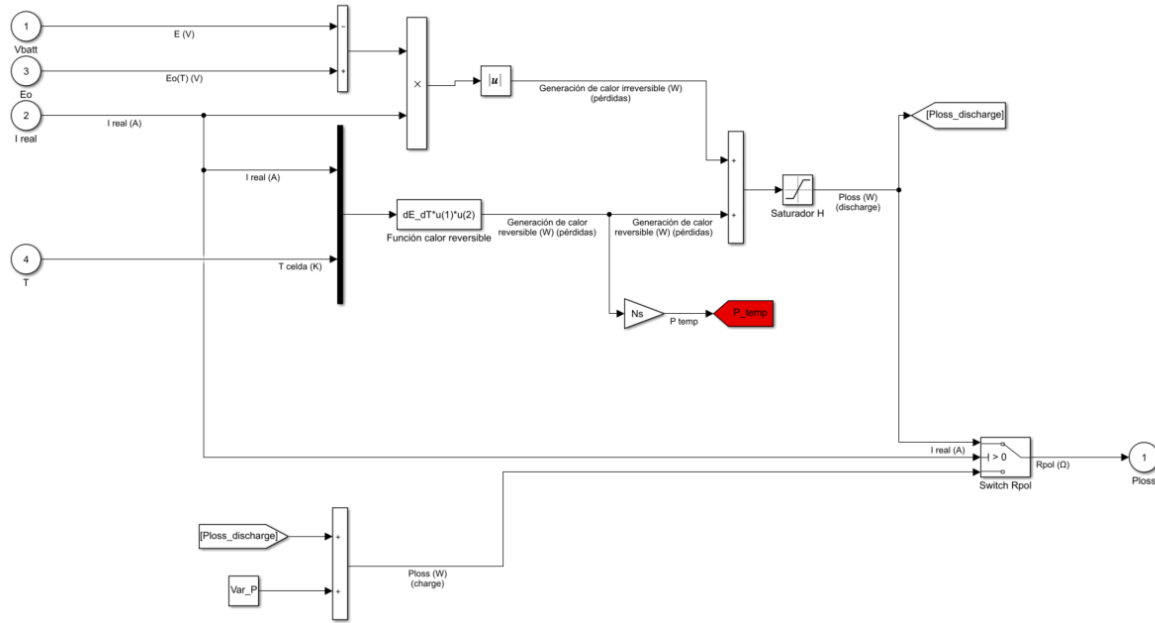


Figura 11. Módulo de cálculo de pérdidas (Bloque C)

Finalmente encontramos el bloque D, el cual se encargará, a partir de la temperatura de la celda calculada en el bloque C, de aplicar la dependencia con la temperatura de distintos parámetros. Este bloque es de vital importancia pues, como ya se ha mencionado, la temperatura es un factor con gran influencia sobre el comportamiento de una batería, y en este caso, los parámetros calculados son las entradas que se utilizan para caracterizar las ecuaciones de tensión del bloque A (Ver Figura 8).

Los parámetros que dependerán de la temperatura son la constante de tensión E_0 , la constante de polarización K , la resistencia óhmica de la batería (R_{ohm}) y la capacidad máxima que se puede extraer de la batería, que como sabemos, es mayor cuanto mayor sea la temperatura. Así, estos parámetros seguirán un comportamiento determinado por las siguientes ecuaciones:

$$E_0(T) = E_0|_{T_0} + \frac{\partial E}{\partial T} (T - T_0) \quad (12)$$

$$K(T) = K|_{T_0} \cdot \exp \left(\alpha \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right) \quad (13)$$

$$R_{ohm}(T) = R_{ohm}|_{T_0} \cdot \exp \left(\beta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right) \quad (14)$$

$$Q_{max}(T) = Q_{max}|_{T_0} + \frac{\Delta Q}{\Delta T} (T - T_0) \quad (15)$$

Donde α y β son las constantes de las funciones de Arrhenius tanto para la constante de polarización como para la resistencia óhmica, respectivamente y $\frac{\partial E}{\partial T}$ y $\frac{\Delta Q}{\Delta T}$ hacen referencia a los coeficientes de temperatura tanto de la tensión de circuito abierto como de la capacidad de la batería, respectivamente.

La implementación de estas ecuaciones en Simulink es sencilla como se puede ver a continuación en la Figura 12:

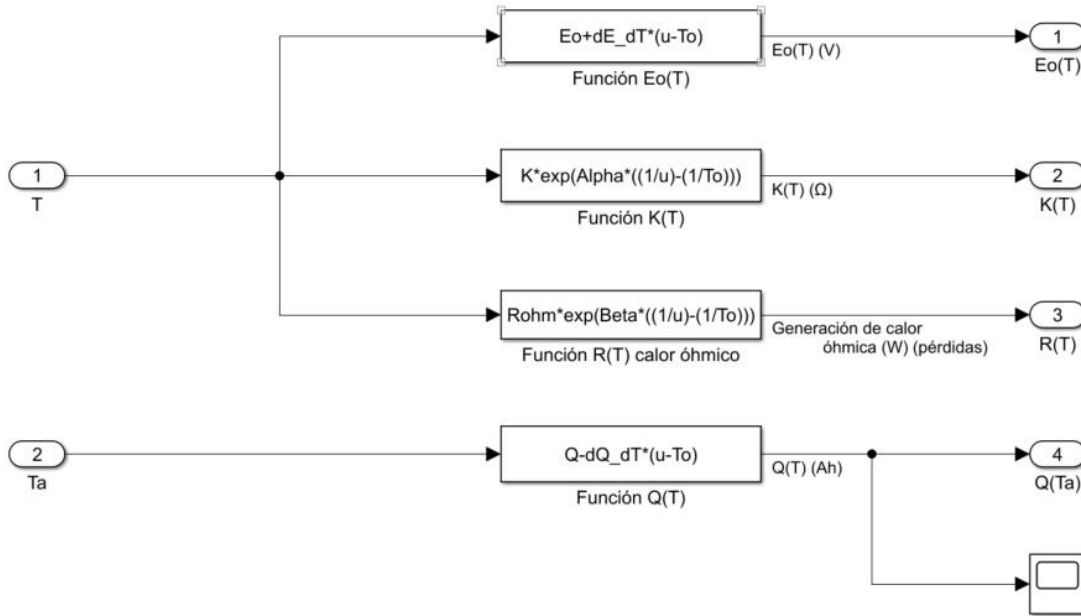


Figura 12. Dependencia con la temperatura (Bloque D)

Definidos estos cuatro bloques, se define totalmente el comportamiento interno de la batería. Para completar el modelado del esquema eléctrico de la batería se recurrió al trabajo de Aitor Conde ([1]) en el que se consiguió desarrollar un bloque capaz de representar a una resistencia variable en la que se pudiesen englobar correctamente los efectos de la resistencia óhmica y la resistencia de polarización. En él se utilizan tanto la ecuación (14) para representar la resistencia óhmica dependiente de la temperatura como las siguientes expresiones obtenidas de [2] para el cálculo de la resistencia de polarización:

$$R_{pol (descarga)} = K \frac{100}{SoC} \quad (16)$$

$$R_{pol (carga)} = K \frac{1}{1.1 - \frac{SoC}{100}} \quad (17)$$

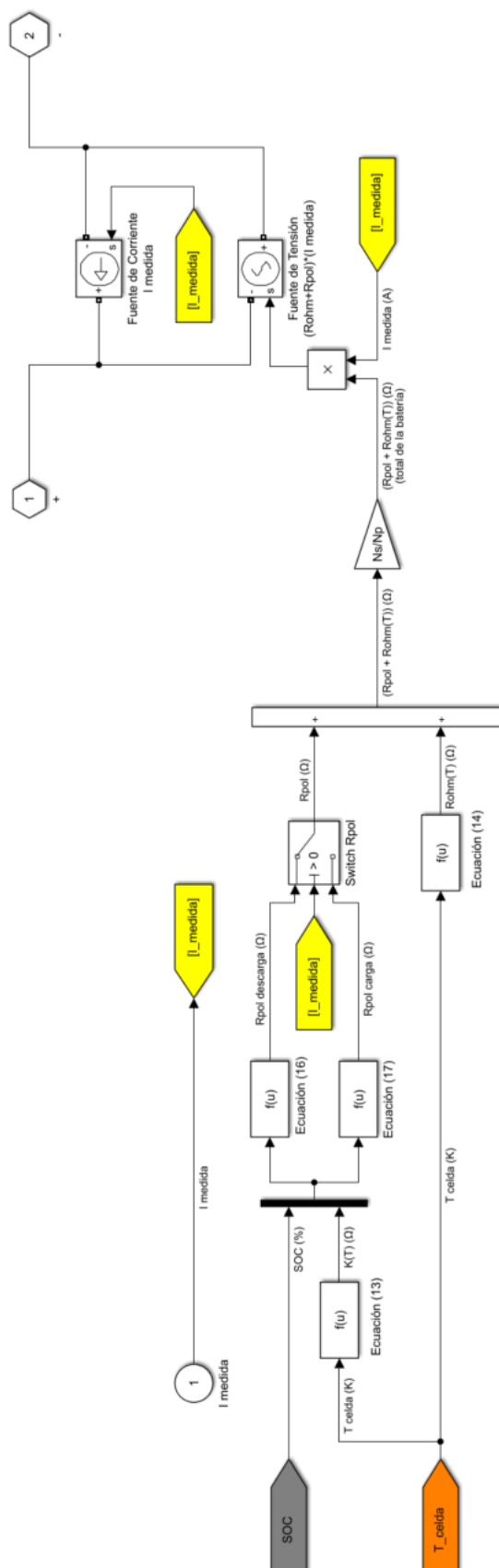


Figura 13. Bloque de resistencia interna de la batería.

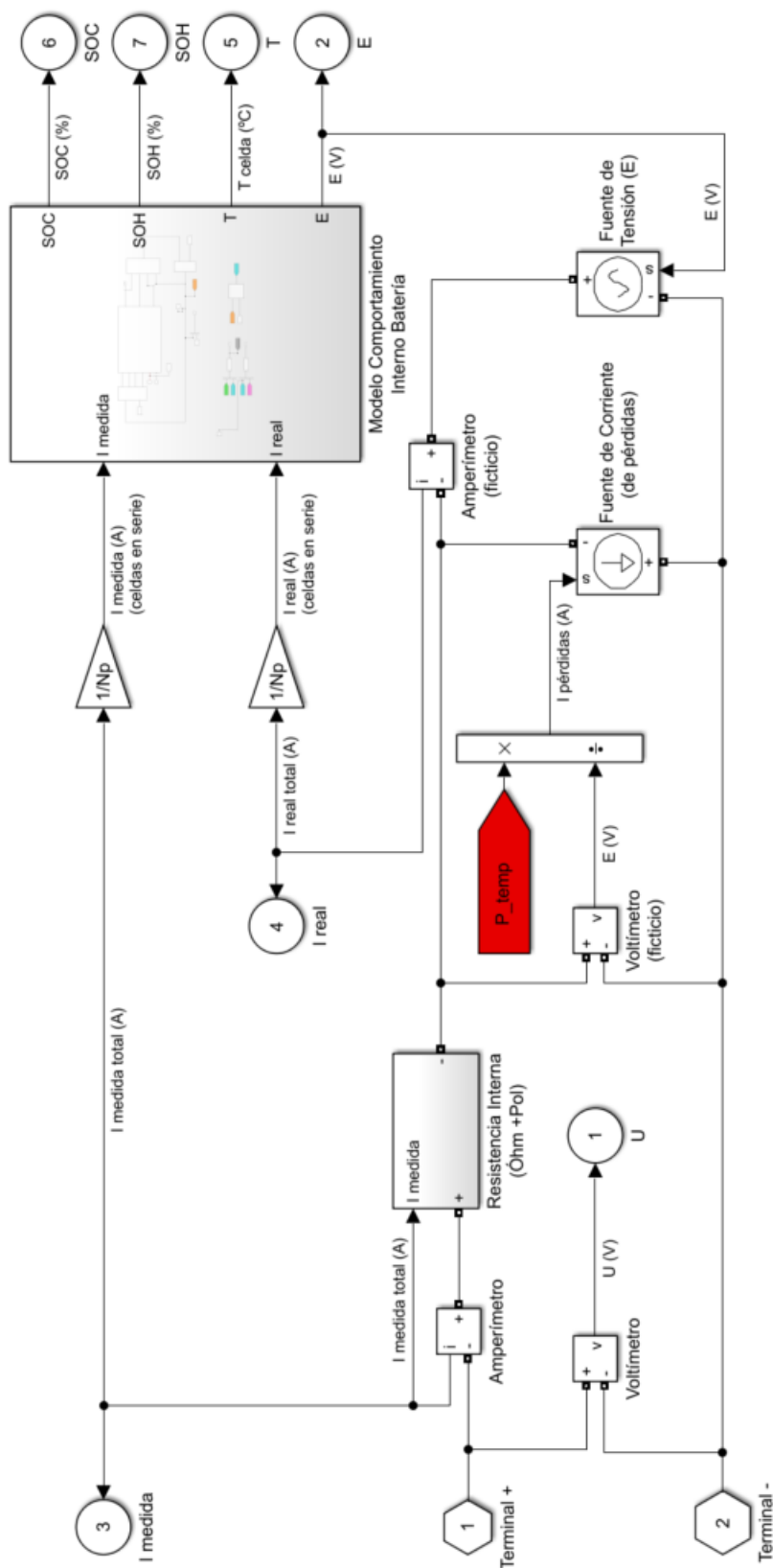


Figura 14. Modelo eléctrico de la batería

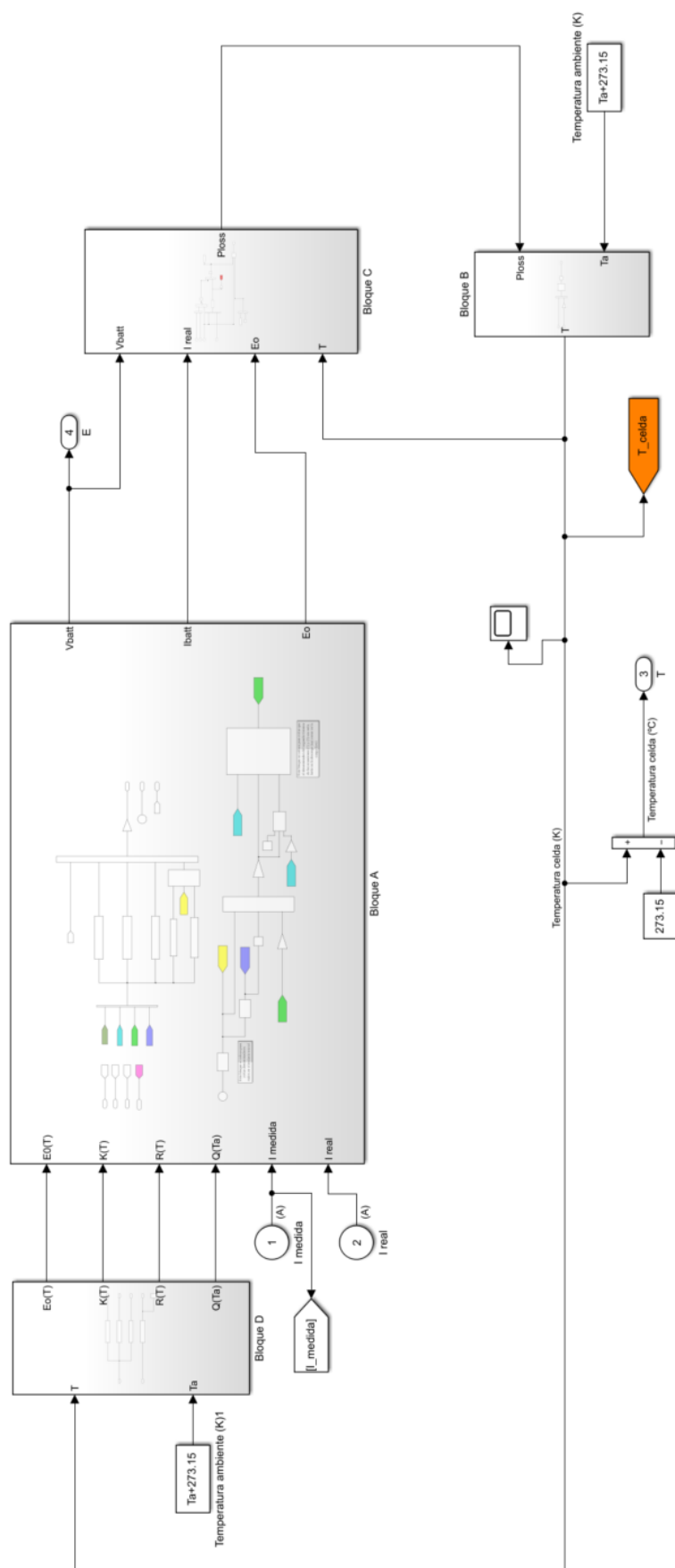


Figura 15. Modelo de comportamiento interno de la batería

4.3 Modelo de envejecimiento

Este módulo del modelo de la batería se encargará del cálculo de la capacidad que tiene la batería en todo momento. Su desarrollo se debe de nuevo a Aitor Conde en [1], donde implementó la estrategia para el cálculo de la pérdida de capacidad en la batería a partir de la ecuación de envejecimiento definida previamente en (4). Cabe destacar que también se incluía una parte que permitía el cálculo del envejecimiento para otra química de batería, que en nuestro caso se podría reutilizar para representar el envejecimiento natural, pues ambos envejecimientos siguen una ley tipo Arrhenius de la misma forma. Aún así, por razones que se explicarán más adelante, este tipo de envejecimiento no se ha tenido en cuenta en este trabajo.

$$Q_{loss,\%} = B_1 \cdot \exp(B_2 \cdot C_{rate}) \cdot A_{h,throughput} \quad (4)$$

Más allá de la implementación de la ecuación (4) del envejecimiento de la batería, la dificultad en el desarrollo de este módulo reside en varios factores. El primero de ellos, es que como ya se vio, el parámetro $A_{h,throughput}$ depende del número de ciclos, siendo estos una variable de tipo discreta, acabando con la continuidad de la ecuación de envejecimiento. Además, las fluctuaciones de temperatura durante el ciclado o el cambio de C_{rate} entre la carga y descarga de un ciclo provocaban fluctuaciones en el envejecimiento que empeoraban el funcionamiento del modelo. Por ello, en [1] se llegaron a distintas soluciones a esto.

