



UNIVERSIDAD
DE GRANADA

GRADO EN INGENIERÍA ELECTRÓNICA INDUSTRIAL

**Elaboración de un modelo de baterías
Li-ion basado en la aproximación de la
partícula única incluyendo
degradación**

Germán Bravo López

Curso 2017/2018

Tutores:

Juan Antonio López Villanueva

Salvador Rodríguez Bolívar

MEMORIA DE TRABAJO DE FIN DE GRADO

Elaboración de un modelo de baterías Li-ion
basado en la aproximación de la partícula
única incluyendo degradación

Trabajo realizado por **Germán Bravo López**

Granada, Junio de 2018

Tutores:

Juan Antonio López Villanueva

Salvador Rodríguez Bolívar

A mis padres, a mi hermano,
a Elia y a mis amigos por el
apoyo y la ayuda que me
han dado.

A mis profesores, en especial
a mis tutores en este trabajo,
por la formación recibida.

Resumen

En este proyecto se ha realizado un estudio de los modelos físico-químicos que rigen los funcionamientos de las baterías de Li-ion. Se ha realizado una explicación de tres modelos por los que se puede estudiar una celda electroquímica de iones de litio, partiendo desde el modelo real de la batería y avanzando con las simplificaciones basadas en el modelo de partícula única (SPM), hasta llegar a un modelo más simplificado y veloz computacionalmente.

Por otra parte, se ha desarrollado mediante MATLAB la implementación de dichos modelos y la comparación de estos con el fin de caracterizar una celda de Li-ion y obtener sus curvas de carga y descarga con diferentes tasas de corriente y distintas profundidades de ciclo, así como la respuesta transitoria de la misma.

Además, se han representado y comparado los resultados aportados por cada modelo y se han aplicado los distintos métodos de estimación del estado de las baterías. También se han estudiado los modelos para incluir la dinámica del electrolito y los efectos del envejecimiento causado por un número elevado de ciclos de carga y descarga de las baterías.

Del estudio realizado a lo largo de este proyecto, se presentarán una serie de conclusiones y propuestas para el estudio de las baterías de Li-ion.

© Germán Bravo López. Granada - 2018 - Todos los derechos reservados
© Universidad de Granada. Granada - 2018

Esta obra está bajo una licencia [Creative Commons “Reconocimiento-NoCommercial-CompartirIgual 3.0 España”](#).



Abstract

In this project a study of the physiochemical models that govern the operation of the Li-ion batteries has been carried out. An explanation has been made of three models by which a lithium ion electrochemical cell can be studied, starting from the real battery model and moving forward with the simplifications based on the single particle model (SPM), until reaching a more simplified and computationally fast model.

On the other hand, it has been developed the implementation of these models using MATLAB and the comparison of these three in order to characterize a Li-ion cell and obtain its charge and discharge curves with different current rates and different cycle depths, as well as the transitory response of it.

In addition, the results contributed by each model have been represented and compared, and the different methods of estimating the battery status have been applied. The models have been also studied to include electrolyte dynamics and the effects of aging caused by a high number of battery charging and discharging cycles.

From the study carried out throughout this project, a series of conclusions and proposals for the study of Li-ion batteries will be presented.



UNIVERSIDAD DE GRANADA
INGENIERÍA ELECTRÓNICA INDUSTRIAL

AUTORIZACIÓN DE LECTURA DE
TRABAJO FIN DE GRADO

D. Juan Antonio López Villanueva y D. Salvador Rodríguez Bolívar profesores del Departamento de Electrónica y Tecnología de Computadores de la Universidad de Granada, como directores del Trabajo Fin de Grado titulado “*Elaboración de un modelo de baterías Li-ion basado en la aproximación de la partícula única incluyendo degradación*” y realizado por el alumno D. Germán Bravo López

CERTIFICAN que el citado Trabajo Fin de Grado ha sido realizado y redactado por dicho alumno y autorizan su presentación.

Granada, 16 de Junio de 2018

Fdo. Juan Antonio López Villanueva

Fdo. Salvador Rodríguez Bolívar



UNIVERSIDAD DE GRANADA
INGENIERÍA ELECTRÓNICA INDUSTRIAL

AUTORIZACIÓN DE DEPÓSITO
EN LA BIBLIOTECA

Yo, D. Germán Bravo López con DNI 75929840-D, autor del Trabajo de Fin de Grado titulado "*Elaboración de un modelo de baterías Li-ion basado en la aproximación de la partícula única incluyendo degradación*" realizado en la Universidad de Granada

DECLARO explícitamente que asumo la originalidad del trabajo, entendida en el sentido de que no se han utilizado fuentes sin citarlas debidamente.

AUTORIZO al depósito de dicho Trabajo en la Biblioteca de la Universidad de Granada y de la visualización a través de Internet

Granada, a 16 de Junio de 2018

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Germán Bravo López".

Fdo. Germán Bravo López

Índice general

Agradecimientos	V
Resumen	VII
Autorización de lectura de Trabajo de Fin de Grado	XI
Autorización de depósito en la Biblioteca	XIII
Índice de figuras	XVIII
Índice de tablas	XIX
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes y estado del arte	1
1.2. Objetivos	4
1.3. Motivación	5
2. Fundamento teórico	7
2.1. Modelo Electroquímico	8
2.2. Modelo de partícula única (SPM)	12
2.3. Modelo de Tres-Parámetros para la concentración de litio	15
3. Implementación de los modelos	19
3.1. Código de implementación del SPM	19
3.1.1. Código principal	21

3.1.2. Función inicial del cálculo de la concentración	24
3.1.3. Función final del cálculo de la concentración	26
3.2. Código de implementación del modelo de Tres-Parámetros	27
4. Resultados	33
4.1. Simulación de descarga completa	33
4.2. Simulación de carga completa	40
4.3. Estudio del envejecimiento	41
4.3.1. “ <i>Constante de velocidad de reacción</i> ”	43
4.3.2. Métodos de estimación del estado de las baterías	44
4.3.3. Test HPPC	46
5. Conclusiones y líneas futuras	53
A. Nomenclatura	55
Bibliografía	57

Índice de figuras

1.1. Estructura general de una batería de Li-ion [3].	1
1.2. Estructura detallada del interior de una celda electroquímica de una batería de Li-ion. Se muestra la dirección de los electrones e iones de Li^+ tanto en la carga como en la descarga [4].	3
1.3. Fotografías tomadas del interior de una batería de litio. En la imagen (b) se pueden observar los poros en los que penetra el electrolito [4].	4
1.4. Comparación del potencial de distintos materiales de electrodo positivo [8]. .	5
1.5. Diagrama de <i>Ragone</i> para diferentes baterías secundarias [2].	6
2.1. Esquema unidimensional del modelo electroquímico de una celda de ion de litio [2].	11
2.2. Esquema que ilustra el flujo molar y la transición asociada de litio de fase sólida a fase de electrolito en los dominios del electrodo [15].	12
2.3. Esquema del modelo de partícula única de una celda de ion de litio (SPM) [2].	14
4.1. Concentración en el electrodo positivo de la celda, SPM.	34
4.2. Concentración en el electrodo negativo de la celda, SPM.	35
4.3. Concentración en la superficie del electrodo positivo, SPM.	35
4.4. Concentración en la superficie del electrodo negativo, SPM.	36
4.5. Concentración promedio en ambos electrodos de la celda, SPM.	36
4.6. Tensión de la celda electroquímica, SPM.	37
4.7. Concentración en ambos electrodos de la celda, modelo Tres-Parámetros. .	38
4.8. Tensión de salida de la celda, modelo Tres-Parámetros.	38
4.9. Comparación de las tensiones de salida de ambos modelos tras una descarga a 1C.	39

4.10. Comparación de las tensiones de salida en descarga de ambos modelos.	39
4.11. Comparación de las tensiones de salida en descarga de [16].	40
4.12. Comparación de las tensiones de salida en carga de ambos modelos.	41
4.13. Tensión de circuito abierto en el electrodo positivo.	42
4.14. Tensión de circuito abierto en el electrodo negativo.	42
4.15. Tensión de circuito abierto en ambos electrodos [17].	43
4.16. Tensión de salida en descarga de varias simulaciones en las que se va cambiando el parámetro r_{eff}	44
4.17. Tensión de salida de la batería en función del estado de carga.	45
4.18. Perfil del test HPPC [23].	47
4.19. Inicio de la secuencia del Test. En esta figura solamente se representa la realización de 2 perfiles HPPC [23].	47
4.20. Tensión de salida de la batería al someterla al test HPPC.	48
4.21. Tensión de salida de la batería utilizada en [24] al someterla al test HPPC. .	48
4.22. Vector de la corriente aplicada a la celda electroquímica.	49
4.23. Concentración en el electrodo positivo.	50
4.24. Concentración promediada en el volumen de la esfera para el electrodo positivo.	50
4.25. Concentración en el electrodo negativo.	51
4.26. Concentración promediada en el volumen de la esfera para el electrodo negativo.	51
4.27. Perfiles de concentración superficial en ambos electrodos.	52
5.1. Representación del perfil de la concentración en el electrodo negativo del SPM [2].	54

Índice de tablas

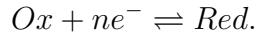
III.I. Parámetros del modelo de la celda FreedomCAR [17].	20
IV.I. Perfil del test HPPC.	46

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes y estado del arte

Una batería de ion de litio es un sistema de almacenamiento de energía que convierte energía química en energía eléctrica y viceversa¹, por medio de una reacción electroquímica. Dicha reacción consiste en una reacción de reducción-oxidación (RedOx),



En ella se produce un intercambio de electrones entre dos especies que cambian sus estados de oxidación.

La batería de Li-ion (*lithium-ion*) tiene una serie de características que hacen de esta un dispositivo muy utilizado. Poseen buena estabilidad térmica y electroquímica, ratios de auto-descarga bajos, una vida de uso útil larga, alta potencia y alta densidad de energía. También cabe destacar su rápida capacidad de carga-descarga, que no tienen efecto memoria y que además no necesitan mantenimiento [1, 2].

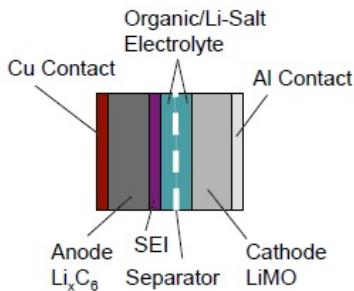
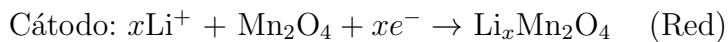
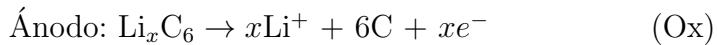


Fig. 1.1: Estructura general de una batería de Li-ion [3].

¹El proceso de carga de la batería solo se produce en celdas secundarias, en las que la reacción electroquímica es reversible. Esto le da la característica de ser recargable a este tipo de baterías.

El elemento más importante en este tipo de baterías es el litio, este metal se encuentra en la segunda fila de la tabla periódica y solo necesita perder un electrón para adquirir la configuración de gas noble, lo que hace de este un elemento muy reactivo. Además posee un gran potencial estándar de reducción lo que permite diseñar baterías de menor tamaño. La inestabilidad química del litio, en particular en la carga de las baterías, es un problema que ha estado presente a lo largo de mucho tiempo en estos dispositivos. Por ello, para almacenar este material de forma correcta se deben escoger los elementos con especial precaución. Un ejemplo de las reacciones producidas durante la descarga de una batería es el siguiente:



Una batería está compuesta por una o más celdas electroquímicas y, a su vez, cada una de ellas está compuesta por dos electrodos ² contenidos en un electrolito y separados, mediante un separador, una distancia determinada. En la Fig. 1.1 puede observarse la sección que muestra una batería de forma general.

Es posible comprender de forma más intuitiva la composición y el comportamiento de una batería de Li-ion observando la Fig. 1.2. Una forma fácil de saber lo que ocurre de forma interna con electrones e iones es acordarse que ambos salen de un electrodo a la vez (uno por fuera y otro por dentro de la batería), independientemente del estado (carga o descarga).