En primer lugar, para evitar la falta de continuidad del número de ciclos, se decidió hacer un cálculo real de $A_{h,throughput}$. Ya que esta variable representa los amperios que han circulado por la batería a lo largo de los ciclos, en vez de calcularla en función a una expresión como (5), se calculará a partir de la integral en el tiempo de la corriente medida, en valor absoluto, en cada momento del ciclado (Figura 16.1).

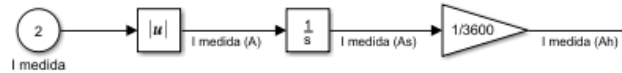


Figura 16.1. Cálculo de $A_{h,throughput}$

Para evitar las fluctuaciones de temperatura a lo largo del ciclado, se optó por aplicar un integrador a la temperatura y dividir posteriormente por el tiempo, para así obtener en todo momento el valor medio de la temperatura y evitar las fluctuaciones que esta presenta. (Figura 16.2)

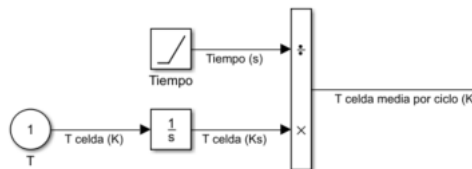


Figura 16.2. Obtención de la media de temperatura

Por último, para evitar los saltos bruscos entre cargas y descargas con distintos C_{rate} , se asume, al igual que se hará posteriormente para la obtención de los parámetros de envejecimiento, que para aquellos casos en los que haya un C_{rate} distinto en la carga y descarga, el C_{rate} promedio de ambos aplicado de manera constante en la carga y la descarga provocará el mismo efecto. Por lo tanto, el efecto de aplicar distintas tasas de descarga es igual que si circulase por la batería la corriente promedio a lo largo de todo el ciclo de carga y descarga. Esto se representa a partir de la siguiente ecuación y del siguiente diagrama de bloques (Figura 16.3)

$$I_{media} = \frac{I_{descarga} \cdot T_{descarga} + I_{carga} \cdot T_{carga}}{T_{carga} + T_{descarga}} \quad (18)$$

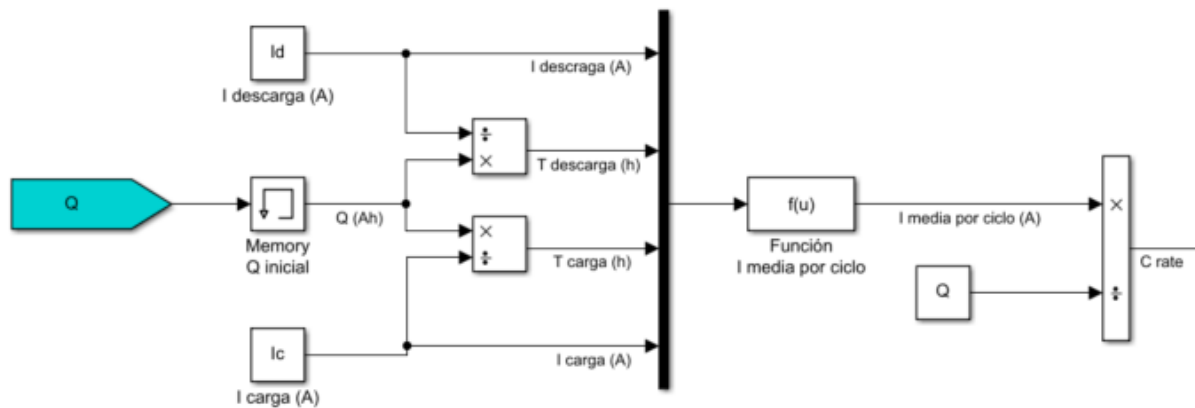


Figura 16.3. Cálculo de la corriente media

Con todo esto, el modelo de envejecimiento queda definido. En los siguientes capítulos se buscará hallar las constantes que definen la ecuación de envejecimiento, que son aquellas resaltadas en color rojo en la siguiente figura.

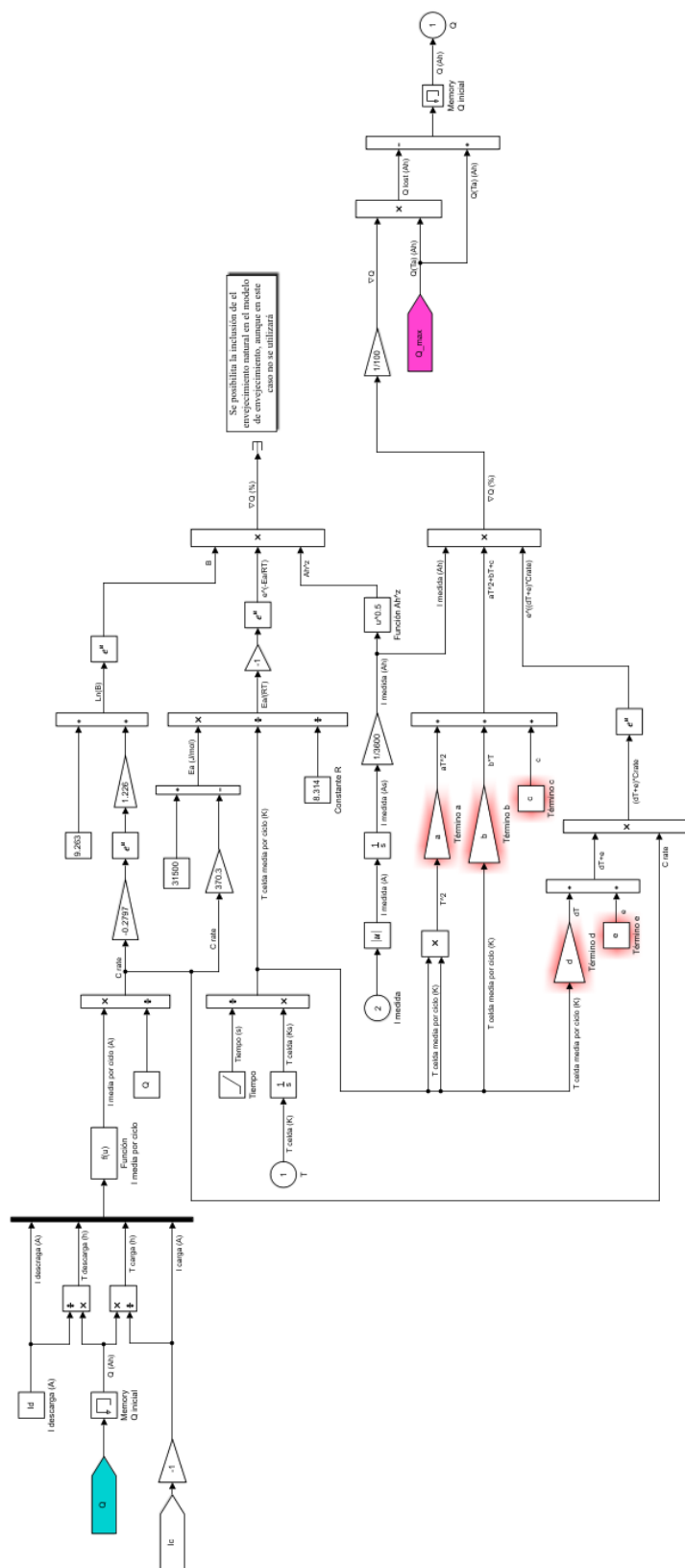


Figura 17. Modelo de envejecimiento de la batería

Finalmente, englobando todo lo desarrollado en este capítulo, encontramos la parte del modelo encargada del control, en la cual se podrán observar todas las variables involucradas, así como podremos observar las distintas restricciones que se han situado para los ciclados, como pueden ser el número máximo de ciclos permitidos o el límite de envejecimiento, situado en el 80%, que es el nivel de SoH al cual las baterías de un vehículo eléctrico deben ser sustituidas.

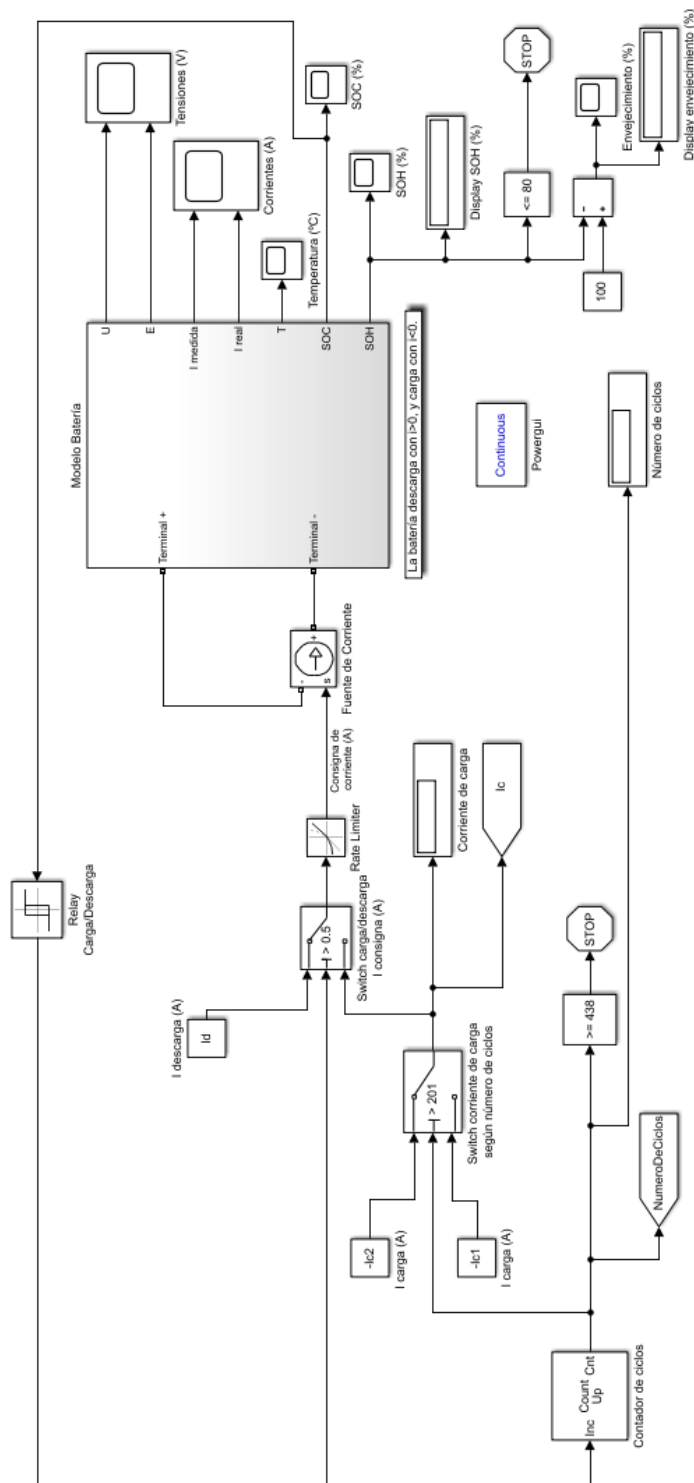


Figura 18. Modelo de control

Las baterías se encuentran conectadas a la red de alterna a través de la bancada, la cual permite el flujo de energía en ambos sentidos. Así, se permite tanto cargar las baterías absorbiendo potencia de la red como descargarlas, vertiendo potencia de las baterías a la red. Con esto se produce un consumo energético en los ensayos prácticamente nulo, ya que toda la potencia que se extrae de la red es devuelta a la misma, con la excepción de las pérdidas que se producen en los distintos elementos de la bancada.

La bancada se puede dividir en 3 partes: La etapa de alterna, la etapa de baterías, y la etapa de conversión.

La etapa de alterna comienza en la red. El primer elemento que encontramos conectado a la misma es un transformador, utilizado para reducir el nivel de tensión de la red hasta un nivel estable de 80 V. Además de esto, el transformador servirá como aislamiento entre la red y la bancada.

Cabe destacar en la etapa de alterna la presencia del circuito de precarga de condensadores. Este circuito, formado por resistencias conectadas en serie a la salida del transformador, tiene como objetivo absorber el pico de corriente que se produce en el equipo en el momento de conexión. Cuenta con un contactor que, pasados dos segundos de la conexión, cuando ya se ha disipado dicho pico de corriente en las resistencias, se abrirá, dejando al circuito de precarga fuera del esquema. La importancia de disipar este pico de corriente reside en los daños que este podría producir en los condensadores de la etapa de conversión.

Por último, antes de llegar a la etapa de conversión encontramos una serie de bobinas que actuaran como filtro entre el transformador y el convertidor AC/DC para eliminar el rizado de corriente a la salida del convertidor.

La etapa de conversión está formada por dos convertidores, uno AC/DC y otro DC/DC, así como un filtro capacitivo ubicado entre ambos, que servirá para “alisar” la tensión de continua. Ambos convertidores utilizados son iguales pero cada uno desempeña una función diferente. Primero, el inversor (AC/DC) se encarga de transformar la tensión de la etapa de alterna a una onda de tensión de continua de valor constante, necesaria para el correcto funcionamiento del convertidor DC/DC. Por último, el convertidor DC/DC ejerce de enlace con la etapa de baterías, elevando el nivel de tensión de esta a la tensión fijada por el inversor. El esquema de esta etapa se incluye a continuación:

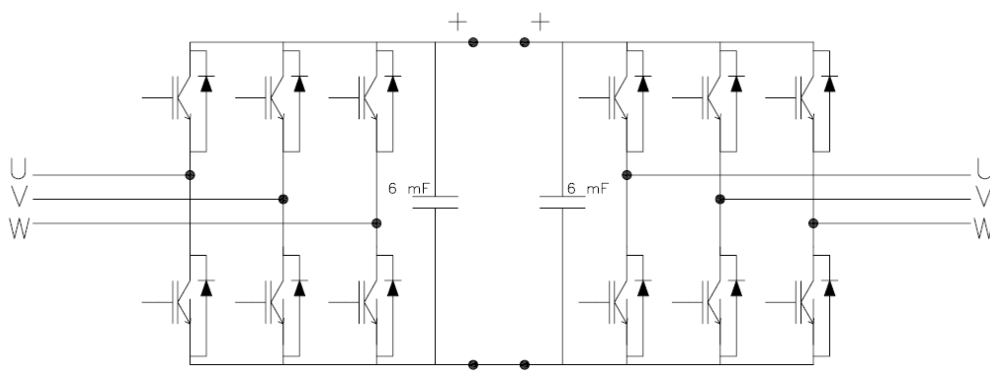


Figura 20. Etapa de conversión de la bancada de ensayos [16]

Por último, la etapa de baterías está formada por el sistema de almacenamiento y por otro filtro inductivo, encargado de filtrar los armónicos que se generan por los IGBT's de los convertidores en la etapa de conversión para obtener una corriente lo más constante posible para el correcto funcionamiento de las baterías.

Las baterías se encuentran alojadas en una habitación separada de la bancada. Esta habitación ha sido equipada para conseguir mantener un entorno lo más térmicamente estable posible para el ciclado de las baterías. Cuenta con un ventilador de ventilación forzada unido a las baterías, que disipa el calor que se genera en estas durante el ciclado, así como un sistema de ventilación con el exterior y un equipo de aire acondicionado para mantener la temperatura ambiente de la sala. Además, se ubicaron termopares tanto en la batería como en la sala para controlar la temperatura ambiente y la temperatura de batería. Con esto se consiguió controlar la temperatura para evitar que en ningún momento alcanzase niveles peligrosos que pudieran dañar la temperatura, pero no obtener una temperatura constante en la sala.

Las celdas utilizadas son del fabricante KOKAM® del modelo SLPB100255255HR2. Son celdas de la química níquel-cobalto-manganeso (NCM) de 55 Ah de capacidad, obtenidos a 0.2C y $23 \pm 3^\circ\text{C}$ con una tensión nominal de 3.7 V. Entre los campos de aplicación de estas celdas se encuentra su uso para vehículos eléctricos, por lo que son idóneas para este trabajo.

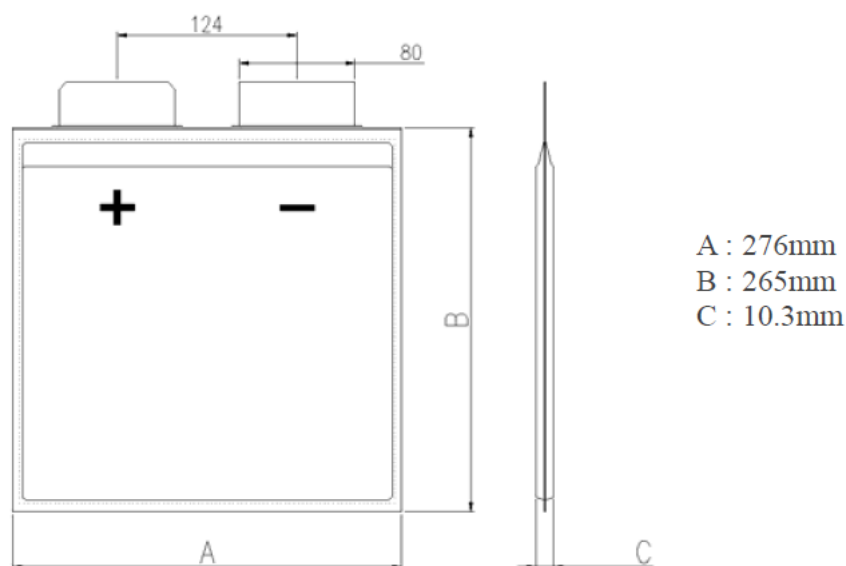


Figura 21. Esquema de las celdas KOKAM® utilizadas.

Son celdas de una elevada densidad energética (140-200Wh/kg) debido a su reducido peso y cuyas curvas características de carga y descarga se presentan a continuación:

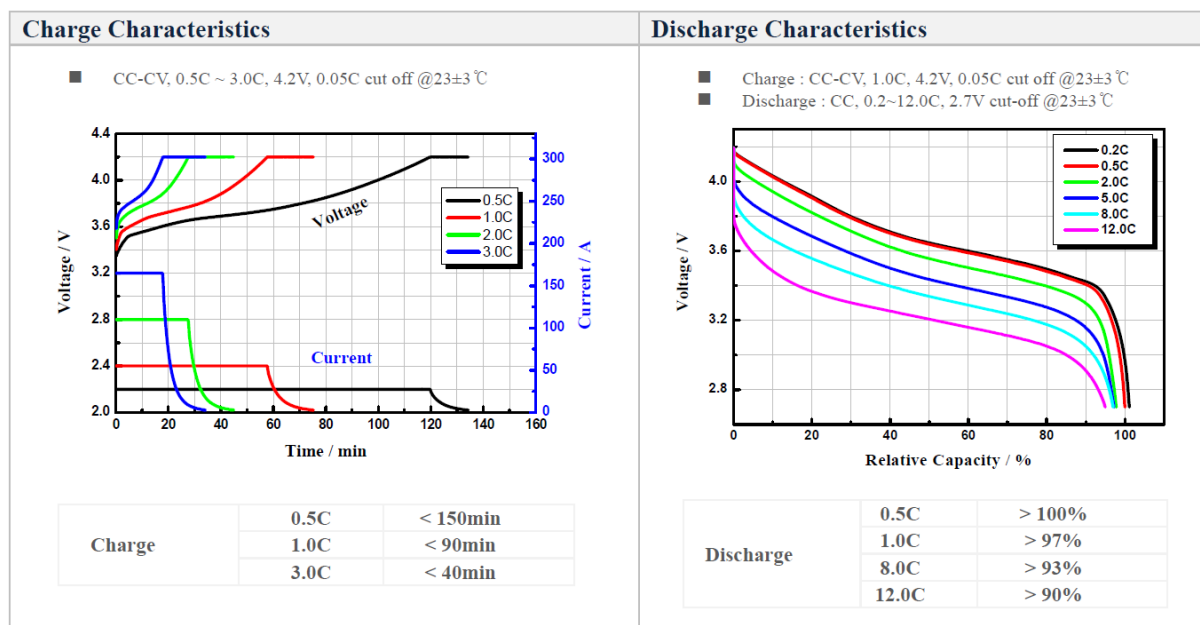


Figura 22. Curvas características de las celdas ensayadas

Para los ensayos realizados en el laboratorio, se ha construido una batería conectando en serie 14 celdas de este modelo, obteniendo una tensión de batería de aproximadamente 50V.



Figura 23. Montaje de la batería

5.2 Equipo de control

Toda la instalación definida en el apartado anterior se encuentra conectada a un ordenador, a través del cual se puede realizar el control de la bancada. Para ello se ha hecho uso del programa dSPACE®, más concretamente la herramienta ControlDesk. Esta herramienta permite el desarrollo de una interfaz gráfica que facilite el uso de la bancada. Con ello se ha creado una interfaz que permite realizar distintas labores:

- Como se puede observar en la Figura 24.1, se permite el control directo de la bancada y sus variables: Entrega de potencia reactiva, tensión en el bus de continua y el encendido/apagado de los convertidores.
- En la Figura 24.2 se observa la parte dedicada a las baterías, con la monitorización de las variables internas de la misma (tensión, corriente y capacidad) así como la capacidad de controlar la corriente entregada/extraída de la misma y establecer unos límites de seguridad de corriente y tensión.

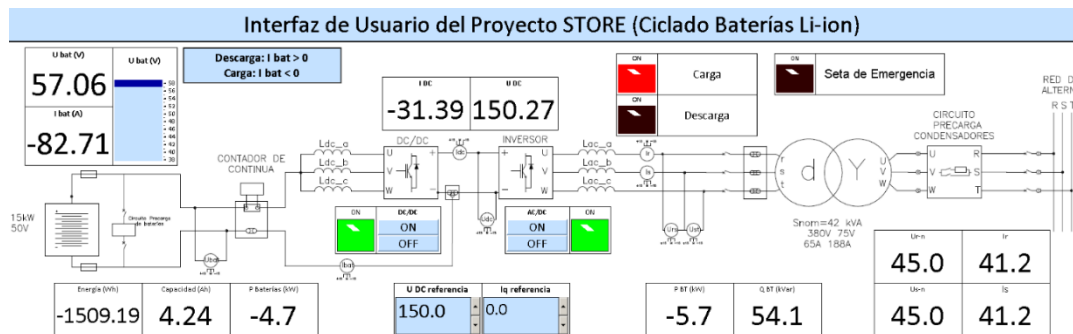


Figura 24.1. Interfaz de control y monitorización de la bancada

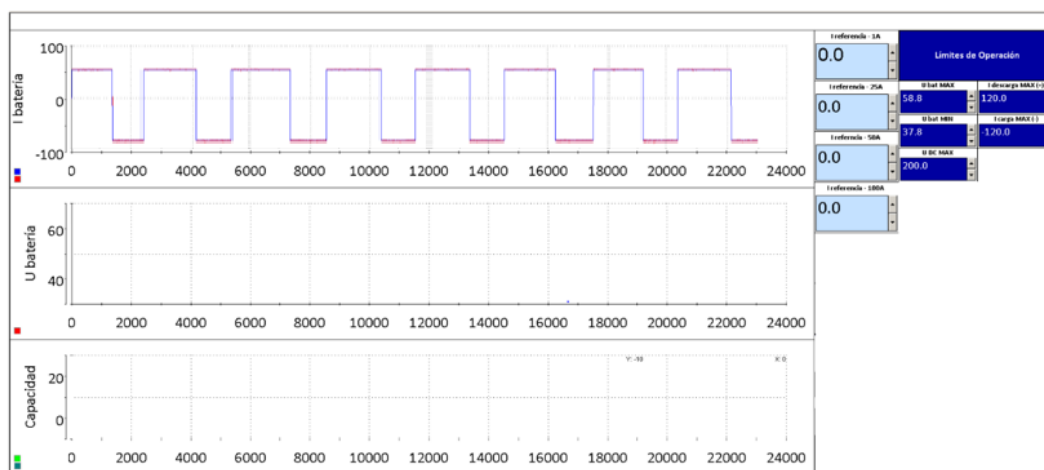


Figura 24.2. Interfaz de control y monitorización de las baterías

Para facilitar el proceso de ciclado, se incluyó un sistema automático que alterna entre carga y descarga una vez se alcanzan los límites inferior y superior de tensión de batería fijados por el usuario. Se permite además seleccionar las corrientes de carga y descarga individualmente. Con este sistema se evita que el usuario tenga que estar variando manualmente las corrientes cada vez que se completa la carga o la descarga de la batería.

Modo Automático para el Ciclado de las Baterías								
Modo	Marcha / Pare	VWh y Ah ON	I carga	I descarga	U max carga	U mín descarga	U bat	U celda media
<input type="radio"/> Automático <input checked="" type="radio"/> Manual	<input type="radio"/> Marcha <input checked="" type="radio"/> Pare	<input type="radio"/> On <input checked="" type="radio"/> Reset	-82.50	55.00	58.80	45.84	-0.33	-0.02
						I bat	Número Ciclos	Capacidad (Ah)
						0.40	0	0.00

Figura 24.3. Sistema de ciclado automático

5.3 Ensayos de envejecimiento de la batería de $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$

Una vez definido el equipamiento utilizado, en este punto se detallan los ensayos que se han realizado sobre la batería. Principalmente se han realizado dos tipos diferentes de ensayos:

- Ensayos de ciclado: Con el fin de envejecer la batería, se ha ciclado la misma durante el último año entre el 20% y el 80% de su SoC. Debido a la incapacidad de mantener la temperatura constante a lo largo del ciclado por la falta de equipos como una cámara térmica, para obtener la máxima información posible sobre el envejecimiento, estos ensayos de ciclado se han hecho utilizando distintos niveles de descarga.
- Ensayos de capacidad: Para monitorizar la degradación de la batería a medida que esta se va ciclando, se han realizado ensayos de capacidad. Consisten en cargar la batería hasta el 100% del SoC y realizar una descarga total de la misma hasta su tensión de cut-off. El proceso para cargar la batería totalmente consiste en cargar a corriente constante hasta su tensión máxima, y posteriormente reducir la corriente gradualmente manteniendo la tensión constante. Este proceso se puede observar en las curvas características de carga de la celda incluidas en la Figura 10, y es necesario pues al alcanzar la tensión máxima a una corriente dada, esta tensión medida contiene una componente producto de la resistencia interna. Al reducir la corriente a cero, se consigue eliminar esa componente y medir la tensión real de la batería.

Así, se realizaron un total de 438 ciclos de carga y descarga divididos en dos grupos. Primero se realizaron 201 ciclos con carga a 1C (55 A) y descarga a 0.5C y a continuación 237 más con carga a 1C y descarga a 1.5C. Estos ciclos no fueron realizados de forma continua debido a la imposibilidad de mantener la instalación activada sin supervisión humana por razones de seguridad. Aproximadamente cada 50 ciclos, se realizaban dos ensayos de capacidad consecutivos para medir la progresión del envejecimiento. La razón de realizar varios ensayos de capacidad consecutivos reside en aumentar la precisión de las medidas, pues las condiciones de la batería en el momento de cada ensayo puede llevar a variaciones que distorsionen los resultados.

5.4 Ensayos térmicos de la batería de $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$

En el Capítulo 4.2 se definió el modelo térmico implementado para las simulaciones posteriores. Este modelo contaba con una serie de ecuaciones en las cuales aparecían unos parámetros que debían ser hallados. Su obtención requiere la realización de distintos ensayos.

Cuando se habló del bloque B del modelo térmico, en el que la temperatura de la batería quedaba modelada por una función de transferencia (Ecuación (8)), se presentaron en ella dos incógnitas que debían ser halladas, siendo estas la resistencia térmica (R_{th}) y la constante de tiempo (t_c). Además de estos parámetros, en la Ecuación (11) del bloque C (Bloque de pérdidas), se presentó el parámetro ΔP , que representaba las pérdidas adicionales en la carga con respecto a la descarga. Para la obtención de estos 3 parámetros, el ensayo a realizar es el siguiente:

Estableciendo un valor fijo de tasa de descarga, se descarga la batería hasta el punto en el que la temperatura de esta aumente 10°C respecto de la temperatura inicial. Llegado a este punto, se deja de alimentar la batería y se deja en reposo hasta que la temperatura se estabilice cerca de la temperatura ambiente. Este proceso debe ser realizado dos veces, uno en régimen de carga y otro de descarga.

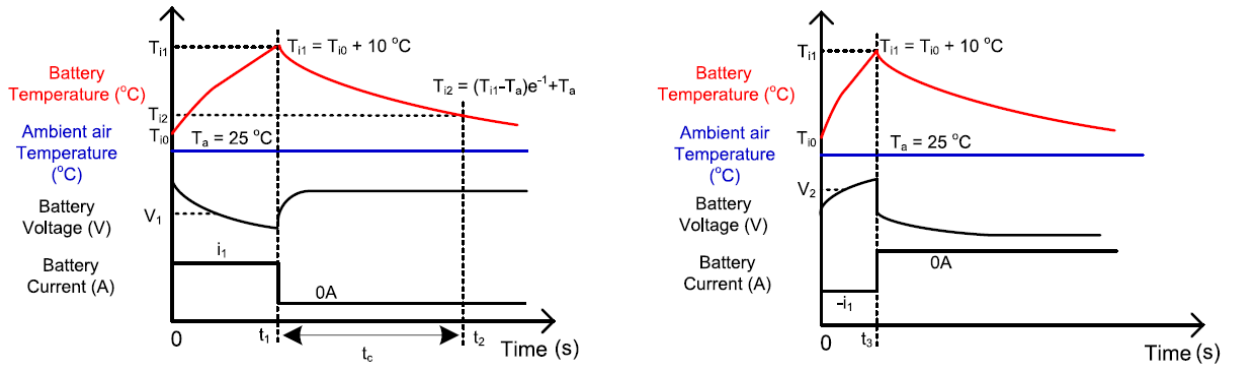


Figura 25. Ensayo de parámetros térmicos (Bloques B y C) [14]

Una vez realizados ambos ensayos y obtenidas las gráficas representadas en la Figura 25 y identificadas las distintas temperaturas, tiempos, corrientes y tensiones señaladas, la obtención de los parámetros buscados es sencilla:

- Como ya se puede observar en el gráfico, la obtención de la constante de tiempo es trivial y viene presentada como:

$$t_c = t_2 - t_1 \quad (19)$$

- Para la obtención de la resistencia térmica y de las pérdidas adicionales durante la carga es necesario el cálculo de dos parámetros adicionales, equivalentes al valor medio de las pérdidas de potencia durante el ensayo de descarga (P_{l1}) y el ensayo de carga (P_{l2}). A continuación se presentarán las ecuaciones que permiten el cálculo de todos estos parámetros:

$$P_{l2} = V_2 \cdot i_1 \cdot \left(\frac{V_2}{V_1} - 1 \right) \quad (20)$$

$$R_{th} = \frac{T_{i1} - T_a \cdot [1 - \exp(-t_3/t_c)] - T_{i0} \cdot \exp(-t_3/t_c)}{P_{l2} \cdot [1 - \exp(-t_3/t_c)]} \quad (21)$$

$$P_{l1} = \frac{T_{i1} - T_a \cdot [1 - \exp(-t_1/t_c)] - T_{i0} \cdot \exp(-t_1/t_c)}{R_{th} \cdot [1 - \exp(-t_1/t_c)]} \quad (22)$$

$$\Delta P = P_{l2} - P_{l1} \quad (23)$$

Una vez definidos estos parámetros, es necesario la realización de otro ensayo que permita calcular todas las incógnitas que aparecían en las ecuaciones del bloque D de la dependencia de los distintos parámetros con respecto a la temperatura (Ecuaciones (12) - (15)). Este ensayo consiste en la medida de dos curvas características de descarga (Tensión frente a capacidad) a distintas temperaturas. Cabe destacar que, teniendo el dataset de la batería, estas curvas suelen venir dadas por lo que no sería necesario realizar el ensayo. Teniendo ambas curvas, se procede a tomar datos de tensión (V), capacidad extraída (Q) y tiempo (t) en distintos puntos de las mismas, siguiente el siguiente ejemplo:

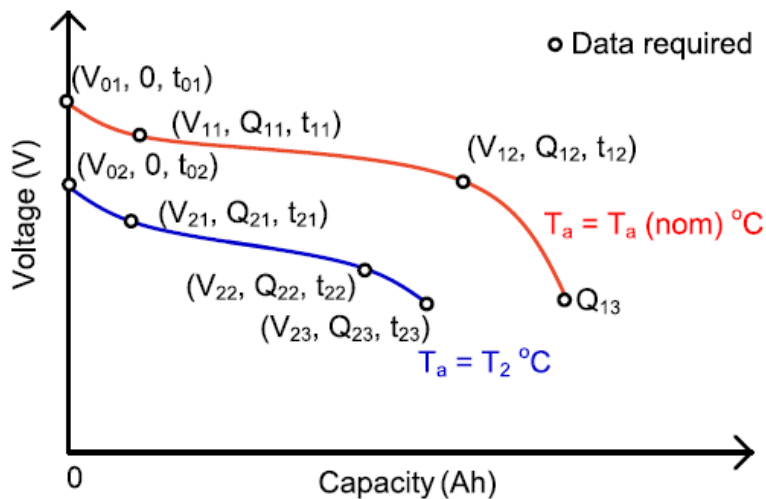


Figura 26. Ensayo de parámetros de dependencias térmicas (Bloque D)

De este ensayo se van a obtener 9 parámetros distintos de la batería, que son:

$$(E_0|_{T_{ref}}, \partial E/\partial T, K|_{T_{ref}}, \alpha, R_{ohm}|_{T_{ref}}, \beta, Q|_{T_{ref}}, \Delta Q/\Delta T, C_{pol})$$

De todos estos parámetros, hay 3 que son de obtención inmediata:

$$C_{pol} = \frac{V_{11} - V_{12}}{Q_{12} - Q_{11}} \quad (24)$$

$$Q|_{T_{ref}} = Q_{13}; \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{Q_{13} - Q_{23}}{T_{13} - T_{23}} \quad (25)$$

Para obtener el resto de parámetros, es necesario formar un sistema de seis ecuaciones no lineales de la siguiente forma:

$f_1(x) = \frac{V_{01} - E(T(t_{01}))}{V_{01}}$	$f_4(x) = \frac{V_{02} - E(T(t_{02}))}{V_{02}}$
$f_2(x) = \frac{V_{11} - V_{batt}(T(t_{11}))}{V_{11}}$	$f_5(x) = \frac{V_{21} - E(T(t_{21}))}{V_{21}}$
$f_3(x) = \frac{V_{12} - E(T(t_{12}))}{V_{12}}$	$f_6(x) = \frac{V_{22} - E(T(t_{22}))}{V_{22}}$

Tabla 1. Sistema de ecuaciones para obtención de parámetros de bloque D

Este sistema puede ser resuelto a través de la función *lsqnonlin* de MatLab, la cual obtiene una solución mediante el método de mínimos cuadrados, buscando una solución de la siguiente forma:

$$f(x) = f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 + f_4^2 + f_5^2 + f_6^2 = 0 \quad (26)$$

Para obtener las distintas temperaturas en los tiempos concretos pedidos por las funciones de la Tabla 1 ($T(t_{11})$ por ejemplo), se utiliza una serie de funciones que se resumen en la Tabla 1 de [14] y que no se incluirán aquí.