Una celda electroquímica se puede dividir en 4 grandes partes, las cuales son:

- **El electrodo negativo.** Usualmente es un metal, una aleación o hidrógeno.
 - Durante la descarga, aporta electrones al circuito exterior. Se produce un proceso de oxidación y el electrodo recibe el nombre de *ánodo*.
 - Durante la carga, acepta electrones del circuito exterior. Se produce un proceso de reducción y el electrodo recibe el nombre de *cátodo*.
- **El electrodo positivo.** Usualmente es un óxido metálico, sulfuro u oxígeno.
 - Durante la descarga, acepta electrones del circuito exterior. Se produce un proceso de reducción y el electrodo recibe el nombre de *cátodo*.
 - Durante la carga, aporta electrones al circuito exterior. Se produce un proceso de oxidación y el electrodo recibe el nombre de *ánodo*.
- **El electrolito.** Es un conductor iónico que proporciona un medio en el que se permite la transferencia de iones cargados entre los electrodos, pero debe ser aislante eléctrico

²Los electrodos se consideran fijos en una batería, es decir, el electrodo negativo y positivo siempre se ubican en los mismos polos; es la función que realizan (según la carga o la descarga) la que cambia, entre ánodo y cátodo.

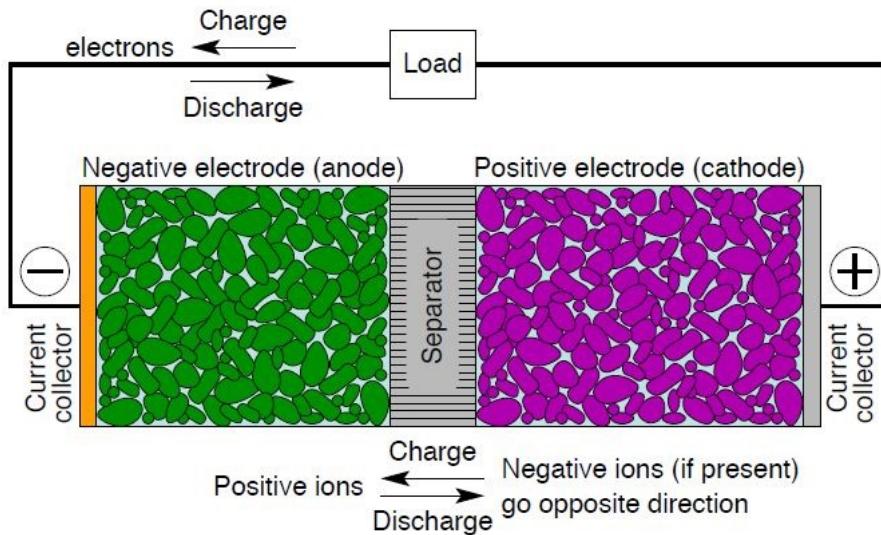


Fig. 1.2: Estructura detallada del interior de una celda electroquímica de una batería de Li-ion. Se muestra la dirección de los electrones e iones de Li^+ tanto en la carga como en la descarga [4].

para evitar la auto-descarga. No se suelen utilizar electrolitos acuosos porque debido a la disociación del oxígeno y el hidrógeno la celda se limita por debajo de 2V.

Ejemplos de electrolito pueden ser sales de Li como LiPF_6 , LiBF_4 o LiClO_4 .

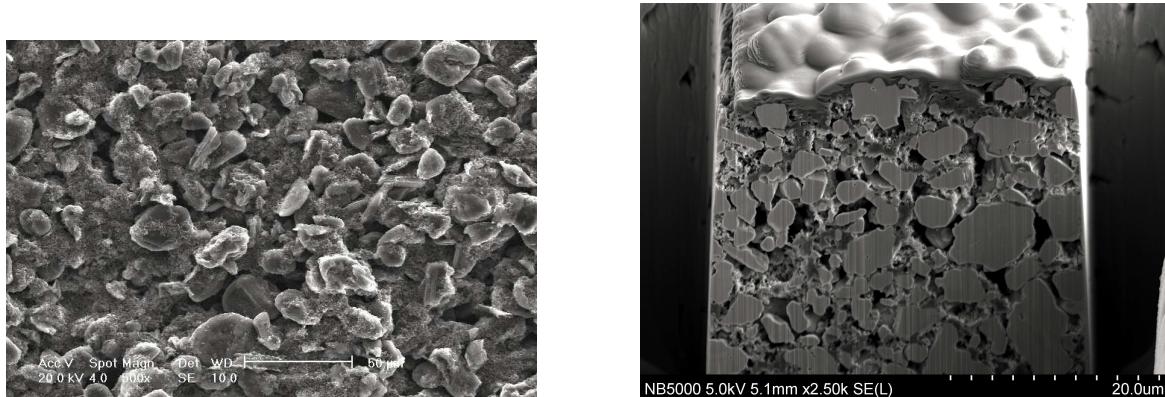
- El **separador**. Aísla eléctricamente ambos electrodos para evitar la auto-descarga de la celda.

Como ya se ha mencionado, los iones de Li^+ se mueven por el interior de la celda y los electrones que se desprenden de la reacción de oxidación se trasladarían por el circuito externo. Para que esto se produzca debe tener lugar un proceso de carga o uno de descarga (Fig. 1.2). Estos iones se convertirían en Li cuando los electrones estuviesen disponibles y se almacenaría en los electrodos como el agua lo hace en una esponja (de forma porosa) [4].

El material de electrolito es el que permite ese desplazamiento de iones de litio, por lo que, deben existir reacciones químicas en la superficie que permitan a este ion entrar en el electrolito. Con lo cual, en esta interfaz se acumula carga opuesta para formar una doble capa, que actúa como una capacidad [5].

Por otro lado, gracias a la capacidad que tiene el carbón desordenado para insertar litio con una capa de pasivación³ protectora estable, los iones de litio no varían la estructura cristalina de la red del material que actúa como huésped (Transición topotáctica) [6]. Ya que el material más común que se utiliza como electrodo negativo es el LiC_6 [6], el carbón (en forma de grafito) es el material que almacena al litio entre sus capas de grafeno [4].

³La pasivación es la formación de una película relativamente inerte sobre la superficie de un material, que lo enmascara en contra de la acción de agentes externos. Reduce o impide por completo una reacción química o electroquímica determinada.



(a) “Esferas” de un ánodo de grafito.

(b) Sección de un material de electrodo.

Fig. 1.3: Fotografías tomadas del interior de una batería de litio. En la imagen (b) se pueden observar los poros en los que penetra el electrolito [4].

En la Fig. 1.3a se pueden observar las formas esféricas que adoptan los extremos de las ramificaciones del electrodo en un ánodo de grafito y en la Fig. 1.3b una sección de un material de electrodo. Ambas fotografías han sido tomadas del interior de una batería de litio [4].

Como ya se ha mencionado anteriormente, hay algunos materiales en particular que han demostrado hacer de las baterías de Li-ion dispositivos de almacenamiento de energía más eficientes:

- Para el **electrodo negativo** se utiliza comercialmente alguna forma de grafito (C_6).
- Como **electrodo positivo** hay más variedad para la elección. Koichi Mizushima y John Goodenough descubrieron en 1980 que el Li_xCoO_2 (LCO) o el Li_xNiO_2 son unos materiales que tienen buenas propiedades por su potencial y su estructura en forma de capas. También $Li_xMn_2O_4$ (LMO) y Li_xFePO_4 (LPF) [7].

1.2. Objetivos

En referencia a los objetivos que se presentan inicialmente para el proyecto cabe señalar la realización de un estudio de los distintos modelos de baterías de Li-ion basados en la aproximación de partícula única (SPM) con extensiones para incluir la dinámica del electrolito y los efectos del envejecimiento causado por un número elevado de ciclos de carga-descarga.

Además, se implementará en MATLAB un modelo basado en la aproximación de partícula única y se validará eligiendo los valores de los parámetros físicos de manera conveniente para ajustar los resultados de simulación a las medidas experimentales. Una vez ajustado el modelo, se simularán distintos procesos de envejecimiento y se estimará la vida útil de la batería en condiciones realistas de operación.

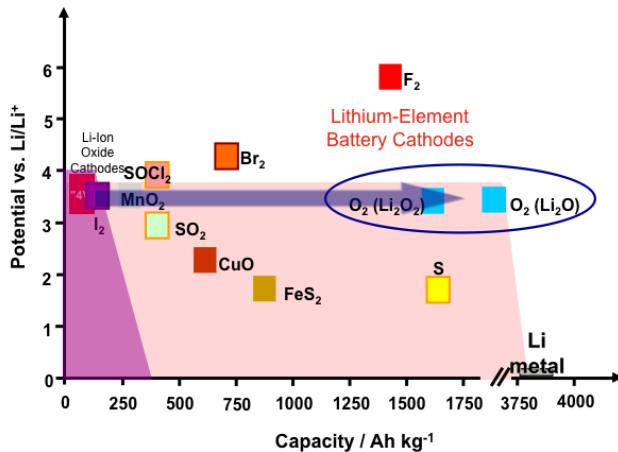


Fig. 1.4: Comparación del potencial de distintos materiales de electrodo positivo [8].

También se utilizará el modelo desarrollado para caracterizar una celda de Li-ion obteniendo curvas I-V de carga y descarga con diferentes tasas de corriente y distintas profundidades de ciclo, así como curvas de respuesta transitoria.

1.3. Motivación

Hoy en día existen numerosos problemas relacionados con la movilidad de los aparatos electrónicos y eléctricos y con la eficiencia energética que estos poseen, por lo tanto supone una necesidad encontrar una forma de almacenamiento de energía eficiente, barata y duradera. Las baterías de Li-ion pueden ser una solución adecuada, pero es necesario entender su funcionamiento interno para aprovecharlas al máximo.

La gran cantidad de automóviles actualmente en uso en todo el mundo sigue causando problemas graves, como la calidad del aire, el calentamiento global y el agotamiento de los recursos de energía primaria. Debido al rápido aumento de los costos del combustible y las estrictas normas de emisiones, es necesario desarrollar un transporte seguro, limpio y altamente eficiente. Para enfrentarse a este reto, los principales fabricantes de automóviles lanzan al mercado vehículos híbridos y eléctricos. Muchas marcas ya han hecho público que de aquí a pocos años solamente fabricarán coches eléctricos o híbridos [9]. El grupo Jaguar Land Rover anunció en el Tech Fest de 2017 que a partir de 2020 todos sus coches serán, de algún modo, eléctricos [10]; otros como Volvo o General Motors realizarán antes la conversión. También son destacables las noticias de este año sobre los nuevos motores de flujo axial de “Magnax” [11] o los motores intrarrueda desarrollados por “Protean Drive” [12].

Como se observa en la Fig. 1.5, las baterías Li-ion cubren un rango más amplio de energía específica ⁴ y potencia específica ⁵ en comparación con otros tipos de baterías. En un vehículo

⁴Energía nominal de una batería por unidad de masa que determina el peso de la batería para conseguir un rango eléctrico determinado.

⁵Máxima potencia disponible por unidad de masa y determina el peso de una batería para un determinado

eléctrico híbrido, un paquete de baterías se utiliza para proporcionar propulsión junto con el motor de combustión interna, mientras que en un vehículo eléctrico, el paquete de baterías proporciona toda la potencia. Además, la batería se carga y descarga repetidamente durante el funcionamiento del vehículo. Por ello, estas baterías son la solución para este problema, sin embargo, otro inconveniente a destacar actualmente es su elevado precio, que ronda los 200 \$/kWh pero que se prevé que caerá hasta los 100 \$/kWh en 2025 [13].

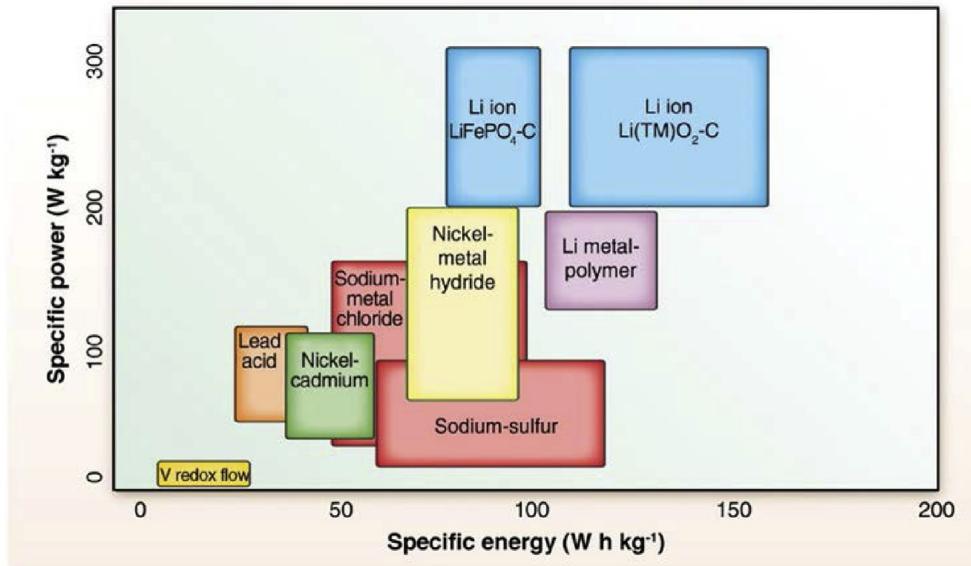


Fig. 1.5: Diagrama de *Ragone* para diferentes baterías secundarias [2].

Esta necesidad ha puesto de manifiesto, también, el desarrollo de dispositivos y mejoras de algoritmos para hacer de estas baterías un elemento más eficiente. En la última década se han estudiado y desarrollado numerosos modelos de circuitos de acondicionamiento para baterías de Li-ion que sean capaces de estimar la evolución de la vida útil de la batería, la temperatura y el estado de carga. Estas y otras variables han de tenerse en cuenta para el desarrollo de un BMS⁶. El uso al que se destinará la energía almacenada por una batería es otro parámetro indispensable en el diseño de la dicha batería, de forma que existen diferentes tamaños y métodos de fabricación en función de ello.

Por todas estas razones se abre un amplio abanico de investigación en este ámbito de la electrónica, con el fin de que sirva para resolver todos los inconvenientes que se plantean con el uso y desarrollo de las baterías de Li-ion.

objetivo de potencia.

⁶*Battery Management System*. Se trata de un dispositivo electrónico que ejecuta los algoritmos necesarios para controlar y monitorizar la carga de baterías recargables, con el fin de mantener las baterías en las condiciones más óptimas de carga y asegurar así su durabilidad [14].

Capítulo 2

Fundamento teórico

Ya se mencionó en el Capítulo 1 que las baterías de Li-ion están muy extendidas en el ámbito del almacenamiento de energía debido a sus buenas características. Estas se usan en vehículos eléctricos con batería pura (BEVs), vehículos eléctricos enchufables (PHEVs) y vehículos eléctricos híbridos (HEVs) como un reemplazo total o parcial de gasolina para lograr un transporte moderno más respetuoso con el medio ambiente.

Existen modelos de baterías, muy simples computacionalmente hablando, basados en el cálculo de la impedancia interna en serie con la tensión a circuito abierto (OCV). A su vez, esta impedancia interna se modela por una resistencia en serie con un circuito, compuesto por otra resistencia y un condensador en paralelo. El valor del OCV depende del estado de carga (SOC) y de la temperatura, para los valores de la impedancia interna se utilizan los valores de tensión y corriente medidos en la batería.

Sin embargo, estos modelos no tienen en cuenta los procesos electroquímicos que tienen lugar en el interior de la batería, que dependen tanto de aspectos internos como de aspectos externos a esta. El modelo electroquímico, que tiene en cuenta el transporte de carga en el interior de la celda, el proceso de intercalación que tiene lugar en la fase sólida del interior de los materiales del electrodo y los fenómenos de cinética electroquímica, se ajusta de forma muy precisa a la situación real de la batería y realiza una predicción de esta con enorme exactitud. En este caso, el problema es el tiempo que se necesita para resolver computacionalmente este modelo, lo que lo convierte en un modelo inutilizable a tiempo real. Por lo tanto, se desarrollan otros modelos que sean capaces de hacer las mismas predicciones pero resolviendo ecuaciones menos complejas y así empleando menos tiempo. En este capítulo se abordarán algunos de los más significativos, por ejemplo el SPM, que convierte un modelo de cinco ecuaciones en derivadas parciales y una ecuación algebraica a un modelo de tan solo una ecuación en derivadas parciales y una ecuación algebraica.

2.1. Modelo Electroquímico

La principal idea detrás del almacenamiento de energía en una celda Li-ion es que la energía liberada cuando el litio se coloca en un área insterticial del electrodo positivo es diferente de la energía liberada cuando se coloca en un sitio insterticial del electrodo negativo. En comparación, el litio posee mucha mayor energía cuando se almacena en el electrodo negativo. Estas energía liberadas están relacionadas con el potencial electroquímico, con lo que se puede expresar el potencial electrostático como una función de la cantidad de litio almacenada en el electrodo. Este potencial electrostático es equivalente al mencionado potencial a circuito abierto (OCV) del electrodo.

A continuación, se van a presentar las ecuaciones que describen el comportamiento de una batería Li-ion. La entrada al modelo es la corriente aplicada a la celda $I(t)$ y la salida es la diferencia de potencial entre sus electrodos y que se obtiene de

$$V(t) = \theta_s(L, t) - \theta_s(0, t). \quad (2.1)$$

Se puede apreciar en la Fig. 2.1 que L y 0 hacen referencia a las respectivas posiciones de la variable x a lo largo de la celda.

Este modelo electroquímico completo consta de 6 variables de estado que incluyen el potencial eléctrico $\theta_s(x, t)$ en el electrodo sólido, el potencial eléctrico $\theta_e(x, t)$ en el electrolito, la concentración de ion de litio del material activo $c_s(x, r, t)$ en los electrodos positivo y negativo, la concentración de ion de litio $c_e(x, t)$ en el electrolito, la corriente iónica $i_e(x, t)$ en el electrolito y el flujo molar iónico $j_n(x, t)$ [15].

Como resultado de la combinación de la ley de Kirchoff $I = i_s + i_e$ ⁷ con la ley de Ohm que relaciona i_s y θ_s , el potencial en los electrodos sólidos resulta de

$$\frac{\partial \theta_s(x, t)}{\partial x} = \frac{i_e(x, t) - I(t)}{\sigma}, \quad (2.2)$$

donde σ es la conductividad electrónica efectiva del electrodo completo. Al ser el electrodo poroso, solo una fracción del volumen del mismo contribuye a su conductividad electrónica. Como condiciones de contorno de (2.2) se pueden establecer tanto que en la interfaz entre los electrodos y los colectores de corriente se tiene una corriente iónica nula $i_e(0, t) = i_e(L, t) = 0$, o que en la interfaz entre los electrodos y el separador se tiene $i_e = I$.

La relación entre el potencial del electrolito θ_e y la corriente iónica i_e viene dado por

$$\frac{\partial \theta_e(x, t)}{\partial x} = -\frac{i_e(x, t)}{\kappa} + \frac{2RT}{F}(1 - t_c^0) \left(1 + \frac{d \ln f_{c/a}}{d \ln c_e}(x, t)\right) \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x}, \quad (2.3)$$

donde $f_{c/a}$ es el coeficiente de actividad molar promedio en el electrolito y representa las

⁷La corriente i_s representa la corriente electrónica en la partícula sólida y la corriente i_e representa la corriente iónica en el electrolito.

desviaciones de la solución del electrolito en comparación con el comportamiento ideal esperado, es una función de la concentración del electrolito. También, κ es la conductividad iónica del electrolito. Las condiciones de contorno para obtener $\theta_e(x, t)$ se establecen como siguen, $\theta_e(L, t) = 0$ y en las interfaces entre el separador y ambos electrodos los potenciales del electrolito se mantienen iguales.

La concentración de ion de litio en partículas sólidas se obtiene de un fenómeno de difusión involucrado en el transporte de litio en fase sólida. Como el modelo en la fase sólida se asocia con una partícula esférica de radio R_p y con la localización espacial x que le corresponda a esa esfera, el transporte de los iones de litio responde a un gradiente de difusión espacial. Por lo que se llega a

$$\frac{\partial c_s(x, r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial c_s(x, r, t)}{\partial r} \right). \quad (2.4)$$

Donde las condiciones inicial y de contorno vienen dadas por

$$c_s(x, r, 0) = c_s^0, \quad (2.5)$$

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial t} \right|_{r=0} = 0, \quad (2.6)$$

y por

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial t} \right|_{r=R_p} = -\frac{1}{D_s} j_n. \quad (2.7)$$

Las ecuaciones (2.6) y (2.7) implican que, en las superficie de las partículas, el ratio al que los iones abandonan la partícula y acceden al electrolito viene dado por el flujo molar de pared porosa $j_n(x)$ y que este ratio es cero al alcanzar el centro de la partícula. Esto se puede observar en la Fig. 2.1, en los perfiles que adoptan las concentraciones en los interiores de las esferas de ánodo y cátodo (perfil plano en la zona de $r = 0$). La condición inicial establece el perfil de concentración inicial de la partícula, el cual no tiene por qué ser constante. Es más, este valor es constante si inicialmente la batería lleva un largo tiempo en reposo y los iones se han “asentado” en un estado uniformemente constante a lo largo del radio y de la posición de la partícula.

Es importante destacar que se desprecia la difusión entre partículas adyacentes, no se consideran en (2.4) ningún término del tipo $\partial c_s / \partial x$, lo que se debe a que es insignificante dada la alta impedancia de difusión de fase sólida entre partículas.

La concentración de ion de litio en el electrolito cambia debido a un gradiente de concentración inducido por un flujo de difusión de iones y de corriente i_e . Por lo tanto, se puede demostrar que

$$\frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \right) + \frac{1}{F\varepsilon_e} \frac{\partial(t_a^0 i_e(x, t))}{\partial x}. \quad (2.8)$$

El primer término de (2.8) refleja el cambio en la concentración debido a difusión, mientras que el segundo refleja el cambio debido a la corriente i_e y su gradiente. Las condiciones de contorno plasman el hecho de que el flujo de iones es cero para todo el tiempo en los colectores de corriente. Como el flujo es proporcional al gradiente de concentración en los colectores, resulta

$$\frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0. \quad (2.9)$$

Como existen tres dominios espaciales se necesitan cuatro condiciones de contorno adicionales en las interfaces electrodo-separador. Estas condiciones se obtienen de la continuidad de flujo y la concentración del electrolito en las interfaces.

$$\varepsilon_e^- \left(D_e \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) \Big|_{x=L_n^-} = \varepsilon_e^{sep} \left(D_e \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) \Big|_{x=L_n^{sep}}, \quad (2.10)$$

$$\varepsilon_e^{sep} \left(D_e \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) \Big|_{x=(L_n+L_s)^{sep}} = \varepsilon_e^+ \left(D_e \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) \Big|_{x=(L_n+L_s)^+}, \quad (2.11)$$

$$c_e(L_n^-, t) = c_e(L_n^{sep}, t), \quad (2.12)$$

y

$$c_e((L_n + L_s)^{sep}, t) = c_e((L_n + L_s)^+, t). \quad (2.13)$$

En cada una de las tres principales partes de la celda (ambos electrodos y el separador) el flujo molar de pared porosa está relacionado con la divergencia de la corriente, por lo que

$$\frac{\partial i_e(x, t)}{\partial x} = aFj_n(x, t), \quad (2.14)$$

donde a es el área específica interfacial, $a \triangleq (3/R_p)\varepsilon_s$, y ε_s es la fracción volumétrica del material sólido de electrodo en el electrodo poroso. Para las condiciones de contorno se tiene que $i_e(0, t) = i_e(L, t) = 0$, en los colectores de corriente y que $\forall x \in [L_n, (L_n + L_s)] : i_e(x, t) = I$, manteniendo la continuidad de la corriente se debe establecer para ambos lados del separador.

El flujo molar depende de la concentración de litio en el sólido c_s y la concentración de litio en el electrolito c_e . Para ello, la ecuación de Butler-Volmer describe la relación entre este y el sobrepotencial, dada por

$$j_n(x, t) = \frac{i_0(x, t)}{F} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_s(x, t)\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta_s(x, t)\right) \right], \quad (2.15)$$

donde el sobrepotencial $\eta_s(x, t)$ de la reacción de intercalación de fase sólida determina la tasa de la reacción, viene dado por

$$\eta_s(x, t) = \theta_s(x, t) - \theta_e(x, t) - U(c_{ss}(x, t)) - FR_{SEI} j_n(x, t). \quad (2.16)$$

En (2.15), α_a y α_c son los coeficientes de transporte e $i_0(x, t)$ es la densidad de corriente de intercambio:

$$i_0(x, t) = r_{eff} c_e(x, t)^{\alpha_a} (c_{s,max} - c_{ss}(x, t))^{\alpha_a} c_{ss}(x, t)^{\alpha_c}. \quad (2.17)$$

Con todo esto se puede afirmar que el modelo electroquímico de una batería es un sistema compuesto por una ecuación algebraica (2.15) y 5 ecuaciones no lineales en derivadas parciales (2.2)-(2.4), (2.8) y (2.14). Además, la salida se obtiene de (2.1).