Con esto, quedan totalmente definidos todos los parámetros térmicos de la batería, los cuales pueden implementarse en el modelo para las futuras simulaciones.

CAPÍTULO 6

PARAMETRIZACIÓN DEL MODELO DE BATERÍA

Utilizando el conocimiento teórico obtenido y los datos experimentales medidos y almacenados de los distintos ensayos realizados, se procede a la obtención de un modelo de envejecimiento propio para la batería ensayada, definiendo todos los parámetros que la caracterizan, tanto del modelo de envejecimiento, como del modelo térmico

6.1 Obtención de parámetros de envejecimiento

Este apartado se encuentra centrado en la obtención de los parámetros relativos al envejecimiento por ciclado. No se ha tenido en cuenta para el modelado el envejecimiento natural debido a que su caracterización es un proceso post-mortem que requiere del desgaste total de la batería. Por ello, para obtener dichos parámetros es necesario contar con otra batería de las mismas características a la cual realizarle los ensayos pertinentes. Dado que este trabajo busca poder obtener un modelo de la batería sin desgastarla, tener en cuenta este tipo de envejecimiento se encuentra fuera de los objetivos del mismo. Cabe destacar también que las baterías de litio utilizadas en el campo de los vehículos eléctricos cuentan con un envejecimiento natural muy bajo en los periodos de vida que estas suelen tener, el cual es aproximadamente de 5 años. Es por ello que no tener en cuenta este factor no induce grandes errores en cuanto al cálculo del envejecimiento.

Como ya se vio en el Capítulo 3.2, el envejecimiento por ciclado seguirá una ecuación según:

$$Q_{loss,\%} = B_1 \cdot \exp(B_2 \cdot C_{rate}) \cdot A_{h,throughput} \quad (4)$$

La obtención de un modelo de envejecimiento requiere la obtención de B_1 y B_2 . Estos parámetros no son constantes, si no que serán funciones dependientes de la temperatura (por lo que $B_1 = B_1(T)$ y $B_2 = B_2(T)$). Una vez estas dos funciones sean obtenidas, el envejecimiento por ciclado de la batería quedará determinado y se podrá proceder a la realización de simulaciones con los datos obtenidos.

Con los ensayos realizados en el laboratorio desarrollados en el Capítulo 5.3, se obtuvo una nube de puntos que representan el envejecimiento de la batería ensayada en el Laboratorio de Máquinas Eléctricas de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII) de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM).

Ensayo	Nº ciclos (desde inicio)	C _{rate}	Ah _{throughput}	SoH	Q _{loss} ,%
0	0	0,75	0	100	0
1	49	0,75	3234	98,70225184	1,297748157
2	57	0,75	3762	98,31432106	1,685678936
3	59	0,75	3894	97,22311261	2,77688739
4	101	0,75	6666	99,02576803	0,974231969
5	101	0,75	6666	98,56561746	1,434382539
6	150	0,75	9900	98,02327012	1,976729879
7	150	0,75	9900	97,12371234	2,876287657
8	150	0,75	9900	95,35995101	4,640048993
9	201	0,75	13266	96,70203125	3,297968751
10	201	0,75	13266	96,45019660	3,549803398
11	201	0,75	13266	97,17044669	2,829553306
12	301	1,25	19866	97,23489852	2,765101478
13	301	1,25	19866	98,91320345	1,086796546
14	301	1,25	19866	97,37822763	2,621772369
15	361	1,25	23826	97,43213947	2,56786053
16	361	1,25	23826	96,08790556	3,912094443
17	435	1,25	28710	94,09086309	5,909136906
18	435	1,25	28710	90,70970318	9,290296817
19	438	1,25	28908	94,53891507	5,461084929
20	438	1,25	28908	96,08567656	3,914323436

Tabla 2. Ensayos de capacidad realizados en laboratorio

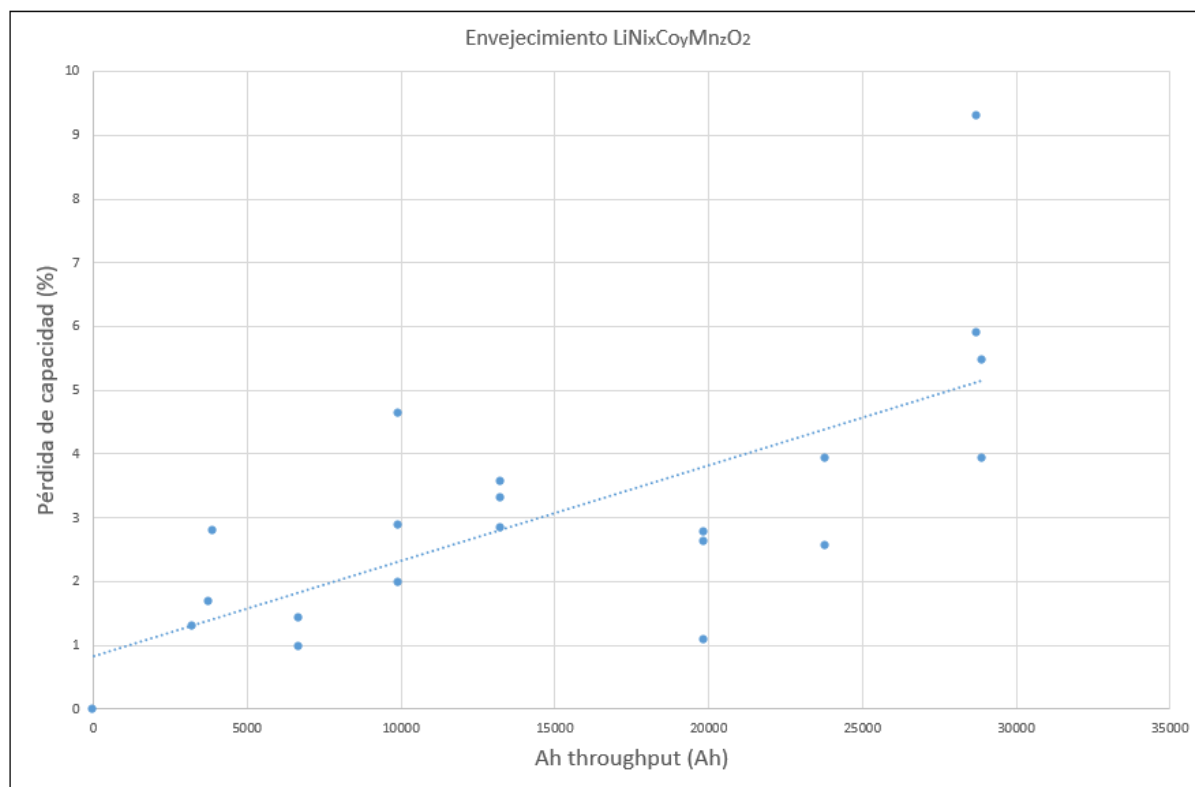


Figura 27. Curva general de envejecimiento de la batería ensayada en laboratorio

En la Tabla 2 se incluyen todos los ensayos de capacidad realizados, así como el número de ciclos realizados en el momento del ensayo de capacidad, los amperios que han circulado por la batería o el C_{rate} utilizado en los ciclos anteriores al ensayo (El C_{rate} adjunto es la media entre el C_{rate} de carga y el de descarga).

Para la obtención de una única de envejecimiento, dado que los ensayos de capacidad no estaban realizados a una temperatura única, se ha aplicado una corrección de la capacidad medida en dichos ensayos con la temperatura, de forma que todos los ensayos han sido corregidos como si hubiesen sido realizados a 23°C. De esta forma, se consigue representar de una forma fiel la pérdida de capacidad sin la influencia que la temperatura tiene en la cantidad de energía que se puede extraer de la batería. Esta corrección ha sido realizada en otro proyecto realizado paralelamente y en coordinación con este mismo.

Se puede observar en la Figura 27 que, aun corrigiendo los resultados de los ensayos de capacidad con la temperatura, sigue existiendo cierta dispersión en los puntos. Esto se puede deber a diversos factores que se han observado a lo largo de la experimentación. Se observó, por ejemplo, que, tras un periodo de tiempo en la que la batería no había sido utilizada, el envejecimiento se redujo. Esto es debido a un efecto de relajación [17] por el cual los iones de litio que se encuentran en las capas más profundas del material activo de la batería se transfieren a la superficie mientras la batería está en reposo, aumentando así la capacidad que se podrá extraer. Se puede observar este efecto a partir del ensayo de capacidad número 12, ya que este se realizó tras un periodo de aproximadamente 20 días donde la batería no fue ciclada.

Finalmente, para evitar errores en la obtención de los parámetros de envejecimiento, se optó por eliminar los ensayos de capacidad cuyos resultados eran claramente incongruentes por lo alejados que se encuentran de la tendencia de la curva. Estos son los ensayos números 3, 8, 13 y 18 con respecto a la numeración de la Tabla 2.

Como durante los ensayos de ciclado la temperatura no fue un elemento cuyo control fuese posible, el método de proceder fue el siguiente. Para obtener distintas curvas de envejecimiento con las que poder obtener los parámetros, se dividió la curva inicial en cinco partes diferentes. Para cada una de estas partes se calculó la temperatura media de los ciclos que la componen y se tomó dicha temperatura como la temperatura constante a la que se cicló la batería en dicho tramo. De esta manera, se consiguen cinco curvas de envejecimiento a cinco temperaturas diferentes y a dos C_{rate} diferentes:

Curva	Ah _{throughput}	Q _{loss,%}	C _{rate}
Curva 1	0	0	0,75
	3234	1,297748157	
	3762	1,685678936	
Curva 2	3234	1,297748157	0,75
	3762	1,685678936	
	6666	0,974231969	
	6666	1,434382539	
	9900	1,976729879	
	9900	2,876287657	
Curva 3	9900	1,976729879	0,75
	9900	2,876287657	
	13266	3,297968751	
	13266	3,54980340	
	13266	2,829553306	
Curva 4	19866	2,765101478	1,25
	19866	2,621772369	
	23826	2,56786053	
	23826	3,912094443	
Curva 5	23826	2,56786053	1,25
	23826	3,912094443	
	28710	5,909136906	
	28710	5,461084929	
	28908	3,914323436	

Tabla 3. Puntos de formación de las rectas de envejecimiento

Nótese como para evitar medidas erróneas debido al efecto de relajación comentado, se ha evitado formar una curva que junte datos previos y posteriores al espacio de tiempo que la batería estuvo en reposo.

Ya que no ha sido posible obtener curvas de envejecimiento a distintos C_{rate} para una temperatura concreta, no es posible seguir los procedimientos dados en [12]. En su lugar, se han utilizado algunos de los resultados obtenidos en dicho trabajo para completar este.

Dado que [12] utiliza una batería cuya química coincide con la utilizada en este trabajo, se ha decidido fijar el valor del parámetro exponencial B₂ con el obtenido en [12], ya que el comportamiento de las baterías será el mismo, variando así el parámetro pre-exponencial B₁ para ajustar la ecuación a los resultados obtenidos experimentalmente en el laboratorio.

Así, el factor exponencial B₂ es una ecuación de primer orden de la forma:

$$B_2 = d \cdot T + e \quad (27)$$

Donde d = -6.7E-3 y e=2.35.

Utilizando los datos presentados en la Tabla 3, se pueden construir 5 curvas de envejecimiento diferentes, cada una de las cuales lleva asociada consigo una temperatura diferente. A continuación se presentan las curvas obtenidas con dichos datos, todas ellas trasladadas al origen de coordenadas:

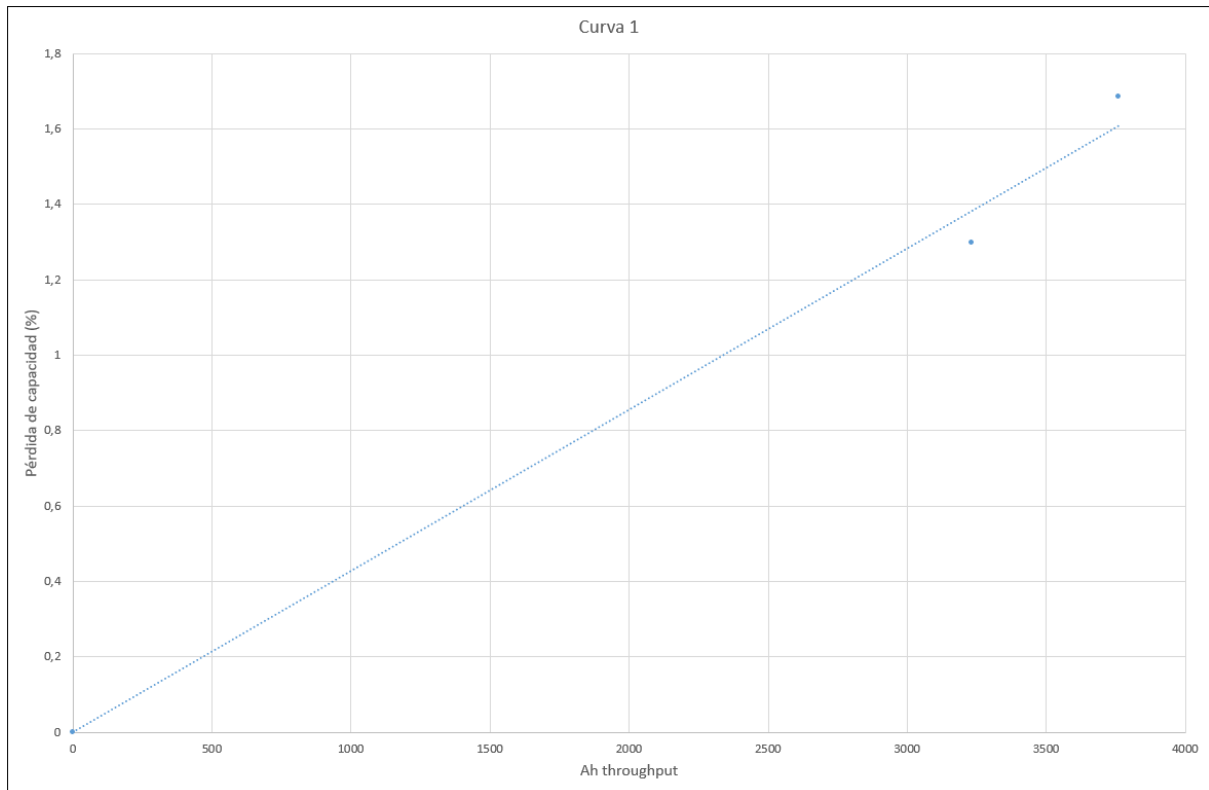


Figura 28.1. Curva 1 de envejecimiento

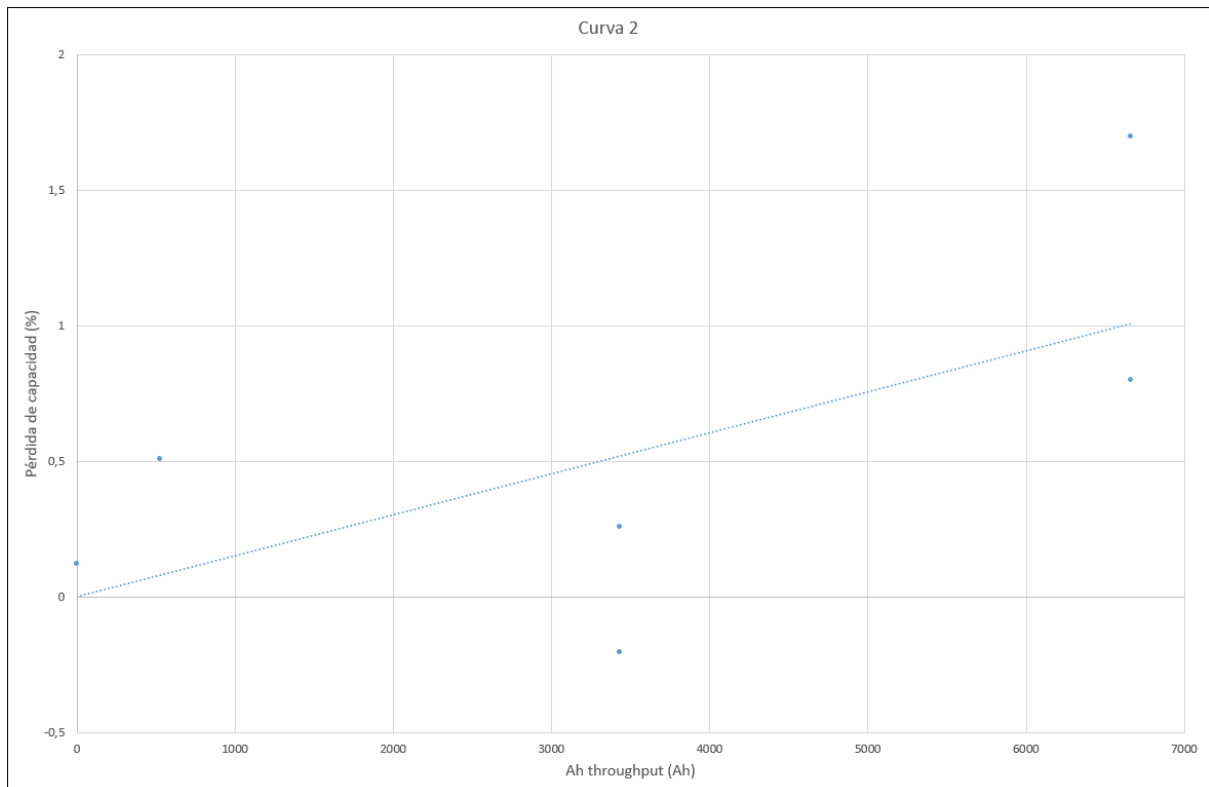


Figura 28.2. Curva 2 de envejecimiento

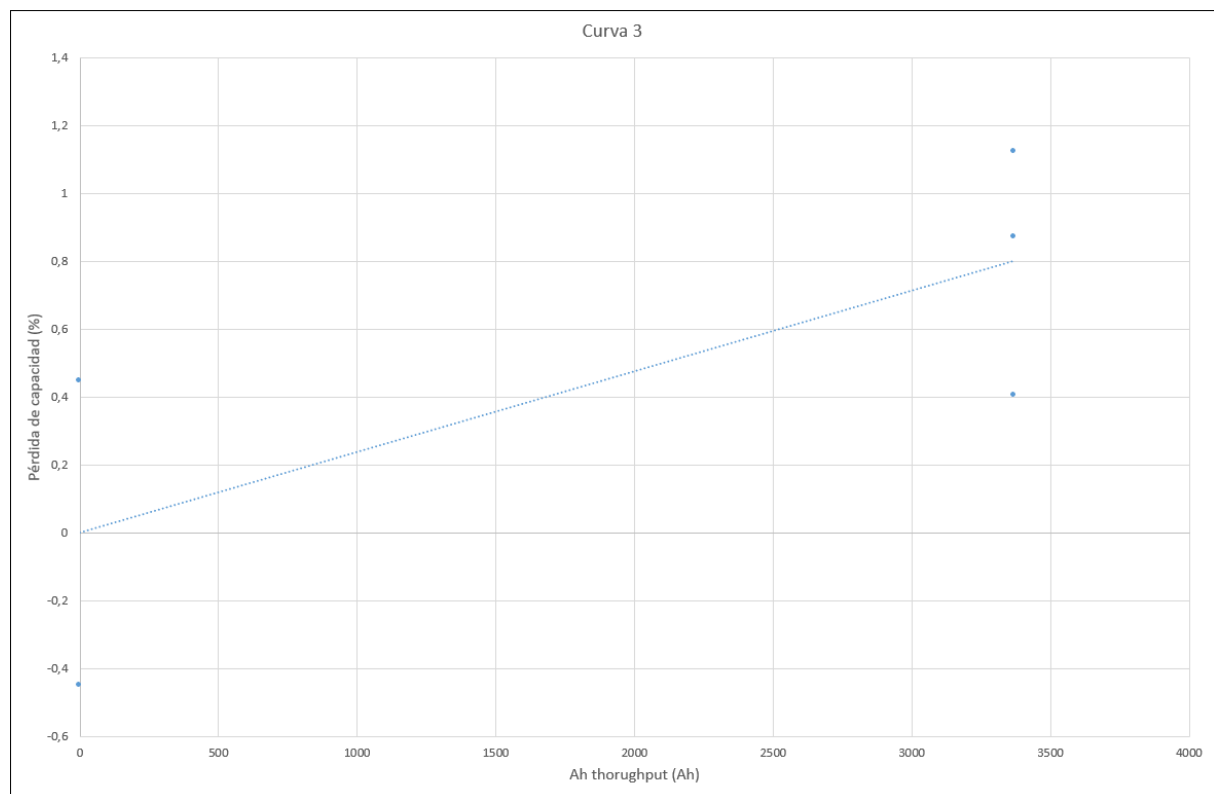


Figura 28.3. Curva 3 de envejecimiento

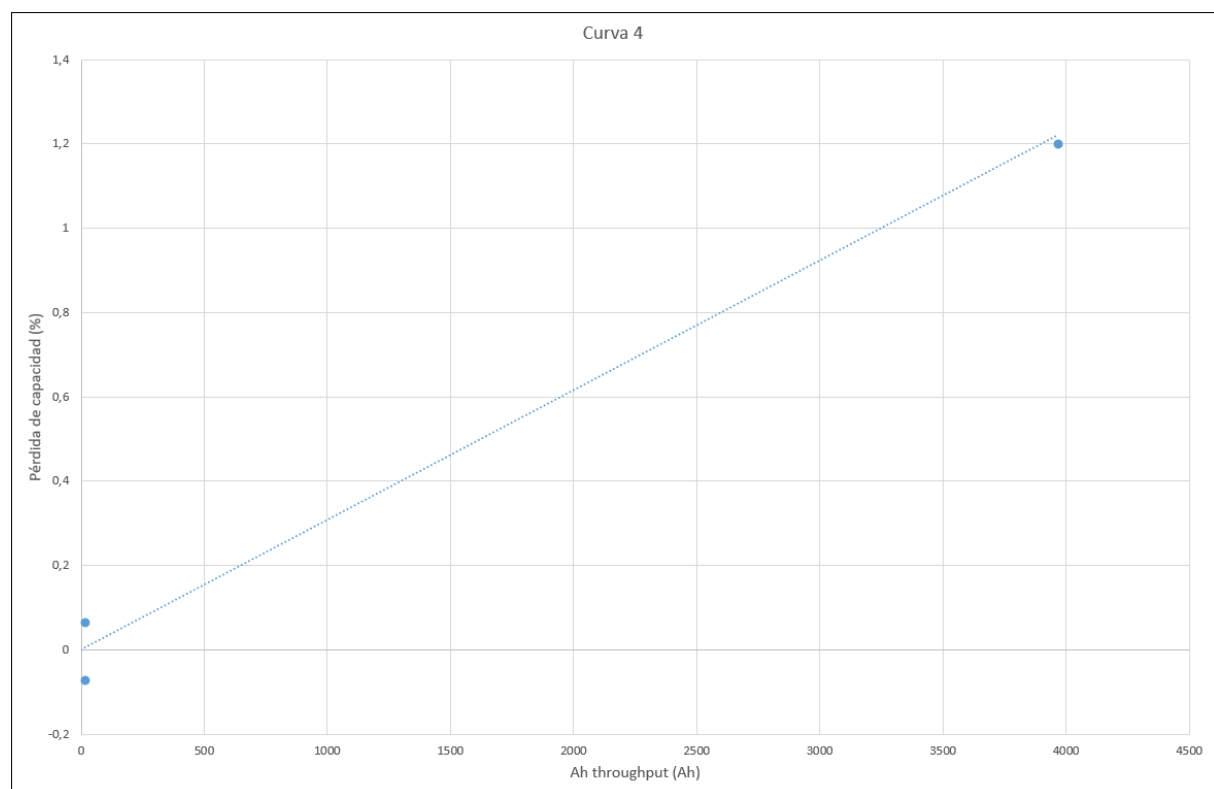


Figura 28.4. Curva 4 de envejecimiento

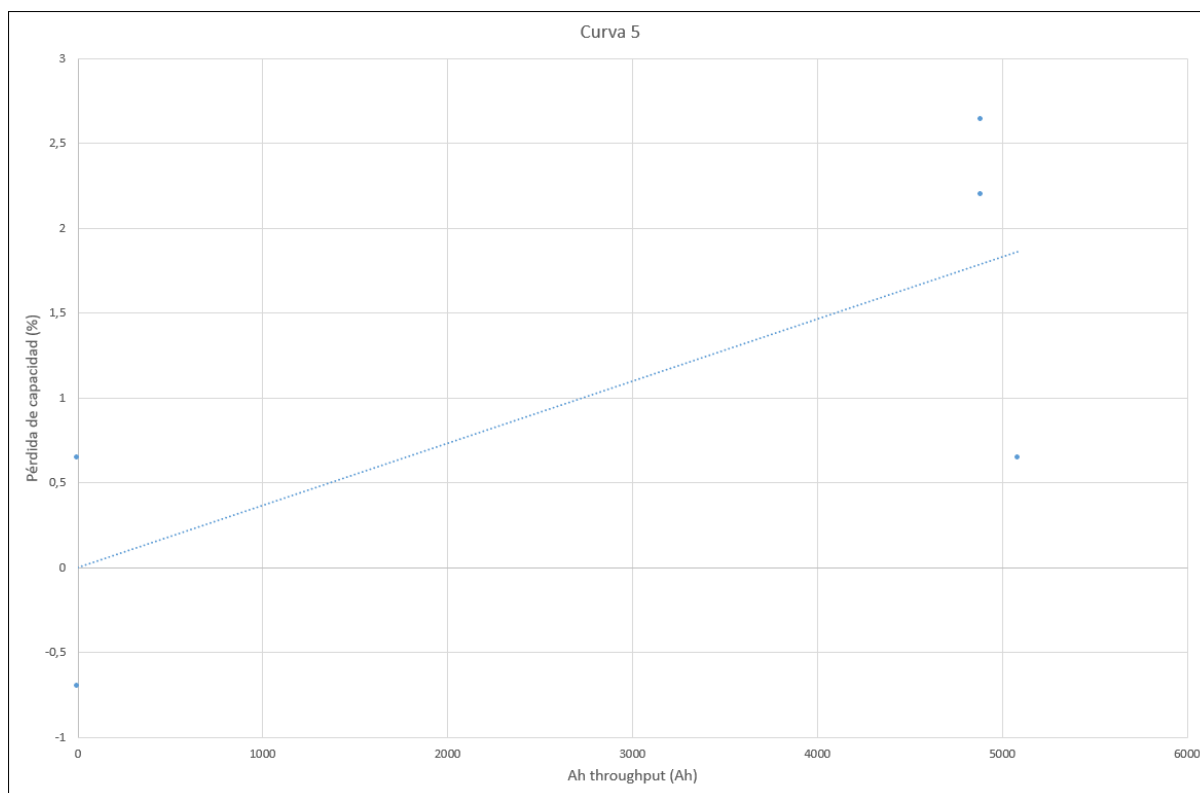


Figura 28.5. Curva 5 de envejecimiento

En la Tabla 4 se resumen los datos de cada una de las curvas:

Curva	Temperatura (K)	Temperatura (°C)	C _{rate}	Parámetro B ₂
Curva 1	302.12	28.97	0.75	0.32578394
Curva 2	296.82	23.67	0.75	0.36131940
Curva 3	296.44	23.29	0.75	0.36383659
Curva 4	292.37	19.22	1.25	0.39113038
Curva 5	297.31	24.16	1.25	0.35801563

Tabla 4. Detalles de las curvas

Previo a la obtención del parámetro B₁, se van a realizar una serie de observaciones acerca de las curvas representadas en la Figura 28, para comprobar si son congruentes con lo que se podría esperar de la batería ensayada. Según el datasheet de dicha batería, la temperatura de funcionamiento óptima es de $23 \pm 3^\circ\text{C}$. Esto quiere decir que cuanto más nos alejemos de esta temperatura, mayor será el envejecimiento de la batería para un mismo número de ciclos. Además, se sabe que a mayor tasa de descarga, mayor será el envejecimiento

La primera curva de envejecimiento es en la que mayor envejecimiento se ha producido, debido a que la temperatura media a lo largo de los ciclos que la componen es de 29°C , muy superior a la temperatura óptima establecida por el fabricante. De la misma forma, si comparamos la segunda curva con la quinta, cuyas temperaturas son similares, el envejecimiento es considerablemente mayor en la quinta, ya que C_{rate} utilizado a lo largo de dichos ciclos fue mayor.

Volviendo a la obtención del parámetro B_1 , introduciendo los puntos de las curvas en la herramienta *Curve Fitting Tool* de MatLab®, y especificando el ajuste de dichos datos a una curva de la forma:

$$y = B_1 \cdot \exp(B_2 \cdot C_{rate}) \cdot x \quad (28)$$

Donde x e y son los A_h y el $Q_{loss,\%}$ asociado a cada punto y B_2 y C_{rate} son variables de valor conocido para cada una de las curvas, se han obtenido los valores de las constantes B_1 :

Curva	Parámetro B_1
Curva 1	0.00033810
Curva 2	0.00011550
Curva 3	0.00018070
Curva 4	0.00018870
Curva 5	0.00023420

Tabla 5. Valores obtenidos del parámetro B_1

Si representamos los valores obtenidos en la Tabla 5 frente a la temperatura correspondiente, obtenemos una serie de puntos que, al igual que los resultados obtenidos en [12], se pueden ajustar a una ecuación de segundo grado en temperatura:

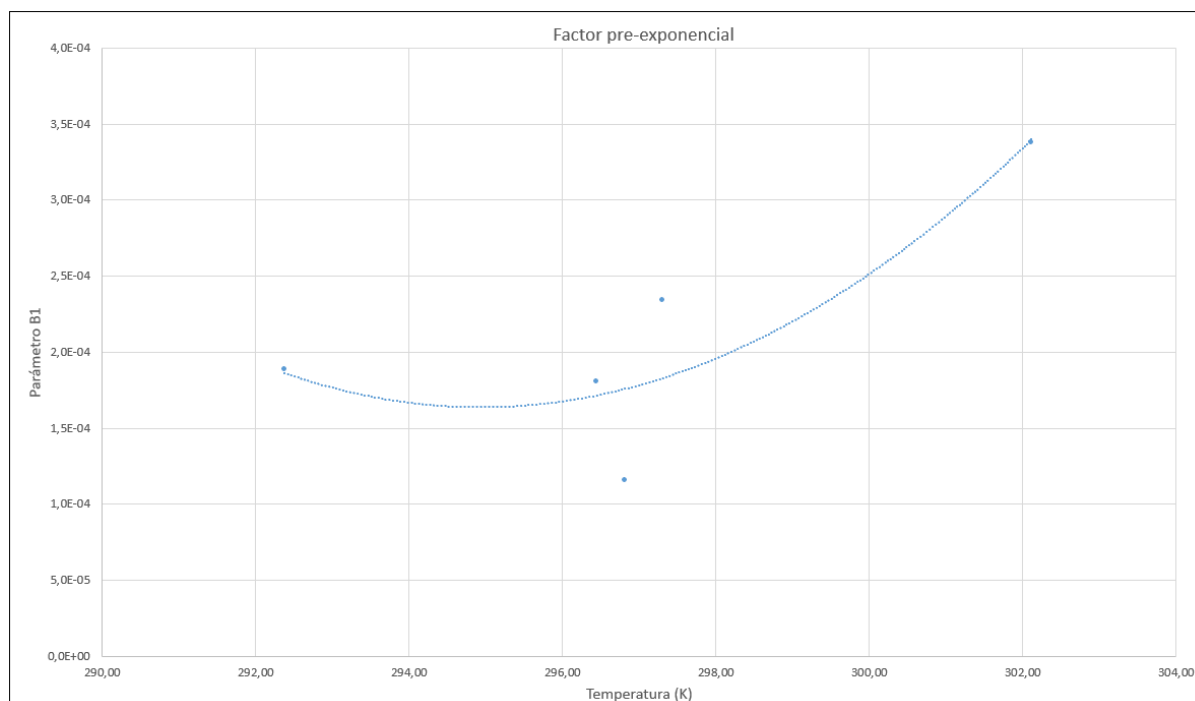


Figura 29. Caracterización del factor pre-exponencial

El parámetro B_1 tendrá la siguiente forma:

$$B_1 = (a \cdot T^2 + b \cdot T + c) \quad (29)$$

Donde $a = 3.419E-6$, $b = -2.017E-3$ y $c = 0.2976$.

6.2 Obtención de parámetros térmicos

Siguiendo los ensayos definidos en el Capítulo 5.4, se procedió en el laboratorio a la realización de los mismos sobre la batería de $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ para obtener los parámetros que definen el comportamiento térmico de la misma.

El primer ensayo a realizar es el definido en la Figura 25 de este trabajo. Consiste en dos partes, un proceso de carga y uno de descarga. Ambos consisten en prolongar el proceso hasta que la temperatura de la batería aumente 10 grados con respecto a su temperatura inicial, identificando los parámetros definidos en la Figura 25.

En el caso del presente estudio, ambos procesos se hicieron de forma seguida, realizando primero la descarga y posteriormente la carga. Ambos se realizaron con una tasa de descarga de 1.2C (corriente de 66 A), obteniendo las figuras presentadas más adelante en la Figura 30.

Para la obtención de la temperatura ambiente (T_a), se midió esta a lo largo de todo el ensayo mediante un termopar ubicado en la sala de baterías. Como se asume que esta temperatura es constante, se tomó el valor medio de la misma a lo largo de todo el ensayo como un valor constante de temperatura ambiente.