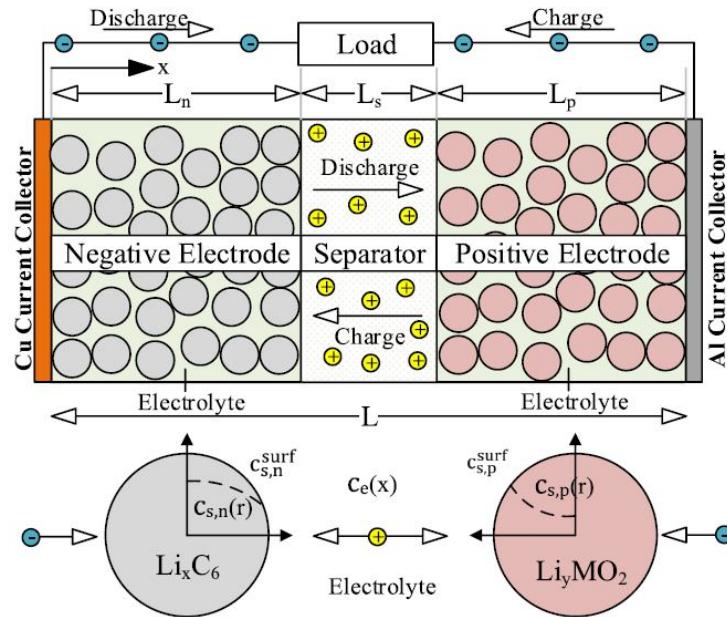


Fig. 2.1: Esquema unidimensional del modelo electroquímico de una celda de ion de litio [2].

Como ya se ha mencionado, la concentración en la partícula sólida $c_s(x, r, t)$ depende del radio de la esfera por la que se modela el material de electrodo. Este valor también depende de la posición que esa partícula toma en el interior del electrodo. Si recordamos lo que se mencionó en las explicaciones del Capítulo 1, en el interior de un electrodo el sólido se extiende de forma rugosa aportando un área muy grande de contacto con el electrolito (como bien se observaba en una de las fotos del interior de un electrodo), por lo tanto, no tiene la

misma concentración una partícula que se encuentre en una zona más próxima al contacto con el colector que otra que se encuentre más próxima al separador, por ejemplo.

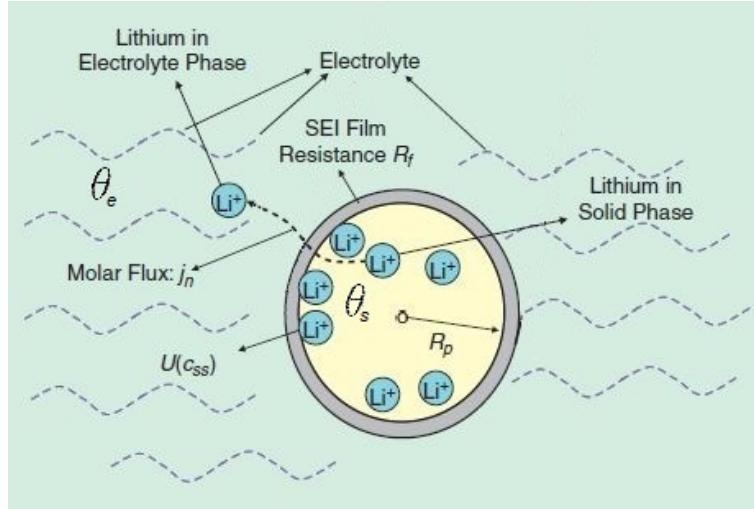


Fig. 2.2: Esquema que ilustra el flujo molar y la transición asociada de litio de fase sólida a fase de electrolito en los dominios del electrodo [15].

Aunque no se representa en el esquema del modelo electroquímico (Fig. 2.1), este modelo también tiene en cuenta el proceso que existe entre la superficie de contacto de la partícula sólida y el electrolito (Fig. 2.2). Para la reacción correspondiente a la intercalación de litio en fase sólida, el sobrepotencial η_s (2.16) representa la desviación entre la diferencia de potencial termodinámico de equilibrio en la concentración superficial existente y la diferencia de potencial que una especie cargada atravesaría al pasar la interfaz electrolito-sólido (SEI), entre el electrodo sólido y el electrolito. Al potencial eléctrico en la partícula sólida se le denomina θ_s y al potencial eléctrico en el electrolito θ_e . Por otra parte, la diferencia de potencial termodinámico en la concentración superficial existente viene dada por $U(c_{ss}(x, t))$, es decir, por el potencial de circuito abierto de la reacción de intercalación. La concentración superficial de litio en la partícula sólida se hace referencia como $c_{ss} \triangleq c_s(x, R_p, t)$. La caída potencial adicional en el SEI se modela por la resistencia de la película R_{SEI} ⁸.

2.2. Modelo de partícula única (SPM)

El modelo de partícula única (SPM) fue propuesto en el año 2000 por Zhang et al. Este modelo basa sus aproximaciones en que la corriente aplicada a la batería es pequeña y que la conductividad del electrolito es grande [16]. En este modelo se ignoran las propiedades del electrolito, lo que provoca que los fenómenos de transporte sean más simples. Sin embargo, se consideran los efectos de las condiciones térmicas en el rendimiento de la batería de iones de litio. Su principal inconveniente es que debe ajustarse de acuerdo con las propiedades del electrolito para electrodos gruesos y a altas tasas de descarga [2].

⁸En la imagen se representa mediante el parámetro R_f . Dependiendo del autor se utiliza una nomenclatura u otra, en el Apéndice A se indican las nomenclaturas utilizadas a lo largo del trabajo.

De forma más concreta y como se puede observar en la Fig. 2.3, en el SPM cada electrodo se modela por una sola partícula esférica en la cuál se desarrollan los fenómenos de intercalación y desintercalación. Además, se ignoran las variaciones de la concentración en el electrolito ($c_e = cte$) y las variaciones en el potencial.

Con estas aproximaciones se consigue que las variables de estado, como por ejemplo la concentración de ion de litio en partículas sólidas $c_s(x, r, t)$ (2.4), no dependan de la posición de la partícula en el electrodo de la batería, sino que al estar representado cada electrodo por solamente una partícula se elimina la dependencia en el eje X , tomando $c_s(r, t)$.

Tras las aproximaciones descritas anteriormente se simplifican las 5 PDEs del modelo electroquímico y la ecuación algebraica (2.15) en 2 PDEs, una para cada electrodo (2.19) y la ecuación algebraica (2.23) [2]⁹. El flujo molar para cada electrodo viene dado por la siguiente ecuación

$$j_n^\pm(t) = \frac{\mp I(t)}{Fa^\pm L^\pm}. \quad (2.18)$$

La concentración de ion de litio en la partícula sólida de electrodo es

$$\frac{\partial c_s^\pm(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial c_s^\pm(r, t)}{\partial r} \right), \quad (2.19)$$

donde la condición inicial y las de contorno son

$$c_s(r, 0) = c_s^{0,\pm}(r), \quad (2.20)$$

$$\left. \frac{\partial c_s^\pm}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad (2.21)$$

y

$$\left. \frac{\partial c_s^\pm}{\partial r} \right|_{r=R_p} = -\frac{j_n^\pm(t)}{D_s^\pm} = \pm \frac{I(t)}{D_s^\pm Fa^\pm L^\pm}. \quad (2.22)$$

La diferencia de potencial entre los bornes de la celda es

$$V(t) = \theta_{s_0}^+(t) - \theta_{s_0}^-(t), \quad (2.23)$$

donde los potenciales de los electrodos $\theta_{s_0}^+(t)$ y $\theta_{s_0}^-(t)$ vienen dados por

⁹También es importante indicar que durante las ecuaciones de este modelo no se utiliza como corriente “ $I(t)$ ” la que se le aplica directamente a la celda como entrada en amperios, sino que se utiliza la corriente por unidad de área, en A/cm^2 .

$$\theta_{s0}^{\pm}(t) = \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{\mp I(t)}{2a^{\pm}L^{\pm}r_{eff}\sqrt{c_e^0 c_{ss}^{\pm}(t)(c_{s,max}^{\pm} - c_{ss}^{\pm}(t))}} \right) + U^{\pm}(\beta^{\pm}) \mp \frac{R_{SEI}^{\pm}I(t)}{a^{\pm}L^{\pm}}, \quad (2.24)$$

En esta ecuación el término $c_{ss}^{\pm}(t) = c_s^{\pm}(R_p, t)$ por definición, el cuál puede obtenerse de la solución de (2.19).

Las ecuaciones para el potencial a circuito abierto (OCV) de ambos electrodos dependen del coeficiente estequiométrico del electrodo [17], cuyo valor es $\beta^{\pm} = c_{ss}^{\pm}(t)/c_{s,max}^{\pm}(t)$. El parámetro β^- se sustituye en la variable x de (2.25), y β^+ se sustituye por y en (2.26).

$$U^-(x) = 8,00229 + 5,0647x - 12,578x^{1/2} - 8,6322 \times 10^{-4}x^{-1} + 2,1765 \times 10^{-5}x^{3/2} - 0,46016 \exp[15,0(0,06 - x)] - 0,55364 \exp[-2,4326(x - 0,92)]. \quad (2.25)$$

$$U^+(y) = 85,681y^6 - 357,70y^5 + 613,89y^4 - 555,65y^3 + 281,06y^2 - 76,648y - 0,30987 \exp(5,657y^{115,0}) + 13,1983. \quad (2.26)$$

Como conclusión, se puede afirmar que el SPM responde con la tensión de la batería $V(t)$ de (2.23) a partir de la corriente que se le aplica a la celda. Utilizando (2.24) en cada electrodo, donde es necesario aplicar (2.26), (2.25) y resolver (2.19), se obtienen las variables necesarias para resolver el modelo.

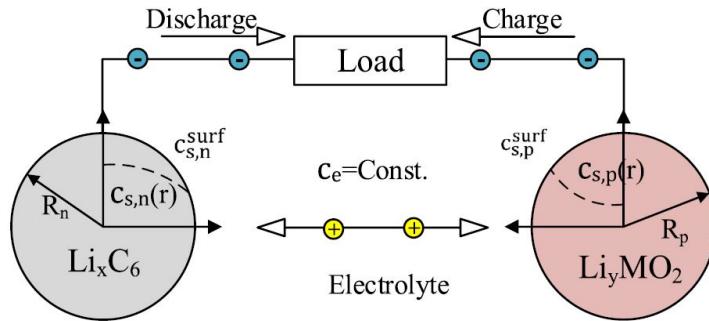


Fig. 2.3: Esquema del modelo de partícula única de una celda de ion de litio (SPM) [2].

Tanto en la Fig. 2.1 como en esta, Fig. 2.3, se hace referencia a la concentración en la superficie con el nombre “ $c_{s,p}^{surf}$ ” o “ $c_{s,n}^{surf}$ ”, según el electrodo al que se hace referencia. Sin embargo, en las ecuaciones se ha referido a este término con el nombre “ $c_{ss}(x, t)$ ” en el modelo electroquímico y como “ $c_{ss}^{\pm}(t)$ ” en el modelo de partícula única (SPM).

2.3. Modelo de Tres-Parámetros para la concentración de litio

Otro modelo que se va a evaluar es el modelo de Tres-Parámetros presentado en [16] y desarrollado en [18] por Subramanian et al. Este modelo sirve para resolver la ecuación de difusión del litio en la partícula sólida y que se pueda complementar al resto de ecuaciones algebraicas del SPM.

En 1998 Wang y colaboradores usaron ecuaciones promediadas en el volumen y una aproximación de perfil parabólico para la concentración en fase sólida. Esta ayuda reduce la ecuación en derivadas parciales de fase sólida en dos ecuaciones diferenciales ordinarias.

En este apartado se va a desarrollar una aproximación más precisa asumiendo que la concentración de estado sólido en el interior de la partícula esférica puede expresarse como un polinomio en la dirección espacial [19]. Subramanian et al. desarrollaron soluciones aproximadas para la difusión en fase sólida basadas en aproximaciones de perfiles polinómicos para flujo molar de pared porosa constante en la superficie de la partícula [19]. Sin embargo, estos modelos no pueden utilizarse directamente para modelados de baterías porque el flujo de pared porosa en la superficie de la partícula cambia como función del tiempo o bien como función de la distancia a través del electrodo poroso.

El modelo que se va a estudiar está desarrollado para difusión microescalar con flujo de pared porosa que depende del tiempo, reduciendo el tiempo de simulación computacional pero sin comprometer la precisión.

La ecuación diferencial que se va a trabajar, y se va a resolver, es la de difusión en una partícula esférica de electrodo, dada por

$$\frac{\partial c_s(r, t)}{\partial t} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial c_s(r, t)}{\partial r} \right) = 0. \quad (2.27)$$

Si la constante de difusión D_s de dicho material no depende del radio de la partícula esférica, puede salir de la derivada parcial y quedaría

$$\frac{\partial c_s(r, t)}{\partial t} - D_s \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s(r, t)}{\partial r} \right) = 0.$$

Se trata de la misma ecuación que se ha analizado en los modelos anteriores (2.4) y (2.19) y cuya condición inicial y condiciones de contorno son, también, las mismas (2.5)-(2.7).

Para su resolución se propone una solución en parámetros del siguiente tipo:

$$c_s(r, t) = a(t) + b(t) \left(\frac{r^2}{R_p^2} \right) + d(t) \left(\frac{r^4}{R_p^4} \right). \quad (2.28)$$

Sustituyendo (2.28) en (2.27) resulta

$$\frac{da(t)}{dt} + \frac{r^2}{R_p^2} \frac{db(t)}{dt} + \frac{r^4}{R_p^4} \frac{dd(t)}{dt} - 2 \frac{D_s}{R_p^2} \left(3b(t) + 10 \frac{r^2}{R_p^2} d(t) \right) = 0, \quad (2.29)$$

de esta forma se mantiene la condición de contorno para $r = 0$, pero en $r = R_p$ se convierte de (2.22) a

$$\frac{2D_s}{R_p} b(t) + \frac{4D_s}{R_p} d(t) = -j_n(t). \quad (2.30)$$

Para el modelado de baterías, existe un gran interés en conocer la concentración promediada en el volumen $\bar{c}_s(t)$ para obtener el estado de carga (SOC), la concentración superficial $c_{ss}(t)$ para el comportamiento electroquímico y el flujo de la concentración promediada en el volumen $\bar{q}(t)$ que define físicamente el cambio promedio en la concentración respecto de la posición del sistema. De esta forma, las constantes $a(t)$, $b(t)$ y $d(t)$ se resuelven en términos de estas últimas tres variables.

La concentración promediada en el volumen viene dada por

$$\bar{c}_s(t) = \int_{r=0}^{R_p} 3 \frac{r^2}{R_p^2} c_s(r, t) d\left(\frac{r}{R_p}\right), \quad (2.31)$$

donde se puede sustituir (2.28) para obtener

$$\bar{c}_s(t) = a(t) + \frac{3}{5}b(t) + \frac{3}{7}d(t). \quad (2.32)$$

La concentración en la superficie se obtiene evaluando $c_s(r, t)$ en la superficie ($r = R_p$)

$$c_{ss}(t) = a(t) + b(t) + d(t). \quad (2.33)$$

Y el flujo de la concentración promediada en el volumen viene dado por

$$\bar{q}_s(t) = \int_{r=0}^{R_p} 3 \frac{r^2}{R_p^2} \left(\frac{d}{dr} c_s(r, t) \right) d\left(\frac{r}{R_p}\right), \quad (2.34)$$

donde se puede sustituir (2.28) para obtener

$$\bar{q}_s(t) = \frac{3}{2R_p} b(t) + \frac{2}{R_p} d(t). \quad (2.35)$$

Las constantes $a(t)$, $b(t)$ y $d(t)$ quedarían de la siguiente forma:

$$a(t) = \frac{39}{4} c_{ss}(t) - 3 \bar{q}_s(t) R_p - \frac{35}{4} \bar{c}_s(t). \quad (2.36)$$

$$b(t) = -35c_{ss}(t) + 10\bar{q}_s(t)R_p + 35\bar{c}_s(t). \quad (2.37)$$

$$d(t) = \frac{105}{4}c_{ss}(t) - 7\bar{q}_s(t)R_p - \frac{105}{4}\bar{c}_s(t). \quad (2.38)$$

Luego sustituyendo (2.36), (2.37) y (2.38) en la ecuación propuesta como solución, la concentración en parámetros (2.28) y resulta

$$\begin{aligned} c_s(r, t) &= \frac{39}{4}c_{ss}(t) - 3\bar{q}_s(t)R_p - \frac{35}{4}\bar{c}_s(t) + (-35c_{ss}(t) + 10\bar{q}_s(t)R_p + 35\bar{c}_s(t)) \left(\frac{r^2}{R_p^2} \right) \\ &\quad + \left(\frac{105}{4}c_{ss}(t) - 7\bar{q}_s(t)R_p - \frac{105}{4}\bar{c}_s(t) \right) \left(\frac{r^4}{R_p^4} \right). \end{aligned} \quad (2.39)$$

Si se aplica el promediado en volumen a la ecuación diferencial inicial (2.27) se obtiene

$$\int_{r=0}^{R_p} 3 \frac{r^2}{R_p^2} \left[\frac{\partial c_s(r, t)}{\partial t} - D_s \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s(r, t)}{\partial r} \right) \right] d \left(\frac{r}{R_p} \right) = 0. \quad (2.40)$$

Sustituyendo (2.39) en (2.40), la ecuación de la concentración promediada se convierte en

$$\frac{d}{dt} \bar{c}_s(t) = -3 \frac{j_n(t)}{R_p}, \quad (2.41)$$

donde la condición inicial para una celda nueva que se encuentra totalmente cargada sería $c_s(r, 0) = c_s^{0,\pm}(r)$.

Así, se puede hacer el mismo proceso pero con la ecuación del flujo promediado, y resulta

$$\int_{r=0}^{R_p} 3 \frac{r^2}{R_p^2} \frac{\left[\frac{\partial c_s(r, t)}{\partial t} - D_s \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s(r, t)}{\partial r} \right) \right]}{\partial r} d \left(\frac{r}{R_p} \right) = 0. \quad (2.42)$$

Sustituyendo (2.39) en (2.42), la ecuación del flujo de la concentración promediado se convierte en

$$\frac{d}{dt} \bar{q}_s(t) + 30 \frac{D_s}{R_p^2} \bar{q}_s(t) + \frac{45}{2} \frac{j_n(t)}{R_p^2} = 0, \quad (2.43)$$

donde la condición inicial para una celda nueva que se encuentra totalmente cargada sería $\bar{q}_s(0) = 0$.

La concentración de litio en la superficie de las partículas se obtiene sustituyendo (2.37) y (2.38) en (2.30) para dar

$$c_{ss}(t) = \bar{c}_s(t) + \frac{8R_p}{35}\bar{q}_s(t) - \frac{R_p}{D_s}j_n(t). \quad (2.44)$$

En resumen, se puede decir que el modelo Tres-Parámetros está formado por (2.41), (2.43) y (2.44) para resolver la concentración de litio en la superficie de las partículas que constituyen cada electrodo en el SPM presentado anteriormente. Como ya se ha mencionado, se convierte la ecuación en derivadas parciales (2.27) en una ecuación algebraica(2.44) y dos ecuaciones diferenciales ordinarias (2.41) y (2.43).

Capítulo 3

Implementación de los modelos

El desarrollo del presente proyecto ha consistido en la implementación de los modelos que se presentaron y explicaron en el Capítulo 2 mediante la herramienta de software MATLAB[®].

MATLAB ofrece un entorno de desarrollo integrado (IDE) con un lenguaje de programación propio y es una herramienta muy potente para realizar implementaciones de algoritmos y resoluciones de cálculos complejos. Además de esto, permite la representación de los datos y funciones tanto en 2D como en 3D.

En este capítulo se va explicar el desarrollo de los algoritmos y códigos implementados mediante este software para resolver los modelos y caracterizar una celda de Li-ion determinada. Sin embargo, no será hasta el Capítulo 4 cuando que se obtengan sus curvas I-V de carga y descarga, así como las respuestas transitoria a diferentes tasas de corriente ¹⁰. También se van a incluir representaciones del crecimiento y decrecimiento de la concentración de litio en los electrodos, así como el cambio en la concentración promedio a lo largo del tiempo. Se realizará una comparación del SPM y de la aproximación mediante el modelo de Tres-Parámetros.

3.1. Código de implementación del SPM

En esta sección se va a explicar el código para el SPM. Este código está basado en la resolución de la ecuación de la concentración (2.19) mediante la función de MATLAB “*pdepe*”.

Antes de ello se va a presentar en la Tabla III.I los parámetros y constantes necesarios para aplicar los modelos del Capítulo 2 a una celda de ion de litio de 6 Ah de capacidad.

¹⁰La tasa de corriente, ya sea de carga o de descarga, se mide en fracciones de C. Esta se define como la relación entre la corriente en amperios (A) y la capacidad nominal C_{nom} de la celda en amperios·hora (Ah). Por lo tanto, si la capacidad nominal de una celda es de 3 Ah, entonces una corriente de 1C, C/2 y 2C corresponde a las corrientes de magnitud 3 A, 1,5 A y 6 A, respectivamente. Esta magnitud relativa de la corriente gobierna varios efectos electroquímicos, y por lo tanto la tasa C permite una comparación rápida del comportamiento de la batería para las corrientes de entrada, independientemente del tamaño de la batería.

En los códigos utilizados, tanto para el SPM como para el modelo de Tres-Parámetros, se han incluido estos datos o se han tenido en cuenta de alguna forma. Gracias a ellos se puede analizar y caracterizar físicamente la celda de Li-ion que representan.

En los modelos desarrollados no se tienen en cuenta los parámetros referidos al separador, a pesar de haberse incluido en la tabla, porque en los modelos que se han estudiado se desprecian las dependencias con este.

Tabla III.I: Parámetros del modelo de la celda FreedomCAR [17].

Parámetro	Electrodo negativo	Separador	Electrodo positivo	Unidades
<i>Diseño (geometría y fracciones volumétricas)</i>				
Espesor, δ ó L	50	25,4	36,4	10^{-4} cm
Radio de la partícula, R_p	1	-	1	10^{-4} cm
Fracción volumétrica del material activo, ε_s	0,580	-	0,500	
<i>Concentración de Li^+ en fase sólida y electrolítica</i>				
Concentración máxima en fase sólida, $c_{s,max}$	16,1	-	23,9	10^{-3} mol cm $^{-3}$
Estequiometría al 0 % SOC, β_0^- , β_0^+	0,126	-	0,936	
Estequiometría al 100 % SOC, β_{100}^- , β_{100}^+	0,676	-	0,442	
Concentración promedio en el electrolito, c_e	1,2	1,2	1,2	10^{-3} mol cm $^{-3}$
<i>Propiedades cinéticas y de transporte</i>				
Densidad de corriente de intercambio, i_0	3,6	-	2,6	10^{-3} A cm $^{-2}$
Coeficiente de transferencia de carga, α_a , α_c	0,5, 0,5	-	0,5, 0,5	
Coeficiente de difusión de Li en fase sólida, D_s	2,0	-	3,7	10^{-12} cm 2 s $^{-1}$
Coeficiente de difusión de Li^+ en fase electrolítica, D_e	2,6	2,6	2,6	10^{-6} cm 2 s $^{-1}$
Resistencia de película de la capa SEI, R_{SEI}	0	-	0	Ω cm 2
Parámetro	Valor	Unidades		
Área de la placa del electrodo, A	10452	cm 2		
Resistencia de contacto del colector, $R_{colector}$	20	Ω cm 2		
Constante de Faraday, F	96478	C mol $^{-1}$		
Constante universal de los gases, R	8,314	J mol $^{-1}$		
Temperatura, T	298	K		
Constante de velocidad de reacción, r_{eff}	1	C mol $^{\alpha-2}$ cm $^{4-3\alpha}$ s $^{-1}$		

El código del SPM está formado por 5 archivos ‘.m’ de MATLAB. Se resumen en la siguiente lista:

- El código principal, llamado “SPM_model.m”
- El código del cálculo inicial de la concentración en el electrodo positivo, llamado “concentracion_p_inicial.m”
- El código del cálculo final de la concentración en el electrodo positivo, llamado “concentracion_p.m”
- El código del cálculo inicial de la concentración en el electrodo negativo, llamado “concentracion_n_inicial.m”
- El código del cálculo final de la concentración en el electrodo negativo, llamado “concentracion_n.m”

3.1.1. Código principal

En primer lugar, en el código principal se reúnen las llamadas al resto de funciones y es donde se resuelve el modelo. En las primeras líneas de código se introducen todas las constantes y todos los parámetros de la Tabla III.I para que después puedan ser utilizados para realizar los cálculos pertinentes.

```
1 % Li-ion battery model based on the SPM, that uses the "pdepe" function to
2 % integrate the equation of the lithium concentration in the solid particle.
3 clear all
4 close all
5 clf
```

Como se puede observar al comienzo de las líneas de código se hace un borrado de cualquier valor que se haya guardado en el *Command window* de MATLAB, se cierran y se limpian todas las figuras (líneas 3, 4 y 5).

```
7 %
8 % Simulation parameters
9 %
10 i_app = -6.019; % [A] Cell output current
11 r = linspace(0,1e-4,60); % [cm] Radius of the electrode
12 t = linspace(0,4500,800); % [s] Simulation time
```

En estas tres últimas líneas de código se indica el valor de entrada de corriente que se desee aplicar al modelo (línea 10), que puede ser corriente de descarga (si su valor es negativo) o corriente de carga (si su valor es positivo). También se establece el radio de la partícula y el tiempo de simulación. Los puntos con los que se generan los vectores linealmente espaciados en ambas variables marcan la precisión del modelo en las gráficas que representa y también influyen en el tiempo total de simulación.