De la gráfica de temperatura – tiempo se pueden medir tanto las temperaturas iniciales de ambos procesos ($T_{i0|descarga}$ y $T_{i0|carga}$) como las temperaturas máximas ($T_{i1|descarga}$ y $T_{i1|carga}$), las cuales son aproximadamente 10°C por encima del valor inicial como se busca en el ensayo. En el caso del ensayo de descarga, se obtiene además otro valor de temperatura T_{i2} , obtenido como:

$$T_{i2} = (T_{i1|descarga} - T_a) \cdot e^{-1} + T_a \quad (30)$$

A continuación, se definen los siguientes valores de tiempo:

- t_1 = Tiempo transcurrido desde el inicio del proceso de descarga hasta alcanzar el punto de $T_{i1|descarga}$.
- t_2 = Tiempo transcurrido desde el inicio del proceso de descarga hasta alcanzar el punto de T_{i2} .
- t_c = Diferencia de tiempo entre t_1 y t_2 (Ver Ecuación (19)).
- t_3 = Tiempo transcurrido desde el inicio del proceso de carga hasta alcanzar el punto de $T_{i1|carga}$.

Además, se obtienen las tensiones V_1 y V_2 , siendo estas valor medio de la tensión en la batería durante el proceso de descarga y carga respectivamente.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Parámetro	Tiempo (segundos)
t_1	1069
t_2	5756
t_c	4687
t_3	733

Tabla 6.1. Tiempos de ensayo de Figura 30

Parámetro	Temperatura (°C)
$T_{i0 descarga}$	19.6
$T_{i1 descarga}$	29.6
T_{i2}	19.4
$T_{i0 carga}$	18.4
$T_{i1 carga}$	28.8

Tabla 6.2. Temperaturas de ensayo de Figura 30

Parámetro	Tensión (V)
V_1	48.15
V_2	55.78

Tabla 6.3. Tensiones de ensayo de Figura 30

Una vez obtenidos estos resultados, se procede a la aplicación de las ecuaciones (20) - (23), que se vuelven a incluir a continuación, para la obtención de la resistencia térmica (R_{th}), las pérdidas de potencia durante la descarga (P_{l1}) y la carga (P_{l2}) y las pérdidas adicionales durante la carga (ΔP).

$$P_{l2} = V_2 \cdot i_1 \cdot \left(\frac{V_2}{V_1} - 1 \right) \quad (20)$$

$$R_{th} = \frac{T_{i1} - T_a \cdot \left[1 - \exp \left(-t_3/t_c \right) \right] - T_{i0} \cdot \exp \left(-t_3/t_c \right)}{P_{l2} \cdot \left[1 - \exp \left(-t_3/t_c \right) \right]} \quad (21)$$

$$P_{l1} = \frac{T_{i1} - T_a \cdot \left[1 - \exp \left(-t_1/t_c \right) \right] - T_{i0} \cdot \exp \left(-t_1/t_c \right)}{R_{th} \cdot \left[1 - \exp \left(-t_1/t_c \right) \right]} \quad (22)$$

$$\Delta P = P_{l2} - P_{l1} \quad (23)$$

Hay que tener en cuenta que la expresión de la Ecuación (21) se obtiene a partir de la curva de carga mientras que la expresión de la Ecuación (22) se obtiene de la curva de descarga, por lo que las temperaturas ahí definidas corresponden a dichos procesos.

Con esto, de este ensayo se obtienen los siguientes resultados finales:

$$R_{th} = 0.1303 \text{ °C/W}$$

$$t_c = 4687 \text{ seg}$$

$$P_{l1} = 426.98 \text{ W}$$

$$P_{l2} = 583.82 \text{ W}$$

$$\Delta P = 156.83 \text{ W}$$

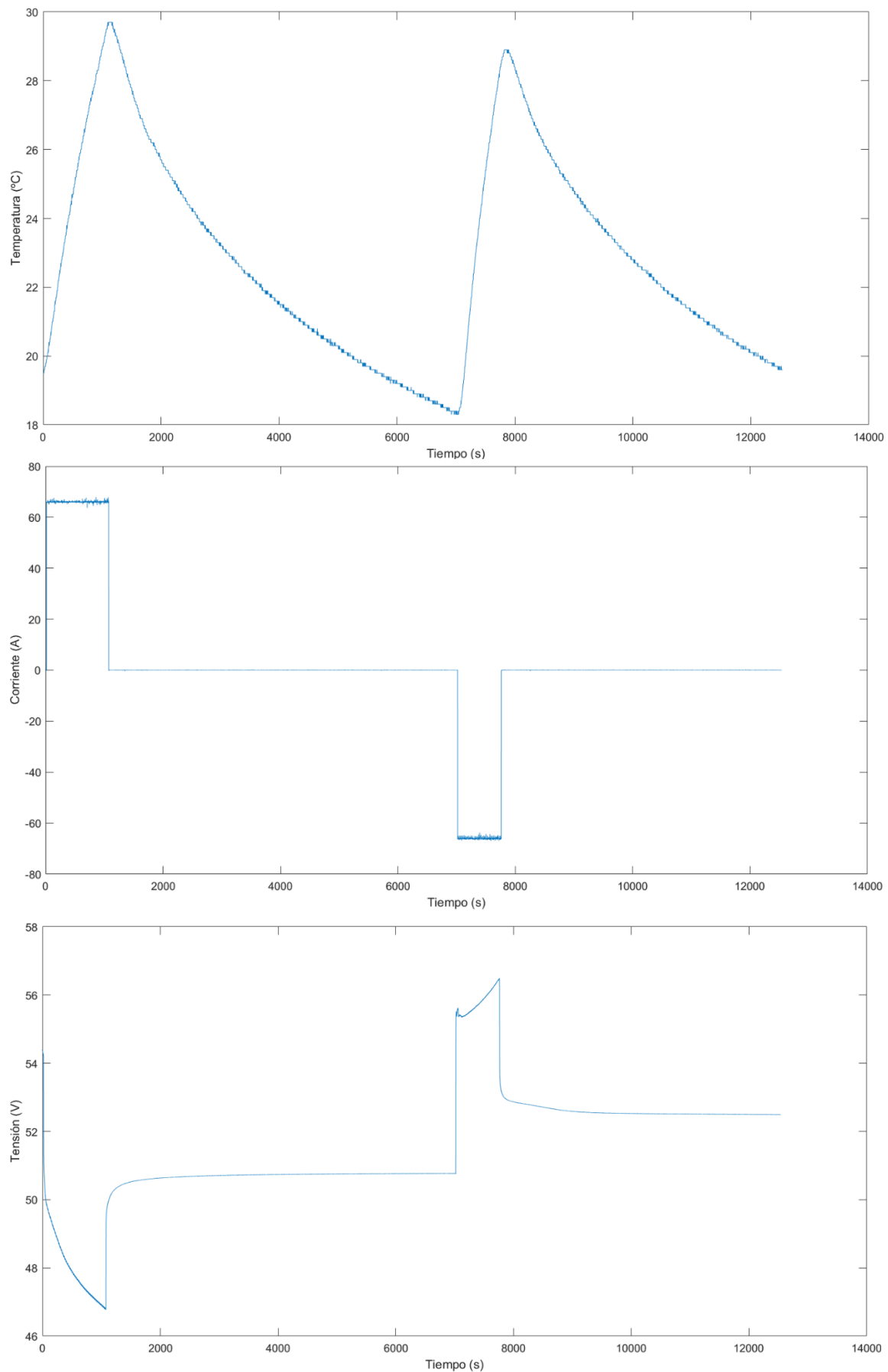


Figura 30. Resultados de ensayo de parámetros térmicos (Bloques B y C).

Para la obtención del resto de parámetros térmicos (aquellos pertenecientes al bloque D del modelo térmico) no ha sido necesario la realización de ningún ensayo. Esto es debido a que las curvas necesarias para obtener los datos para la estimación de dichos parámetros han sido obtenidas del datasheet de las celdas, aportado por el fabricante. Así, para este procedimiento, es necesario contar con las curvas de descarga, capacidad (Ah) frente a tensión (V), a un C_{rate} determinado y a distintas temperaturas. Las curvas extraídas del datasheet se incluyen a continuación:

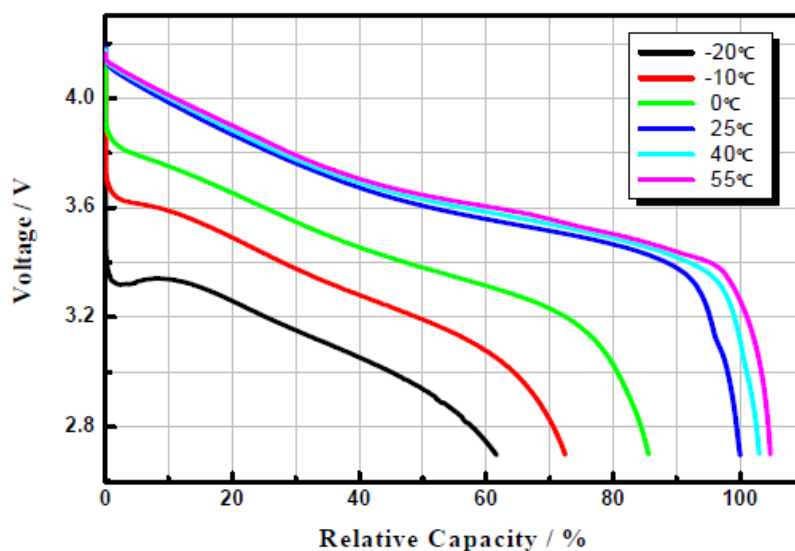


Figura 31. Curvas de descarga a 0.5C de la batería a distintas temperaturas

Para este caso, se han utilizado las curvas a 25°C (la que se establecerá como temperatura ambiente nominal) y a 0°C. De ella, como se adelantó en la Figura 26, se ha de extraer el valor de la tensión, capacidad extraída y tiempo en distintos puntos de la misma:

Curva de descarga a 25°C			
	Tensión (V)	Tiempo (s)	Capacidad extraída (Ah)
Punto 0 (Inicial)	$V_{10} = 4.1629$	$t_{10} = 0$	$Q_{10} = 0$
Punto 1	$V_{11} = 4.0861$	$t_{11} = 133$	$Q_{11} = 1.016$
Punto 2	$V_{12} = 3.4284$	$t_{12} = 6144$	$Q_{12} = 46.9333$
Punto 3 (Final)	$V_{13} = 2.6937$	$t_{13} = 7197$	$Q_{13} = Q_1 = 54.9792$
Curva de descarga a 0°C			
	Tensión (V)	Tiempo (s)	Capacidad extraída (Ah)
Punto 0 (Inicial)	$V_{20} = 4.1228$	$t_{20} = 0$	$Q_{20} = 0$
Punto 1	$V_{21} = 3.8160$	$t_{21} = 177$	$Q_{21} = 1.3521$
Punto 2	$V_{22} = 3.2334$	$t_{22} = 5024$	$Q_{22} = 38.3778$
Punto 3 (Final)	$V_{23} = 2.7119$	$t_{23} = 6150$	$Q_{23} = Q_2 = 46.9792$

Tabla 7. Puntos de las curvas de descarga de la Figura 31

De estas curvas se pueden extraer además los parámetros A y B de la ecuación de tensión (Ecuación (6)), correspondientes al coeficiente de tensión exponencial y al coeficiente de capacidad exponencial respectivamente. La obtención de estos parámetros se realiza identificando en la curva de descarga el tramo exponencial de la misma y el tramo nominal, correspondiente al tramo lineal de la curva. Un ejemplo de esto se puede observar en la siguiente figura:

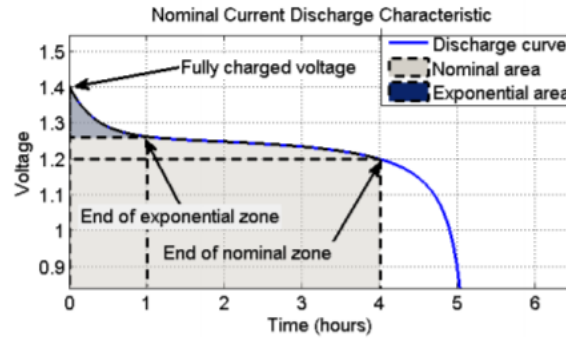


Figura 32. Tramos de la curva de descarga [18]

Obteniendo la tensión y la capacidad extraída en los puntos finales de dichos tramos, y aplicando las siguientes ecuaciones, se obtienen los parámetros:

$$A = E_{full} - E_{exp} \quad (31)$$

$$B = \frac{3}{Q_{exp}} \quad (32)$$

donde E_{full} hace referencia a la tensión a plena carga, y E_{exp} y Q_{exp} a la tensión y la capacidad extraída en el punto final del tramo exponencial. Utilizando la curva a tensión nominal (25°C) del datasheet, se obtiene para la batería ensayada que $A = 0.0768$ y $B = 2.9528$.

A partir de estos datos, hay ciertos parámetros, que como se adelantó en las Ecuaciones (24) y (25), son de obtención inmediata

$$\begin{aligned} C_{pol} &= 0.0143 \text{ V / Ah} \\ Q|_{T_{ref}} &= Q_{13} = 54.9771 \text{ Ah} \\ \Delta Q / \Delta T &= 0.313 \text{ Ah / W} \end{aligned}$$

Mientras que para el resto de parámetros, se han elaborado una serie de scripts que permiten su resolución.

A continuación se presentan dichos scripts, y se detalla su funcionamiento:

```

% Rth and tc does not match perfectly the paper -> Take the final values
Rth = 0.132; % °C/W
tc = 4687; % s

%% Datasheet parameters

% Voltage, capacity and time for 0.5C discharge at two temperatures (Fig. 8 of the
paper)
Qnom = 55; % Nominal capacity [Ah]
i = 0.5*Qnom; % Selected discharge current [A]
T1 = 25; T2 = 0; % Selected temperatures [°C]
V01 = 4.1629; t01 = 0; Q01 = 0; % First point for T1 [V, s, Ah]
V11 = 4.0861; t11 = 133; Q11 = t11*i/3600; % Second point for T1 [V, s, Ah] V12 =
3.4284; t12 = 6144; Q12 = t12*i/3600; % Third point for T1 [V, s, Ah]
V13 = 2.6937; t13 = 7197; Q13 = t13*i/3600; % Fourth point for T1 [V, s, Ah]
Q1 = Q13; % Battery capacity for T1 [Ah];
V02 = 4.1228; t02 = 0; Q02 = 0; % First point for T2 [V, s, Ah] (from
V21 = 3.8160; t21 = 177; Q21 = t21*i/3600; % Second point for T2 [V, s, Ah]
V22 = 3.2334; t22 = 5024; Q22 = t22*i/3600; % Third point for T2 [V, s, Ah]
V23 = 2.7119; t23 = 6150; Q23 = t23*i/3600; % Fourth point for T2 [V, s, Ah]
Q2 = Q23; % Battery capacity for T2 [Ah];

% Rest of the parameters
Ab = V01-V11; % Exponential zone amplitude [V]
B = 3/Q11; % Exponential zone time constant inverse [Ah-1]
C = (V11-V12)/(Q12-Q11); % Thermal heat capacity [J/K]
%% Temperature calculations

%% Thermal model parameters estimation

% Create variables
syms E0_Tref dE_dT K_Tref alfa R_Tref beta
Eo = sym(zeros(1,6));
K = sym(zeros(1,6));
R = sym(zeros(1,6));

% Temperature equations
T_t01 = T1;
T_t11 = ((T1+Rth*i*(E0_Tref-dE_dT*T_t01-V11))*(1-exp(-t11/tc))+T_t01*exp(-
t11/tc))/(1-2*Rth*i*dE_dT*(1-exp(-t11/tc)));
T_t12 = ((T1+Rth*i*(E0_Tref-dE_dT*T_t01-V12))*(1-exp(-t12/tc))+T_t01*exp(-
t12/tc))/(1-2*Rth*i*dE_dT*(1-exp(-t12/tc)));
T_t02 = T2;
T_t21 = ((T2+Rth*i*(E0_Tref-dE_dT*T_t01-V21))*(1-exp(-t21/tc))+T_t02*exp(-
t21/tc))/(1-2*Rth*i*dE_dT*(1-exp(-t21/tc)));
T_t22 = ((T2+Rth*i*(E0_Tref-dE_dT*T_t01-V22))*(1-exp(-t22/tc))+T_t02*exp(-
t22/tc))/(1-2*Rth*i*dE_dT*(1-exp(-t22/tc)));
T = [T_t01 T_t11 T_t12 T_t02 T_t21 T_t22] + 273.15; % Vector of temperatures [K]

% Include thermal dependency of parameters (Equations 12-14)

Tref = 25+273.15; % Reference temperature[K]

for j=1:6, Eo(j) = E0_Tref+dE_dT*(T(j)-Tref); end % Vector of open circuit voltage
[V]
for j=1:6, K(j) = K_Tref*exp(alfa*((1/T(j))-(1/Tref))); end % Vector of polarization
constant [-]
for j=1:6, R(j) = R_Tref*exp(beta*((1/T(j))-(1/Tref))); end % Vector of internal
resistance [Ohm]
    
```



```

% Battery voltage equations (Equation 6)
Vbatt_01 = (Eo(1) - K(1) * (Q1 / (Q1 - Q01)) * Q01 - R(1) * i + Ab * exp(-B * Q01) - K(1) * (Q1 / (Q1 - Q01)) * i - C * Q01);
Vbatt_11 = (Eo(2) - K(2) * (Q1 / (Q1 - Q11)) * Q11 - R(2) * i + Ab * exp(-B * Q11) - K(2) * (Q1 / (Q1 - Q11)) * i - C * Q11);
Vbatt_12 = (Eo(3) - K(3) * (Q1 / (Q1 - Q12)) * Q12 - R(3) * i + Ab * exp(-B * Q12) - K(3) * (Q1 / (Q1 - Q12)) * i - C * Q12);
Vbatt_02 = (Eo(4) - K(4) * (Q2 / (Q2 - Q02)) * Q02 - R(4) * i + Ab * exp(-B * Q02) - K(4) * (Q2 / (Q2 - Q02)) * i - C * Q02);
Vbatt_21 = (Eo(5) - K(5) * (Q2 / (Q2 - Q21)) * Q21 - R(5) * i + Ab * exp(-B * Q21) - K(5) * (Q2 / (Q2 - Q21)) * i - C * Q21);
Vbatt_22 = (Eo(6) - K(6) * (Q2 / (Q2 - Q22)) * Q22 - R(6) * i + Ab * exp(-B * Q22) - K(6) * (Q2 / (Q2 - Q22)) * i - C * Q22);

% Create system of equations (Tabla 1)
f1 = (V01 - Vbatt_01) / V01;
f2 = (V11 - Vbatt_11) / V11;
f3 = (V12 - Vbatt_12) / V12;
f4 = (V02 - Vbatt_02) / V02;
f5 = (V21 - Vbatt_21) / V21;
f6 = (V22 - Vbatt_22) / V22;

```

```

% Script 2 - Buscador de soluciones
x = [-1, -1, -1, -1, -1, -1];
iteraciones = 0;

while x(1) < 3 || x(1) > 4.5 || x(2) < 0 || x(2) > 0 || x(3) < 0 || x(4) < 0 || x(5) < 0 || x(6) < 0

E0 = randi([-500 500]) / 100;
de0 = randi([-100000 100000]) * 1e-6;
k0 = 0.0033;
alpha0 = randi([-20000 20000]);
res0 = randi([-10000 10000]) * 1e-4;
beta0 = randi([-20000 20000]);
x0 = [E0, de0, k0, alpha0, res0, beta0];
oldoptions = optimoptions('lsqnonlin');
newoptions = optimoptions(oldoptions, 'MaxFunctionEvaluations', 100000000000);

lb = -1e6 * ones(size(x0));
ub = 1e6 * ones(size(x0));

x = lsqnonlin(@fun, x0, lb, ub, newoptions)
iteraciones = iteraciones + 1;

end

function f = fun(x)
end

```

El primer script es el encargado de generar el sistema de ecuaciones que se debe resolver posteriormente. Se puede ver cómo se introducen en éste tanto los valores obtenidos anteriormente en otro ensayo (R_{th} y t_c), como los puntos de las curvas de descarga incluidos en la Tabla 7. Así, a partir de las ecuaciones de dependencia térmica de los parámetros (Ecuaciones (12) - (14)) y la ecuación de tensión (Ecuación (6)), se genera el sistema de ecuaciones según la Tabla 1.