En la línea 17 se pone una marca temporal que servirá para luego medir el tiempo total de la simulación.

```
14 %
15 % FreedomCar table's parameters
16 %
17 tic
18 % Design specifications (geometry and volume fractions)
19 delta_p = 36.4e-4; delta_n = 50e-4; % [cm] Thickness
20 L_p = 36.4e-4; L_n = 50e-4; % [cm] Thickness
21 R_p = 1e-4; % [cm] Particle radius
22 epsilon_sp = 0.5; epsilon_sn = 0.58; % Active material volume fraction
23 A = 10452; % [cm^2] Electrode plate area
24
25 % Solid and electrolyte phase Li-ion concentration (0% and 100% SOC)
26 global beta_n100 beta_n0 beta_p100 beta_p0 c_smaxp c_smaxn
27 c_smaxp = 23.9e-3; c_smaxn = 16.1e-3; % [mol*cm^-3] Maximum solid phase
     concentration
28 beta_n100 = 0.676; beta_n0 = 0.126; % Negative electrode stoichiometry
29 beta_p100 = 0.442; beta_p0 = 0.936; % Positive electrode stoichiometry
30 c_e = 1.2e-3; % [mol*cm^-3] Initial electrolyte phase concentration
```

```

32 % Kinetic and transport properties
33 i_0p = 2.6e-3; i_0n = 3.6e-3; % [A*cm^-2] Exchange current density
34 D_sp = 3.7e-12; D_sn = 2e-12; % [cm^2*s^-1] Solid phase Li diffusion
   coeficient
35 D_e = 2.6e-6; % [cm^2*s^-1] Electrolyte phase Li-ion diffusion coeficient
36
37 R_collector = 1.9e-3; % [Ohms*cm^2] Current collector contact resistant
38 R_SEI = 0; % [Ohm*cm^2] Solid-electrolyte interphase layer film resistance
39
40 % Constants
41 F = 96478; % [C*mol^-1] Faraday's constant
42 R = 8.314; % [J*mol^-1*K^-1] Universal gas constant
43 T = 298; % [K] Temperature
44 r_eff = 1; % [C*mol^-1.5*cm^2.5*s^-1] Reaction rate constant

```

Con estas líneas se terminan de introducir todos los datos necesarios en el modelo. Las variables globales son las que serán llamadas por otras funciones posteriormente.

```

46 %
47 % Model equations
48 %
49
50 % Equation of the specific area
51 a_p = 3*epsilon_sp/R_p;
52 a_n = 3*epsilon_sn/R_p;
53
54 % Molar flux equation
55 global I
56 I = i_app/A; % [A*cm^-2] Current per area unit
57 j_np = -(I)./(F*a_p*L_p);
58 j_nn = (I)./(F*a_n*L_n);

```

Aquí se han introducido las dos primeras ecuaciones del SPM. Como se puede apreciar en ambas y como más adelante se observará, todas las ecuaciones se han de aplicar para ambos electrodos y se deberán de ir calculando los mismos parámetros y las mismas variables para ambos electrodos por separado.

La primera ecuación es la que calcula el área específica, la cuál no depende de variaciones en la entrada de corriente, por lo que se puede calcular al principio sin ningún problema. En la segunda ecuación se calcula el flujo molar según la intensidad de entrada (2.18), en la que como se puede observar se cambia el signo para cada electrodo.

```

60 % Li-ion concentration in the solid particles
61 % Initial execution. Find the cut time
62 global t_corte
63 c_sp_prom = concentration_p_inicial(r,t);
64 I = i_app/A;
65 c_sn_prom = concentration_n_inicial(r,t);
66 I = i_app/A;
67
68 tmin_n = find(c_sn_prom == min(c_sn_prom));
69 tmin_p = find(c_sp_prom == max(c_sp_prom));
70 t_corte = t(min(tmin_n,tmin_p));

```

Posteriormente se hace un primer cálculo de la concentración en cada electrodo, donde se resuelve (2.19). La tarea de estas funciones se explicará con más detalle más adelante, pero en ellas se realiza, básicamente, una resolución de la ecuación incluyendo un método de corte de la corriente de carga o descarga para no dañar la celda y apreciar las representaciones de forma correcta. Este método solo trata las condiciones que la concentración de una celda real debe cumplir para que esta no se vea perjudicada.

De esta resolución inicial se obtiene el tiempo de corte (líneas 68-70) en el que la concentración ha superado los límites de carga o descarga de la batería, 100 % ó 0 % del SOC respectivamente. Este valor será el que marque el corte en la segunda ejecución.

```
72 % Second execution
73     c_sp = concentration_p(r,t);
74     I = i_app/A;
75     c_sn = concentration_n(r,t);
76     I = i_app/A;
```

La corriente se vuelve a calcular después de cada llamada a las funciones porque si se han alcanzado los límites y la corriente se ha cortado (es decir, se le ha dado un valor de 0 A a la variable “*I*”) para la siguiente función la corriente no tiene el valor inicial que se le asignó.

```
78 % Surface concentration of Li-ion in the solid particle
79     c_ssp = c_sp(:,end);
80     c_ssn = c_sn(:,end);
81
82 % Stoichiometry for the potential
83     beta_p = c_ssp./c_smaxp;
84     beta_n = c_ssn./c_smaxn;
85
86 % Open circuit potential
87     U_p = 85.681.*beta_p.^6 - 357.7.*beta_p.^5 + 613.89.*beta_p.^4 - 555.65.*beta_p.^3 + 281.06.*beta_p.^2 - 76.648.*beta_p - 0.30987.*exp(5.657.*beta_p.^115) + 13.1983;
88     U_n = 8.00229 + 5.0647.*beta_n - 12.578.*beta_n.^{(1/2)} - 8.6322e-4.*beta_n.^{(-1)} + 2.1765e-5.*beta_n.^{(3/2)} - 0.46016.*exp(15.*{(0.06 - beta_n)}) - 0.55364.*exp(-2.4326.*{(beta_n - 0.92)} );
89
90 % Potential equations
91     theta_s0p = (2.*R.*T./F).*asinh(-I./(2.*a_p.*L_p.*r_eff.*sqrt(c_e.*c_ssp.*{(c_smaxp - c_ssp)}))) + U_p - (R_SEI.*I)./(a_p.*L_p);
92     theta_s0n = (2.*R.*T./F).*asinh(I./(2.*a_n.*L_n.*r_eff.*sqrt(c_e.*c_ssn.*{(c_smaxn - c_ssn)}))) + U_n + (R_SEI.*I)./(a_n.*L_n);
93
94 % Output voltage
95     V = theta_s0p - theta_s0n;
```

La solución que se obtiene de estas funciones (concretamente la función “*pdepe*” de MATLAB) es una solución matricial; de tamaño $n \times m$, donde n es la longitud del vector de tiempo y m es la longitud del vector del radio. Por ello, para obtener $c_{ss}^\pm(t)$ basta con coger la parte del vector que pertenece a la superficie (líneas 79 y 80).

El resto de líneas del código (línea 82 - línea 95) implementan el resto de ecuaciones

algebraicas del SPM (ver Capítulo 2).

```

107 % Calculate C-rate
108 Q_p = A*F*L_p*epsilon_sp*c_smaxp*(beta_p100-beta_p0)/3600;
109 Q_n = A*F*L_n*epsilon_sn*c_smaxn*(beta_n100-beta_n0)/3600;
110
111 Q_batt = abs(min(Q_p,Q_n)); % [Ah] Battery capacity
112 C_rate = abs(i_app)/Q_batt %C-rate
113
114 tSim = toc % [s] Time the program takes to end

```

Finalmente se hace una cálculo de la tasa C a la que se ha efectuado la carga o la descarga de la batería. Para comprobar el tiempo de simulación que ha empleado el modelo, se ejecuta la función “*toc*” de MATLAB que devuelve la diferencia de tiempo desde que se hizo “*tic*” ¹¹.

3.1.2. Función inicial del cálculo de la concentración

En este código se desarrolla la función que es la llamada desde el código principal en las líneas 63 y 65. Esta función resuelve en una primera instancia la función de la concentración de litio en la fase sólida de electrodo mediante la función de MATLAB “*pdepe*”.

Esta función resuelve ecuaciones del tipo

$$c \left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) \frac{\partial u}{\partial t} = x^{-m} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^m \cdot f \left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) \right) + s \left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right),$$

por lo que (2.19) entra dentro del tipo de ecuaciones, siendo $u = c_s(r, t)$, $c = 1/D_s$, $f = DuDx$ ¹², $s = 0$ y $m = 2$. También es importante señalar que para usar esta función, “*x*” representa el radio de la partícula (línea 5), el cual es “*r*” en (2.19).

Este código se realiza de forma inicial porque se debe calcular el vector promedio de la concentración para establecer los límites seguros de la batería, que vienen fijados por los coeficientes estequíméticos. Por tanto, se resuelve esta ecuación para obtener el vector completo de la concentración y después se integra siguiendo un promedio en el volumen.

```

1 function [c_sp_prom] = concentration_p_inicial(r, t)
2 global c_smaxp beta_p100 beta_p0
3
4 m = 2;
5 x = r; %Copy the input radius
6
7 sol = pdepe(m, @pdefun, @icfun, @bcfun, x, t);
8 u = sol(:,:,1); %Extract the first solution component as u
9
10 % Calculation of c_s average
11 for i = 1:length(t)
12     Int = 0;

```

¹¹Para hacerse una idea del tiempo computacional que emplea este modelo, para los datos indicado en la parte superior de este, se obtiene un tiempo de simulación de 3,9125 segundos.

¹²Poner en MATLAB “*DuDx*” es idéntico a tratar el diferencial de *u* respecto de *x*, $(\frac{\partial u}{\partial x})$.

```

13   for j = 1:1:(length(r)-1)
14     Int = Int + (1/2)*(r(j)^2*u(i,j) + r(j+1)^2*u(i,j+1))*(r(j+1)-r(j));
15   end
16   c_sp_prom(i) = Int.*((3/r(end))^3);
17   if (c_sp_prom(i) < c_smaxp*beta_p100) || (c_sp_prom(i) > c_smaxp*beta_p0)
18     c_sp_prom(i) = 0;
19   end
20 end

```

Como se puede observar en las líneas 11-20 se realiza un promedio sobre el vector “ u ” (solución resultante de la función “*pdepe*”, línea 8). La salida de la función completa (línea 1) es el valor promedio que se calcula en este bucle, el cual no es más que la solución de (2.31) aplicando un método de aproximación. Este valor será el que después se analiza en la función principal para obtener el tiempo de corte (variable “*t_corte*”) que servirá para establecer el momento en el que la segunda ejecución de la función “*pdepe*” ha de cortar para no dañar la batería.

También en la línea 7 se puede observar que se realizan una serie de llamadas a otras subfunciones para establecer el resto de parámetros y condiciones que definen la función que se desea resolver.

```

33 %-
34 function [c,f,s] = pdefun(x,t,u,DuDx)
35 D_s = 3.7e-12;
36
37 c = 1/D_s;
38 f = DuDx;
39 s = 0;
40 end
41 %
42 function u0 = icfun(x)
43 global beta_p100 c_smaxp
44
45 u0 = beta_p100*c_smaxp; % Initial concentration (t=0)
46 end
47 %
48 function [pl,ql,pr,qr] = bcfun(xl,ul,xr,ur,t)
49 global I c_smaxp
50 F = 96478;
51 a = 3*0.5/1e-4;
52 L = 36.4e-4;
53 D_s = 3.7e-12;
54
55 if (ur/c_smaxp > 1) || (ur/c_smaxp < 0) || (ul/c_smaxp > 1) || (ul/c_smaxp <
      0)
56   I = 0;
57 end
58
59 pl = 0;
60 ql = 1;
61 pr = (I)./(F*a*L);
62 qr = D_s;
63 end

```

Esta concentración inicial se establece para el electrodo positivo en una descarga desde la celda de litio completamente cargada (línea 45). Como se ha mencionado anteriormente, no se corta la corriente en este cálculo de la concentración (líneas 55-57), en ellas lo que se hace es proteger la celda ante posibles variaciones bruscas de la corriente para altas tasas de carga o descarga. Por ello, se limitan los valores instantáneos de concentración en el centro de la esfera por la que se modela el electrodo (“ ul ”) y en el radio de la misma (“ ur ”) para que estos no tomen valores que por definición de concentración no les corresponden. El análisis de el corte de la corriente se realiza según la concentración promedio (líneas 17-19).

Para el electrodo negativo la creación del código se realiza de forma análoga, teniendo en cuenta que las condiciones iniciales y las condiciones de corte de la corriente dependen de los parámetros estequiométricos y de concentración máxima correspondientes en la Tabla III.I para este otro electrodo.

3.1.3. Función final del cálculo de la concentración

Si se observa el código presente en esta segunda ejecución, la diferencia se aprecia con respecto al código de la sección 3.1.2 en que ya no hay ningún cálculo de la concentración promedio como se realizaba anteriormente porque lo que se pretendía con ello es que los límites a los que la batería puede llegar de concentración en cada electrodo dependan del promedio en todo el volumen de la partícula [4].

```

1 function [ c_sp ] = concentration_p( r , t )
2
3 m = 2;
4 x=r ;
5
6 sol = pdepe(m,@pdefun ,@icfun ,@bcfun ,x ,t );
7 u = sol (:,:,1); % Extract the first solution component as u
8
9 c_sp = u;
```

Esta primera parte del código se mantiene de la misma forma. Sin embargo, es en la subfunción “ $@bcfun$ ”, la correspondiente a la condición de contorno, donde se realiza el cambio. Pues, como se puede observar en las líneas 47-49, cuando el tiempo se hace mayor que la variable “ t_corte ” se corta la corriente que llega o sale de cualquiera de los electrodos.

```

27 %
28 function [ c , f , s ] = pdefun( x , t , u , DuDx )
29 D_s = 3.7e-12;
30
31 c = 1/D_s ;
32 f = DuDx;
33 s = 0;
34 %
35 function u0 = icfun( x )
36 global beta_p100 c_smmaxp
37
38 u0 = beta_p100*c_smmaxp; % Initial concentration ( t=0 )
```

```

39 %
40 function [ pl , ql , pr , qr ] = bcfun( xl , ul , xr , ur , t )
41 global I t_corte
42 F = 96478;
43 a = 3*0.5/1e-4;
44 L = 36.4e-4;
45 D_s = 3.7e-12;
46
47 pr = 0;
48 if ( t < t_corte )
49     pr = ( I )./(F*a*L);
50 end
51
52 pl = 0;
53 ql = 1;
54 qr = D_s ;

```

Este código es para el electrodo positivo; para el electrodo negativo se realizaría, también, de forma análoga.

Por lo tanto, ejecutando el código principal se llamaría a cada una de estas 2 funciones, más las otras 2 del electrodo negativo, formando un total de 5 archivos como antes se ha comentado. En el Capítulo 4 se mostrarán los resultados obtenido por este código y se harán modificaciones sobre el mismo para obtener otra serie de representaciones y resultados.

3.2. Código de implementación del modelo de Tres-Parámetros

En esta sección se va a explicar el código implementado para resolver el modelo de Tres-Parámetros que se explicó en el Capítulo 2. Este código resolvía la ecuación de la concentración de litio en el electrodo asumiendo que esta es una función polinómica (2.28) y, además, mediante un promediado en el volumen.

```

1 % Li-ion battery model based on the Three parameters model. Which is
2 % solved from the SPM with a volume average.
3 clear all
4 close all
5 clf
6
7 %
8 %
9 % Simulation parameters
10 %
11 i_app = 6.019;           % [A] Cell output current
12 t = linspace(0,4500,800); % [s] Simulation time
14 %
15 % FreedomCar table's parameters
16 %

```

```

17 tic
18 % Design specifications (geometry and volume fractions)
19 delta_p = 36.4e-4; delta_n = 50e-4; % [cm] Thickness
20 L_p = 36.4e-4; L_n = 50e-4; % [cm] Thickness
21 R_p = 1e-4; % [cm] Particle radius
22 epsilon_sp = 0.5; epsilon_sn = 0.58; % Active material volume fraction
23 A = 10452; % [cm^2] Electrode plate area
24 I = i_app/A; % [A*cm^-2] Current per area unit
25
26 % Solid and electrolyte phase Li-ion concentration (0% and 100% SOC)
27 c_smaxp = 23.9e-3; c_smaxn = 16.1e-3; % [mol*cm^-3] Maximum solid phase
28 concentration
28 beta_n100 = 0.676; beta_n0 = 0.126; % Negative electrode stoichiometry
29 beta_p100 = 0.442; beta_p0 = 0.936; % Positive electrode stoichiometry
30 c_e = 1.2e-3; % [mol*cm^-3] Initial electrolyte phase concentration
31
32 % Kinetic and transport properties
33 i_0p = 2.6e-3; i_0n = 3.6e-3; % [A*cm^-2] Exchange current density
34 D_sp = 3.7e-12; D_sn = 2e-12; % [cm^2*s^-1] Solid phase Li diffusion
35 coefficient
35 D_e = 2.6e-6; % [cm^2*s^-1] Electrolyte phase Li-ion diffusion coefficient
36
37 R_collector = 1.9e-3; % [Ohms*cm^2] Current collector contact resistant
38 R_SEI = 0; % [Ohm*cm^2] Solid-electrolyte interphase layer film resistance
39
40 % Constants
41 F = 96478; % [C*mol^-1] Faraday's constant
42 R = 8.314; % [J*mol^-1*K^-1] Universal gas constant
43 T = 298; % [K] Temperature
44 r_eff = 1; % [C*mol^-1.5*cm^2.5*s^-1] Reaction rate constant

```

Hasta aquí, línea 44 del código, tan solo se han introducido todas los parámetros y las constantes que se necesitan para resolver el modelo.

En este modelo se calculan las ecuaciones en el interior de un bucle con la longitud del vector tiempo (línea 53) y así se va comprobando paso a paso el valor de los coeficientes estequiométricos (líneas 70-78) para cortar la corriente si se alcanza algún límite de la celda.

```

45 %
46 % Model equations
47 %
48
49 % Equation of the specific area
50     a_p = 3*epsilon_sp/R_p;
51     a_n = 3*epsilon_sn/R_p;
52
53 for i = 1:length(t)
54 % Molar flux equation
55     j_np = -(I)/(F*a_p*L_p);
56     j_nn = (I)/(F*a_n*L_n);
57
58 % Volume-average solid phase concentration
59     c_sp(i) = -(3*j_np.*t(i))./(R_p) + beta_p100*c_smaxp; % Battery charged
60     c_sn(i) = -(3*j_nn.*t(i))./(R_p) + beta_n100*c_smaxn; % at t=0

```

Las ecuaciones de las líneas 59 y 60 constituyen la solución de (2.41) para una corriente constante.

Partiendo de la suposición de que se van a tomar tasas de carga y descarga constantes, la ecuación (2.41) se resuelve integrando de la siguiente forma

$$\bar{c}_s(t) = \frac{-3}{R_p} \int_0^t j_n(\tau) d\tau + \bar{c}_s(0),$$

por tanto

$$\bar{c}_s(t) = \frac{-3j_n}{R_p} \cdot t + \bar{c}_s(0). \quad (3.1)$$

Donde $\bar{c}_s^\pm(0) = \beta^\pm \cdot c_{s,max}^\pm$, y el flujo molar también es constante (2.18).

```
62 % Volume-averaged concentration flux
63 q_sp = j_np * (-45/(2*R_p^2))/(30*D_sp/R_p^2); % Integral's solution
64 q_sn = j_nn * (-45/(2*R_p^2))/(30*D_sn/R_p^2);
```

Estas ecuaciones resultan de resolver (2.43) para una corriente constante. Podemos ajustar la ecuación de la siguiente forma

$$\bar{q}'_s(t) + \alpha \cdot \bar{q}_s(t) = \beta \cdot j_n(t) \rightarrow \begin{cases} \alpha = \frac{30D_s}{R_p^2} \\ \beta = \frac{-45}{2R_p^2} \end{cases},$$

con la intención de facilitar el trabajo con ella. De esta forma se observa que la ecuación tiene la estructura general de una ecuación diferencial lineal, que es del tipo

$$x' + P(t)x = Q(t),$$

y que, de forma general, tiene por solución directa la suma de la solución homogénea más la solución particular,

$$x(t) = e^{-\int P(t)dt} \left(A + \int Q(t)e^{\int P(t)dt} dt \right).$$

Para resolverla paso a paso, se calcula en primer lugar el valor de la solución particular. Para ello, se indica que el valor de las funciones que acompañan en la ecuación lineal son $P(t) = \alpha$ y $Q(t) = \beta \cdot j_n(t)$. Lo más sencillo es obtener el valor de

$$I = e^{\int P(t)dt} = e^{\alpha \int dt} = e^{\alpha t},$$

multiplicar ambos miembros por este valor e integrar en función del tiempo en ambos términos,

$$\int (\bar{q}'_s(t) \cdot e^{\alpha t} + \alpha \bar{q}_s(t) \cdot e^{\alpha t}) dt = \int (\beta \cdot j_n(t) \cdot e^{\alpha t}) dt.$$

La integral del lado izquierdo del igual es el resultado de la derivada de un producto, luego la solución de la integral es directa. Además, β no depende de t , por lo tanto

$$\vec{q}'_s(t) \cdot e^{\alpha t} = \beta \int j_n(t) \cdot e^{\alpha t} dt.$$

Si despejamos el flujo de concentración,

$$\bar{q}_s(t) = \beta e^{-\alpha t} \int_0^t j_n(\tau) \cdot e^{\alpha \tau} d\tau. \quad (3.2)$$

A esto hay que sumarle el valor de la solución particular que se obtiene de

$$\bar{q}'_s(t) = -\alpha \bar{q}_s(t),$$

y resulta

$$\bar{q}_s(t) = A e^{-\alpha t}. \quad (3.3)$$

Pero como $A = \bar{q}_s(0) = 0$ cuando se encuentra inicialmente cargada [16], no se incluye su valor en la solución final, que tiene la siguiente expresión ¹³

$$\bar{q}_s = j_n \left(\frac{\beta}{\alpha} \right). \quad (3.4)$$

Solo basta con sustituir los valores de las constantes α y β que se tomaron para facilitar los cálculos, como se hace en las líneas 63 y 64.

```
66 % Surface concentration of lithium in the particles
67     c_ssp(i) = c_sp(i) + (8*R_p*q_sp)/(35) - (R_p.*j_np)./(35*D_sp);
68     c_ssn(i) = c_sn(i) + (8*R_p*q_sn)/(35) - (R_p.*j_nn)./(35*D_sn);
```

En las líneas anteriores se calcula (2.44), la cual se resolvió en el Capítulo 2. Por último, se hace una comprobación del coeficiente estequiométrico para comprobar que la batería se encuentra dentro de los rangos máximos de concentración (líneas 71-78). Lo que sigue se calcula de la misma forma que para el SPM.

```
70 % Stoichiometry for the potential
71     beta_p(i) = c_ssp(i)/c_smaxp;
72     if (beta_p(i) > beta_p0) || (beta_p(i) < beta_p100)
73         I = 0;
74     end
75     beta_n(i) = c_ssn(i)/c_smaxn;
76     if (beta_n(i) > beta_n100) || (beta_n(i) < beta_n0)
77         I = 0;
78     end
```

¹³A pesar de mencionarse a lo largo del desarrollo, la corriente se toma como una constante y por lo tanto el flujo molar también es constante (2.18).

```

80 % Open circuit potential
81 U_p(i) = 85.681.*beta_p(i).^6 - 357.7.*beta_p(i).^5 + 613.89.*beta_p(i)
82 .^4 - 555.65.*beta_p(i).^3 + 281.06.*beta_p(i).^2 - 76.648.*beta_p(i)
83 - 0.30987.*exp(5.657.*beta_p(i).^115) + 13.1983;
84 U_n(i) = 8.00229 + 5.0647.*beta_n(i) - 12.578.*beta_n(i).^(1/2) - 8.6322e-4.*beta_n(i).^(-1) + 2.1765e-5.*beta_n(i).^(3/2) - 0.46016.*exp(15.*((0.06 - beta_n(i))) - 0.55364.*exp(-2.4326.*((beta_n(i) - 0.92)));
85 % Potential equations
86 theta_s0p(i) = (2.*R.*T./F).*asinh(-I./(2.*a_p.*L_p.*r_eff.*sqrt(c_e.*c_ssp(i).*(c_smaxp - c_ssp(i))))) + U_p(i) - (R_SEI.*I)./(a_p.*L_p);
87 theta_s0n(i) = (2.*R.*T./F).*asinh(I./(2.*a_n.*L_n.*r_eff.*sqrt(c_e.*c_ssn(i).*(c_smaxn - c_ssn(i))))) + U_n(i) + (R_SEI.*I)./(a_n.*L_n);
88 % Output voltage
89 V(i) = theta_s0p(i) - theta_s0n(i);
90 end

```

Las siguientes líneas figuran debajo de todas las representaciones, estas se utilizan para obtener la tasa C. También se cierra el comando “*toc*”¹⁴, al igual que en el SPM.

```

122 %
123 % Calculate C-rate
124 Q_p = A*F*L_p*epsilon_sp*c_smaxp*(beta_p100 - beta_p0)/3600;
125 Q_n = A*F*L_n*epsilon_sn*c_smaxn*(beta_n100 - beta_n0)/3600;
126 Q_batt = min(Q_p, Q_n); % [Ah] Battery capacity
127 C_rate = abs(i_app/Q_batt) %C-rate
128
129 tSim = toc % [s] Time the program takes to end

```

En este código, como se ha podido observar, se realizan los cálculos para ambos electrodos al mismo tiempo. En el siguiente capítulo se tratarán los resultados obtenidos.