Este sistema de ecuaciones se introducirá en el siguiente script (function $f = \text{fun}(x)$). No se han incluido las expresiones del sistema de ecuaciones por la dimensión de estas. Las variables buscadas, según la notación del script, son las siguientes:

- $x_1 = E_0|_{T_{ref}}$
- $x_2 = \partial E / \partial T$
- $x_3 = K|_{T_{ref}}$
- $x_4 = \alpha$
- $x_5 = R_{ohm}|_{T_{ref}}$
- $x_6 = \beta$

Este script se encargará de resolver el sistema de ecuaciones por mínimos cuadrados por medio de la función *lsqnonlin* de Matlab. Esta función halla, en base a unos valores iniciales introducidos, un mínimo del sistema de ecuaciones, por lo que, dependiendo de estos valores iniciales, se hallará una solución diferente del sistema (mínimo local). Dado que esto hace prácticamente imposible obtener el mínimo absoluto, se desarrolló este script. Este script está formado por un bucle que se encarga de generar una serie de valores iniciales aleatorios, obteniendo para cada iteración un conjunto de soluciones distintas. El bucle se cerrará cuando este obtenga una solución que, además de minimizar el sistema, tenga sentido físico real, es decir, que los valores de los distintos parámetros no sean negativos, o en el caso de $E_0|_{T_{ref}}$, que esté cerca del valor de tensión real de la batería.

Aplicando la metodología que se acaba de describir, se obtienen los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} E_0|_{T_{ref}} &= 4.1178 \\ \partial E / \partial T &= 6.809e-4 \\ K|_{T_{ref}} &= 1.191e-4 \\ \alpha &= 5278.508 \\ R_{ohm}|_{T_{ref}} &= 5.122e-4 \\ \beta &= 7696.169 \end{aligned}$$

Comprobando la minimización de esta solución, es decir, aplicando:

$$f(x) = f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 + f_4^2 + f_5^2 + f_6^2 = 0 \quad (33)$$

Se obtiene que $f(x) = 0.00163$, valor bastante aproximado al mínimo, y que, por tanto, se da por bueno.

CAPÍTULO 7

VALIDACIÓN DEL MODELO DE SIMULINK

Una vez todos los parámetros han sido hallados y el modelo finalmente desarrollado, es hora de comprobar la capacidad de fidelidad del modelo con la realidad. Se procederá en primer lugar a realizar simulaciones para obtener las curvas de descarga a distintas temperaturas que se usaron para el modelo térmico. Para estas simulaciones, se desactiva el modelo de capacidad, ya que no tiene sentido su presencia pues solo se va a simular un ciclo. Estableciendo una corriente de descarga de 27.5 A (0.5C), se obtuvieron los siguientes resultados:

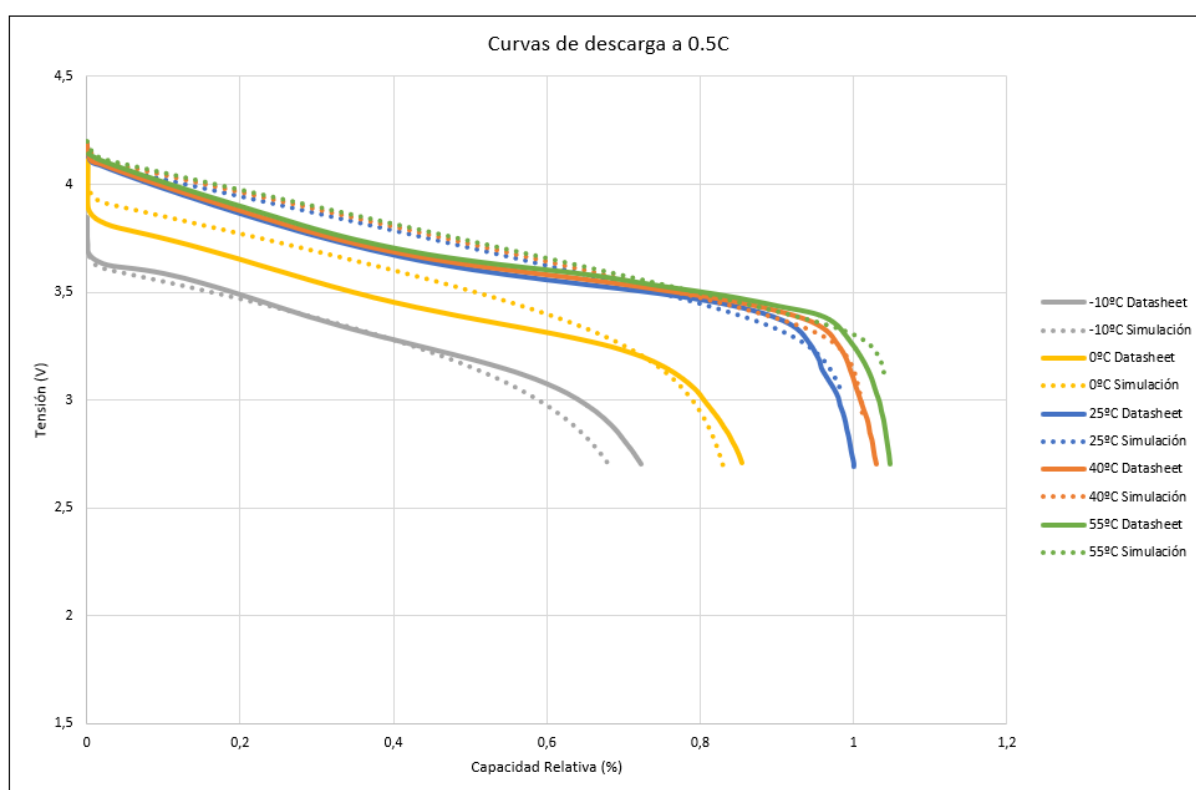


Figura 33. Comparativa de curvas de descarga a distintas temperaturas

Como se puede ver en la figura anterior, las simulaciones tienden a ser más lineales que las curvas aportadas por el fabricante (datasheet). La mayor o menor linealidad de la curva dependerá fundamentalmente de los puntos que se tomen como los puntos de final de la zona exponencial (Con los que se obtienen los parámetros A y B, ver Ecuaciones (31) y (32) de Capítulo 6). Dado que en las curvas de la batería ensayada la ubicación de este punto no es exacta, y se toma a elección propia, se puede producir un cierto error. Aun así, los resultados obtenidos son fiables y representan correctamente el funcionamiento de la batería.

A continuación, contando con las curvas de descarga a distintos C_{rate} proporcionadas por el fabricante (datasheet), se procedió de nuevo a simular las mismas, realizando simulaciones de 1 ciclo de descarga completa a 25°C con distintas tasas de descarga. Como se puede comprobar los resultados van perdiendo fiabilidad a medida que se eleva la tasa de descarga. Esto es debido a que, a medida que la corriente que circula por la batería se aumenta en tanto orden ($12C = 660\text{ A}$), el error inducido en los parámetros obtenidos aumenta de la misma forma. Normalmente no se utilizarán regímenes de funcionamiento tan grandes por lo que este error es asumible, y, en caso de usarlos, este error no afectaría a efectos del envejecimiento.

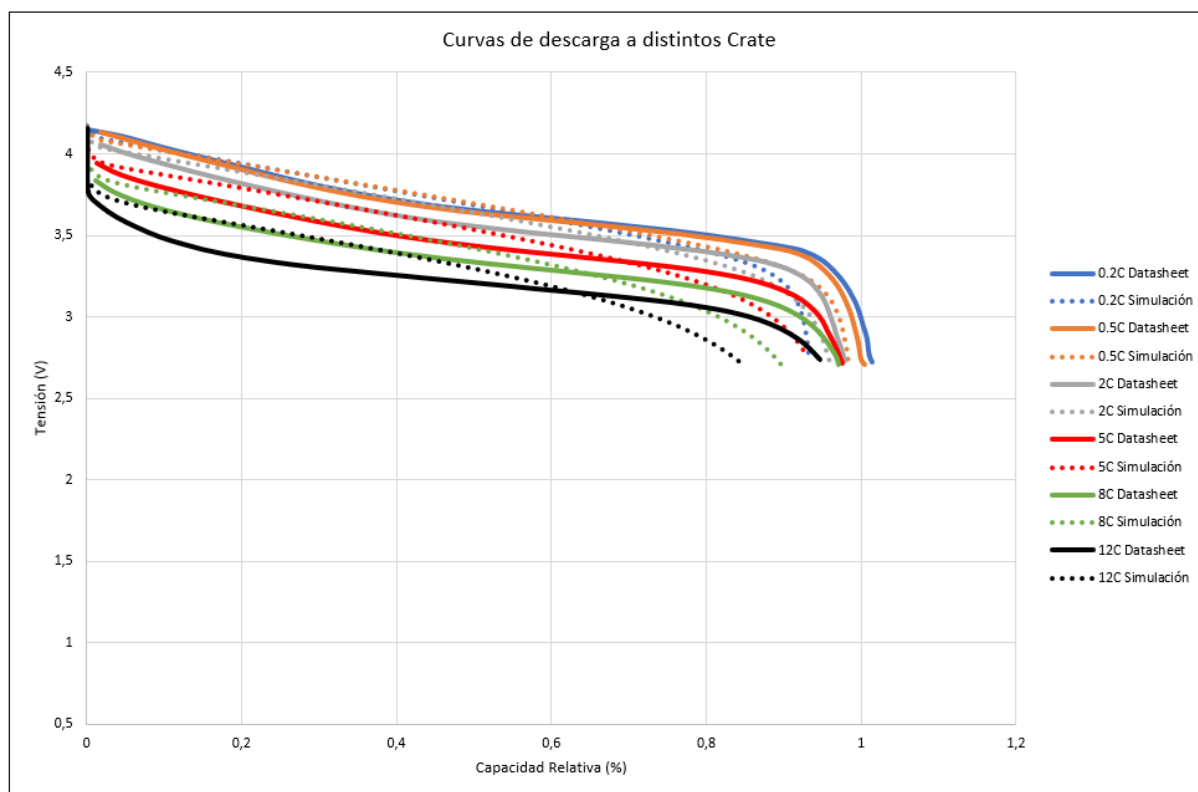


Figura 34. Comparativa de las curvas de descarga a distintos C_{rate}

Para estudiar la caracterización del envejecimiento, se procederá a simular el ciclado realizado en el laboratorio para contrastar los resultados obtenidos. Dicha simulación se realizará en dos bloques, uno para los ciclos realizados a $C/2$ de carga y $1C$ de descarga y otro para los ciclos realizados a $1.5C$ de carga y $1C$ de descarga. En cuanto a la temperatura a la que se realizarán los ensayos, se utilizará la temperatura media medida a lo largo de todos los ciclos para cada uno de los bloques. Dado que en los ciclados reales las celdas eran refrigeradas por ventilación forzada y esto no se puede contemplar en el modelo, el parámetro de temperatura ambiente introducido en el modelo no será el real, sino aquel que hace que la temperatura de la celda se estabilice en torno al valor promedio deseado de temperatura. Como ya se hizo al parametrizar, las líneas de tendencia de los datos experimentales se desplazarán para su paso por el origen de coordenadas.

Para el primero de los bloques, se simulan 201 ciclos a $C/2$ de carga y $1C$ de descarga. La temperatura promedio de los datos experimentales era de 24.2°C . A continuación se muestra la temperatura simulada de la batería donde se comprueba que su valor promedio es aproximadamente igual.

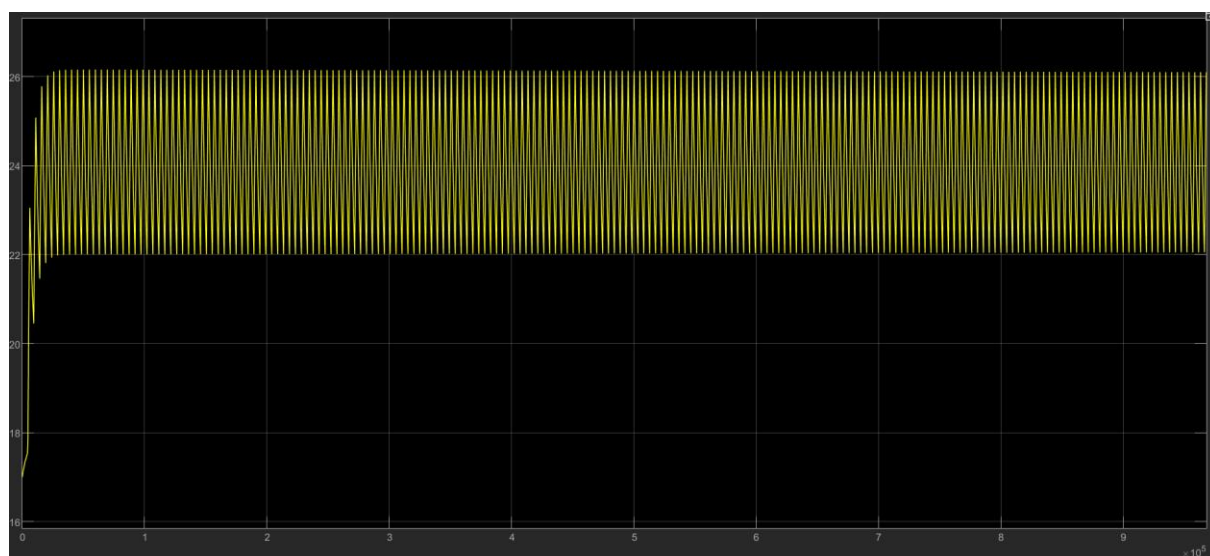


Figura 35. Temperatura de celda en simulación.

De esta gráfica también se puede concluir que la temperatura de la celda aumenta considerablemente aunque la tasa de descarga no sea muy elevada. Esto es así porque, aunque la batería no esté excesivamente solicitada, el tiempo de carga y de descarga es mucho mayor a bajos C_{rate} , lo que supone un tiempo de calentamiento mucho mayor también. Esto no supone un problema porque, en aplicaciones de vehículos eléctricos, la temperatura de la batería estará absolutamente controlada por distintos medios de refrigeración.

Para el segundo bloque, se simulan 237 ciclos a $1.5C$ de carga y $1C$ de descarga con una temperatura promedio de la batería de 22°C .

Los datos de envejecimiento obtenidos por ambos bloques son extrapolados a una temperatura de 23°C para comparar los resultados obtenidos con la nube de puntos que se obtuvo experimentalmente. Los resultados así obtenidos son los siguientes:



Figura 36. Comparativa de las curvas de envejecimiento

Se puede observar en la figura como los resultados obtenidos por el modelo de simulación frente a los valores experimentales se ajustan muy bien. Por medio de la nube experimental de puntos, la línea de tendencia alcanza tras los 438 ciclos un envejecimiento aproximado del 3.98% frente al 4.15% simulado, encontrando un error muy pequeño.

Cabe destacar por supuesto, que los resultados serían más precisos si al aplicar la metodología seguida, la instalación utilizada permitiese un control más preciso de parámetros como la temperatura.

Por último, se va a hacer un estudio de la vida útil de la batería a distintas tasas de descarga. Para ello, se va a suponer una temperatura de batería constante de 25°C y se va a simular su funcionamiento a distintos C_{rate} (Se usará el mismo para la carga y la descarga) para observar su evolución y cuantos ciclos de carga y descarga son necesarios para desgastar la misma hasta el 80% de su SoH.

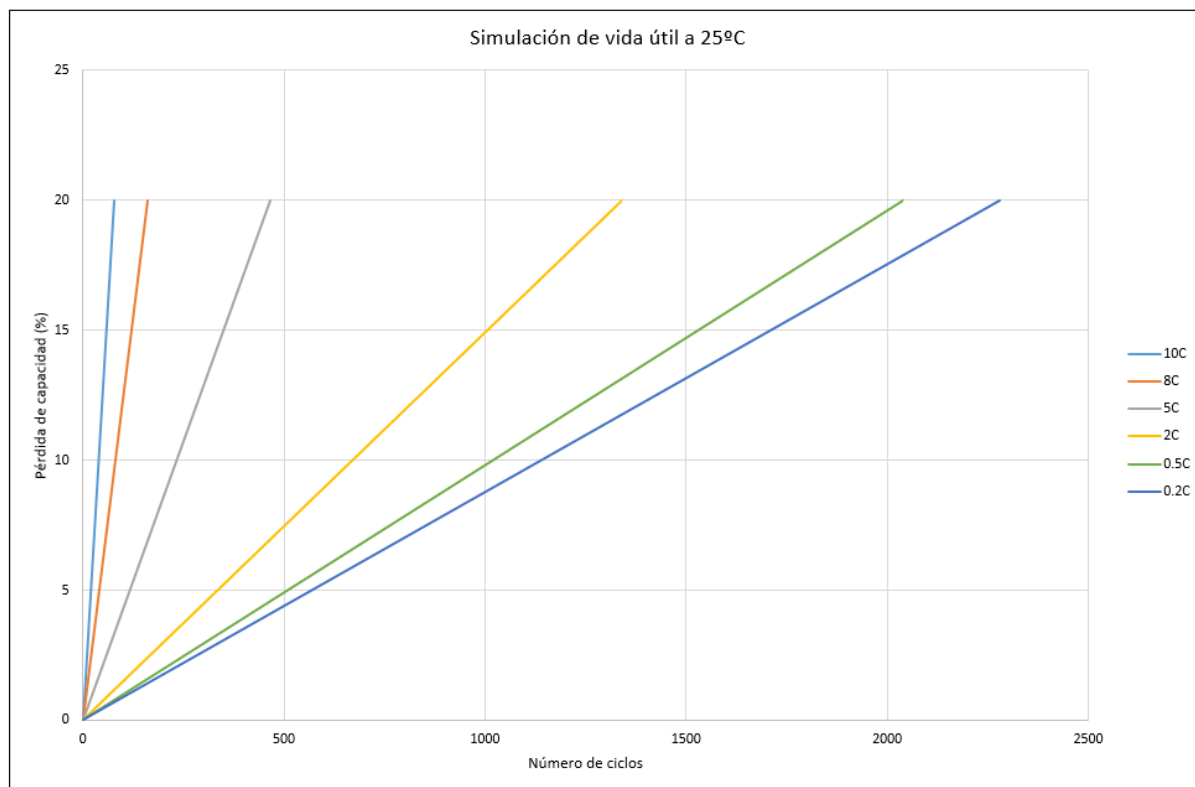


Figura 37. Simulación de vida útil a 25°C

Como se puede comprobar por la gráfica, la influencia del C_{rate} es notable en cuanto a la vida útil de una batería, siendo esta de menos de 100 ciclos para un caso extremo como la carga y descarga a 10C. En vehículos eléctricos no se aplican condiciones tan agresivas de manera constante, pero si se podrían aplicar estos valores durante la carga rápida. Por ello, este gráfico da una idea de que, dentro de las ventajas que proporciona este tipo de recarga de baterías, el desgaste que ésta sufre durante ella la convierte en una alternativa para ocasiones muy puntuales, y no para un uso frecuente.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES Y LINEAS FUTURAS

Una vez finalizado el estudio realizado a lo largo de este proyecto, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo de validación, se puede proceder a resumir las conclusiones del mismo.

A lo largo de este trabajo se ha obtenido una metodología de ensayos completa que permite caracterizar el funcionamiento interno de una batería de Litio, así como el envejecimiento de la misma. Además, esta metodología ha sido puesta a prueba por medio del ensayo sobre una batería real, donde se ha comprobado que se puede realizar dicha parametrización sin provocar un envejecimiento mayor del 4% en dicha batería.

Esta parametrización ha sido correctamente validada por medio del desarrollo de un modelo en Matlab, con el que se han contrastado mediante simulaciones, los resultados de la parametrización con respecto a los datos del fabricante y los resultados experimentales hallados en el laboratorio. Esta validación permite concluir que el método utilizado obtiene unos resultados fiables que representan bien el comportamiento de la batería ensayada.

Destacar también que uno de los objetivos de este proyecto era obtener los conocimientos necesarios acerca de las baterías, mediante el estudio tanto de su funcionamiento más básico, como del modelado eléctrico, la dependencia de su comportamiento con las distintas variables (Temperatura, C_{rate}), el envejecimiento... y esto se ha realizado y se ha plasmado en este trabajo de forma que toda esta información pueda ser obtenida de forma clara por el lector.

De cara al futuro, como también se mencionó en el planteamiento del proyecto, se espera que este trabajo pueda ser utilizado de guía para la caracterización de nuevas baterías de distintas químicas y capacidades. Con eso se podría conseguir ampliar el campo de aplicación de este proyecto así como proponer cambios que mejoren los resultados en otras químicas para, englobando todos los trabajos realizados, contar con un manual de ensayos que permita adaptarse a cualquier batería que el usuario pretenda ensayar.

CAPÍTULO 9

PLANIFICACIÓN TEMPORAL Y PRESUPUESTO

9.1 Planificación temporal

Este trabajo se realizó entre los meses de Octubre de 2018 hasta Octubre de 2019. El desarrollo temporal del mismo se puede dividir en distintas etapas:

- **Planteamiento del trabajo:** Esta etapa inicial comprende el desarrollo y definición del trabajo, así como los objetivos que se pretenden cumplir.
- **Estudios previos:** Comprende todo el estudio previo necesario para la correcta elaboración del trabajo. Estudios de funcionamiento de las baterías, los procesos de envejecimiento... Además, dado que este trabajo forma parte de una línea de investigación ya iniciada, ha sido necesario adquirir todos los conocimientos que se obtuvieron en los trabajos anteriores de la misma.
- **Ensayos:** Por motivos de seguridad, todos los ensayos de ciclado realizados sobre la batería requerían la supervisión de un operario. En el caso que comprende este trabajo, se calcula que se han realizado aproximadamente 100 ensayos de ciclado. A una duración media de 75 min por ensayo, se han dedicado aproximadamente 120 horas de ensayos, más 10 horas en ensayos de capacidad. Hay que tener en cuenta que durante el ciclado, se trabajaba paralelamente en otras etapas del trabajo.
- **Investigación:** Esta etapa engloba todas las labores de investigación de distintos tipos de modelado del envejecimiento y el funcionamiento interno de la batería.
- **Parametrización de la batería:** Abarca todas las operaciones de obtención de los parámetros que definen el funcionamiento de la batería a partir de los datos experimentales obtenidos en el laboratorio.
- **Modelo en Simulink:** A partir de los modelos ya desarrollados anteriormente, se aplican una serie de modificaciones con las nuevas características y parámetros desarrollados en este trabajo.
- **Simulación:** Se incluyen aquí todas las simulaciones realizadas sobre el modelo para la validación del mismo y la obtención de las conclusiones.
- **Redacción de la memoria:** Redacción de todo el proceso anteriormente mencionado en el presente documento.

En total se estima que el número de horas dedicados a este trabajo es de unas 400 horas, repartidas temporalmente según el siguiente diagrama:

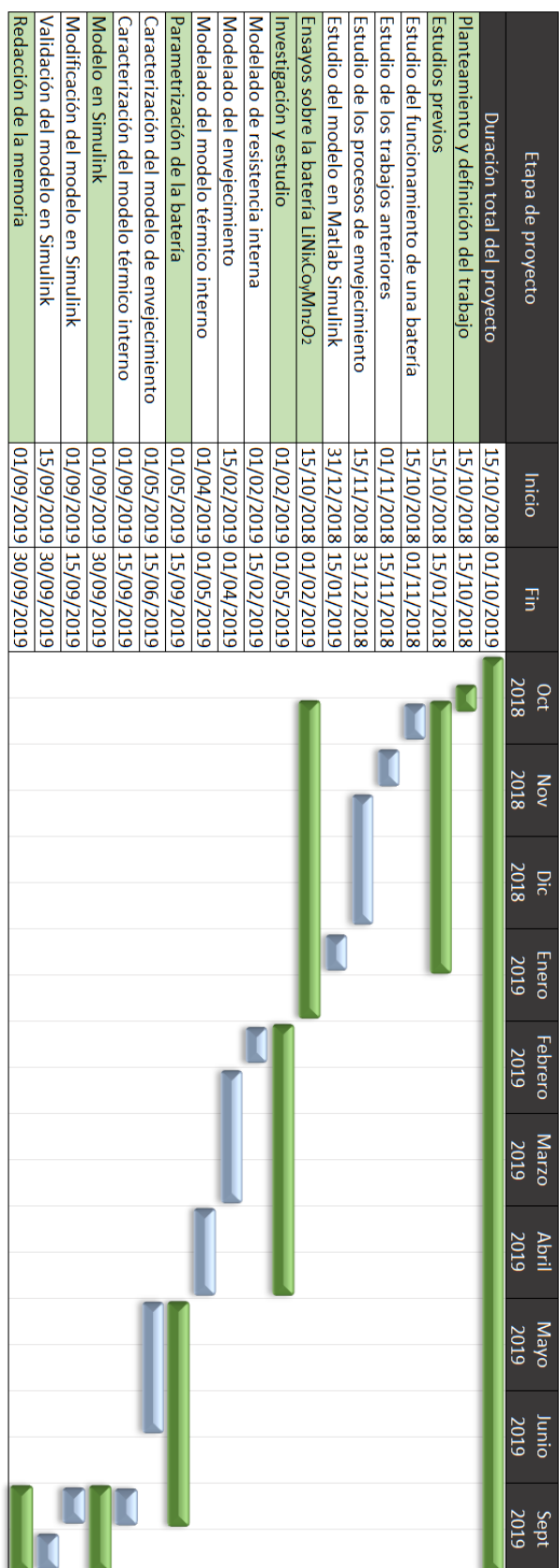


Figura 38. Diagrama de Gantt

9.2 Presupuesto

En este capítulo se procederá a evaluar y estudiar el presupuesto asociado a este proyecto. Dentro de los costes del mismo, se puede realizar un desglose en las siguientes categorías:

- **Costes directos:** Dentro de los costes directos se encuentran todos los gastos asociados directamente al proyecto. Aquí se deben tener en cuenta tanto costes asociados al trabajo de las distintas personas implicadas en el trabajo como los costes de material, impresión del trabajo y amortización de los distintos bienes utilizados:
 - Coste de personal: El personal de este trabajo está formado exclusivamente por el autor del mismo y sus tutores asociados. El autor del mismo será considerado un recién licenciado en el sector de investigación y desarrollo de tecnologías de energía eléctrica mientras que los tutores se considerarán como Project Managers del mismo sector. Así, para cada uno de ellos se asocian unos costes por hora de 22 y 48 €/h, respectivamente [19].
 - Costes de material y amortización: Se englobarán aquí tanto los costes de impresión del trabajo como los de amortización de todos los equipos utilizados. Dado que este proyecto forma parte de una línea de investigación ya vigente durante varios años, los equipos como la bancada de ensayos, baterías y equipos informáticos del Laboratorio se consideran totalmente amortizados. Por ello, las amortizaciones de equipos solo implicarán los equipos propios del autor del trabajo. Se considerarán nulos también los costes de licencias de software por ser estas gratuitas al pertenecer a la Universidad Politécnica de Madrid (UPM).
- **Costes indirectos:** Dentro de los costes indirectos se podrían considerar los costes de consumo eléctrico de la instalación, pero, ya que la energía consumida para cargar las baterías es volcada de nuevo a la red a la hora de descargarlas, el único consumo sería el de las pérdidas producidas en este proceso, que se considerarán nulas. También se podrían considerar costes indirectos el transporte hasta el laboratorio, pero de nuevo se considerará nulo ya que el transporte a la universidad no se realizaba exclusivamente para tareas asociadas al presente trabajo.

Con todo lo mencionado, se consideran exclusivamente los costes directos del proyecto que se resumen en las siguientes tablas, donde todas las amortizaciones se consideran lineales y donde se considerará el uso de todos los equipos a lo largo de toda la duración del proyecto, de 10 meses de duración:

Tabla de amortizaciones lineales			
Concepto	Tiempo de amortización (años)	Coste total (€)	Coste final (€)
Ordenador	10	900	75 €
Monitor	10	150	12.5 €
Escritorio y mobiliario	20	350	14.6 €
TOTAL			102.6 €

Tabla 8. Tabla de amortizaciones

Costes totales del proyecto				
Categoría	Concepto	Unidades (uds.)	Coste unitario (€/uds.)	Coste (€)
Costes de personal	Tiempo de autor	400	22 €/h	8800 €
	Tiempo de tutores	30	48 €/h	1440 €
Costes de amortización de equipos	Ordenador	1	75 €/ud.	75 €
	Monitor	1	12.5 €/ud.	12.5 €
	Escritorio y mobiliario	1	14.6 €/ud.	14.6 €
Costes de material	Impresión y material	1	60 €/ud.	60 €
Total				10402.1 €

Tabla 9. Tabla de costes totales del proyecto

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Conde Velasco, Desarrollo y Validación de un Modelo de Baterías de Ion-litio, Madrid: Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII); Universidad Politécnica de Madrid (UPM), 2018.
- [2] P. M.-T. Concha, Analysis and Design Considerations of an Electric Vehicle Powertrain regarding Efficiency and Magnetic Field Exposure, Madrid: Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII); Universidad Politécnica de Madrid (UPM), 2016.
- [3] C. C. C. «The Rise & Fall of Electric Vehicles in 1828-1930: Lessons Learned». *IEEE Volume 101, Number 1, January 2013*.
- [4] M. Gertz y M. Grenier, «Bloomberg,» 5 Enero 2019. [En línea]. Available: <https://www.bloomberg.com/news/photo-essays/2019-01-05/171-years-before-tesla-the-evolution-of-electric-vehicles>.
- [5] O. Emmanuel, «Circuit Digest,» 24 Julio 2018. [En línea]. Available: <https://circuitdigest.com/article/different-types-of-batteries>.
- [6] «Alternative Fuels Data Center; U.S. Department of Energy,» [En línea]. Available: https://afdc.energy.gov/vehicles/electric_batteries.html.
- [7] «Alternative Energy,» [En línea]. Available: http://www.altenergy.org/renewables/lithium_ion_batteries.html.
- [8] N. Nitta, F. Wu, J. Tae Lee y G. Yushin, «Li-ion Battery Materials: Present and Future,» *Materials Today*, vol. 18, nº 5, pp. 252-264, 2015.
- [9] H. C. G. Alcicek, H. Gualous y A. El Mejdoubi, «Experimental Investigation of Calendar Aging of Lithium-ion Batteries for Vehicular Applications,» de *2017 IV International Electromagnetic Compatibility Conference (EMC Turkiye)*, Ankara, 2017.
- [10] J. Nájera, J. Rodríguez y M. Lafoz, «Vehículos Eléctricos,» de *Máster en Ingeniería Eléctrica; Universidad Politécnica de Madrid (UPM)*, Madrid, 2018.
- [11] X. Han, L. Lu, Y. Zheng, X. Feng, Z. Li, J. Li y M. Ouyang, «A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle,» *eTransportation*, vol. 1, 2019.
- [12] J. Wang, J. Purewal, P. Liu, J. Hicks-Garner, S. Soukazian, E. Sherman, A. Sorenson, L. Vu, H. Tataria y M. W. Verbrugge, «Degradation of lithium ion batteries employing graphite negatives and nickel-cobalt-manganese oxide + spinel manganese oxide positives: Part 1, aging mechanisms and life estimation,» *Journal of Power Sources*, vol. 269, nº 10, pp. 937-948, 2014.
- [13] «MathWorks,» [En línea]. Available: <https://es.mathworks.com/help/physmod/sps/powersys/ref/battery.html>.
- [14] S. N. Motapon, A. Lupien-Bedard, L.-A. Dessaint, H. Fortin-Blanchette y K. Al-Haddad, «A Generic Electrothermal Li-ion Battery Model for Rapid Evaluation of Cell Temperature Temporal Evolution,» *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 64, nº 2, 2017.
- [15] P. V. Braun, J. Cho, J. H. Pikul, W. P. King y H. Zhang, «High Power Rechargeable Batteries,» *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 16, nº 4, pp. 186-198, 2012.
- [16] I. R. Sánchez, Desarrollo e implementación de una metodología de ensayos para medida de la capacidad y estudio del envejecimiento en baterías de NiMH e Ion-Litio, Madrid:

- Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII); Universidad Politécnica de Madrid (UPM), 2018.
- [17] L. Xiubin, L. Yue, W. Nantian, Z. Qingqi y L. Tingpeng, «The diffusion polarization model of lithium-ion battery relaxation effect,» de *12th IEEE International Conference on Electronic Measurement & Instruments (ICEMI)*, Qingdao, China, 2015.
- [18] O. Tremblay, L.-A. Dessaint y A.-I. Dekkiche, «A Generic Battery Model for the Dynamic Simulation of Hybrid Electric Vehicles,» de *2007 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference*, Arlington, TX, USA, 2007.
- [19] «Experteer,» [En línea]. Available: https://www.experteer.es/salary_calculator.