¹⁴Para hacerse una idea del tiempo computacional que emplea este modelo, para los datos indicados en la parte superior de este, se obtiene un tiempo de simulación de 1,5137 segundos.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se van a analizar los resultados obtenidos por los dos modelos que se han realizado en el capítulo anterior. Anteriormente se han descrito sus fundamentos teóricos en el Capítulo 2 y por tanto ahora se van a explicar y obtener información de los resultados que muestran. Para empezar, se va a comprobar qué ocurre para una descarga completa, donde se simularán los modelos estudiados. Además se incluirán resultados para una carga y comparaciones entre ambos modelos. Por último, se procederá a estudiar parámetros que tienen relación con la degradación de una batería de Li-ion.

Los datos utilizados para las celdas electroquímicas simuladas figuran en la Tabla III.I y cualquier cambio o aportación propia se mencionará de forma detallada en el código explicado.

4.1. Simulación de descarga completa

Partiendo de una celda electroquímica que posea los datos expuestos en los códigos, se puede proceder a una simulación de la descarga completa de esta celda. Esto significa que inicialmente se posee la celda a un 100 % del SOC¹⁵ y se pretende llevarla hasta un 0 % del SOC utilizando ambos modelos. Cuando se alcanza el 0 % del SOC se cortará la corriente para evitar sobredescargas en la celda y se observará la respuesta de ambos modelos.

En primer lugar, se van a analizar las gráficas de diferentes variables interesantes que se pueden obtener del SPM realizado. Es necesario recordar que el SPM establece básicamente que cada electrodo se puede modelar por una única partícula esférica y que, además, la función de MATLAB “*pdepe*” permite obtener una matriz cuyos tamaños son los de los vectores tiempo y radio.

¹⁵Esto es importante tenerlo en cuenta en las condiciones iniciales de la solución de la ecuación diferencial de la concentración de litio para el SPM y en las condiciones iniciales que se suman en las líneas 59 y 60 del modelo de Tres-Parámetros, ya que para una carga en la que inicialmente se tiene la batería descargada estas condiciones cambian.

```

7 %-
8 % Simulation parameters
9 %-
10 i_app = -6.019;           % [A] Cell output current
11 r = linspace(0,1e-4,60);  % [cm] Radius of the electrode
12 t = linspace(0,4500,800); % [s] Simulation time

```

Por ello, cuando se representa la concentración de litio en la partícula se puedan visualizar los incrementos y decrementos que sufren a lo largo del tiempo y radio las concentraciones de ambos electrodos. Sin embargo, como en el vector de tiempo se han puesto muchos puntos (línea 12) para obtener más precisión en la curva de la tensión de salida de la celda, se reduce este vector con el fin de poder observar el cambio con claridad en la superficie de la matriz.

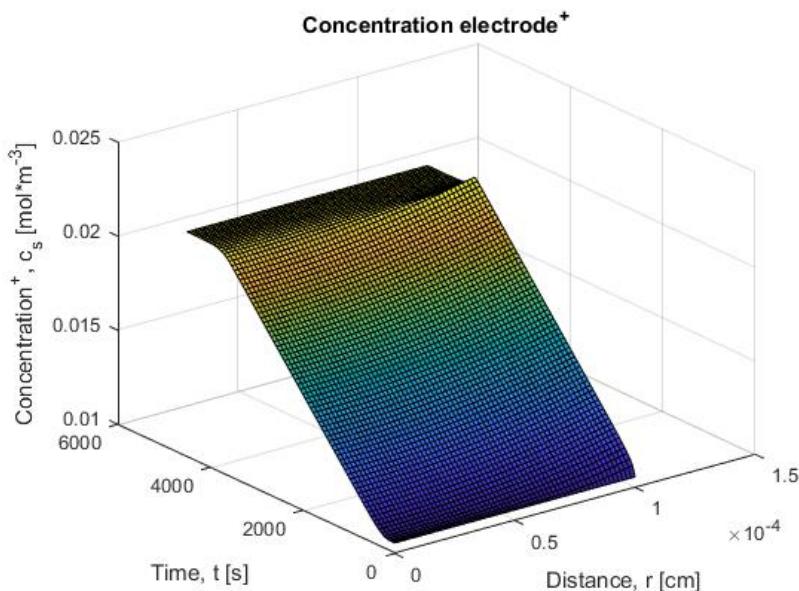


Fig. 4.1: Concentración en el electrodo positivo de la celda, SPM.

La concentración en el electrodo positivo de una celda de Li-ion aumenta a medida que esta se descarga¹⁶. Esto se debe a que durante este proceso, en el electrodo positivo se produce una reacción de reducción y este absorbe los electrones que se han liberado en el proceso de oxidación, el cuál se ha producido en el electrodo negativo. Estos electrones circulan por el circuito exterior a la celda y se juntan con los iones de Li^+ que llegan a la misma por el interior de la celda, dando lugar a un incremento de la concentración.

Por el mismo motivo en el electrodo negativo (Fig. 4.2) se produce una disminución de la concentración con el tiempo.

También se puede observar en las Fig. 4.1 y 4.2 cómo se deforma poco a poco el vector del radio, de forma que por la parte más próxima al exterior de la esfera ($r = R_p$) la concentración alcanza su valor máximo y mínimo, según se trate del electrodo positivo o

¹⁶Nótese el signo de la corriente para una descarga en el SPM puesto que para el modelo de Tres-Parámetros el signo es opuesto.

negativo respectivamente. Tras ese pico máximo (o mínimo) en el que la celda alcanza su descarga completa, la concentración se equilibra en toda la esfera ya que la corriente se hace 0 y se reorganizan los iones de litio.

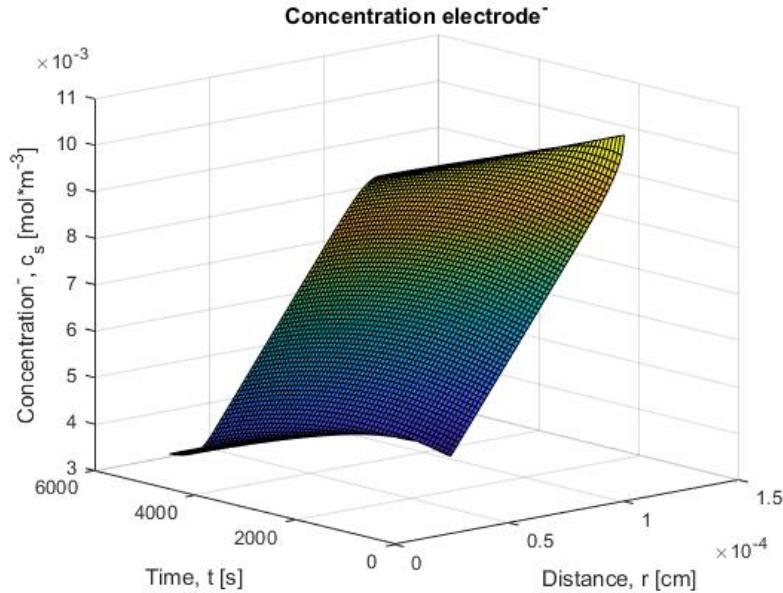


Fig. 4.2: Concentración en el electrodo negativo de la celda, SPM.

En la Fig. 4.3 se puede apreciar con claridad el hecho que se ha mencionado previamente de que el perfil de concentración es más abrupto en la parte externa de la esfera. Esta imagen muestra el perfil para el electrodo positivo, en la Fig. 4.4 se indica, sin embargo, la evolución del perfil en el electrodo negativo. Las representaciones pertenecen a una descarga de 1C y a pesar de que se observa un máximo (mínimo en el caso del electrodo negativo) de concentración en el radio, a medida que se aumenta la tasa de descarga también lo hace este extremo.

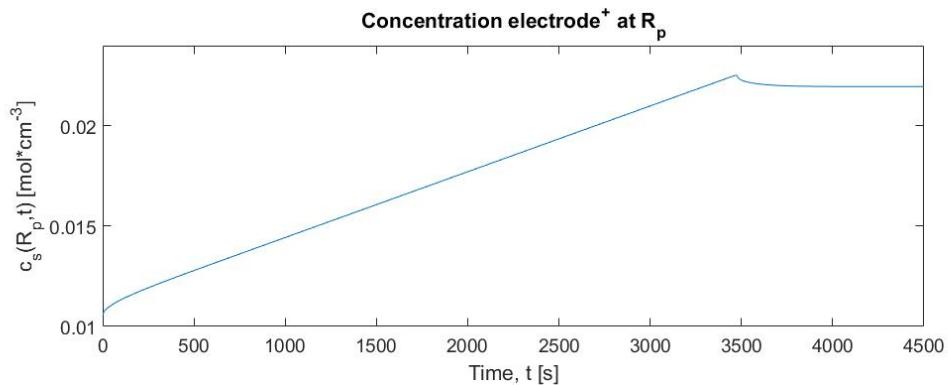


Fig. 4.3: Concentración en la superficie del electrodo positivo, SPM.

Este pico producido en los perfiles de concentración se justifica, como se explicó en el capítulo anterior, suponiendo que la celda electroquímica debe cortarse cuando el promedio

de la concentración en el radio de la partícula alcanza el máximo (Fig. 4.5).

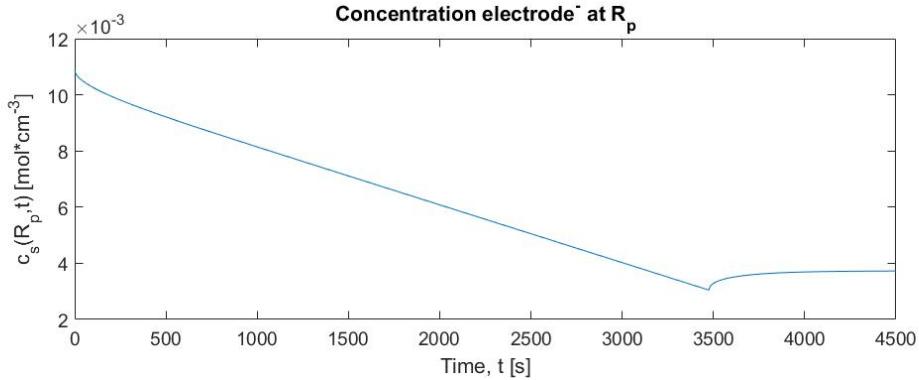


Fig. 4.4: Concentración en la superficie del electrodo negativo, SPM.

En la Fig. 4.5 se han representado las concentraciones promediadas en el volumen (trazo azul) para cada una de las gráficas, los máximos y mínimos entre los que se debe mantener esta concentración promedio para que el coeficiente estequiométrico de la concentración de litio no abandone sus rangos de variación y, además, se han añadido las concentraciones en el radio de la partícula y en el centro (trazos verde y negro, respectivamente).

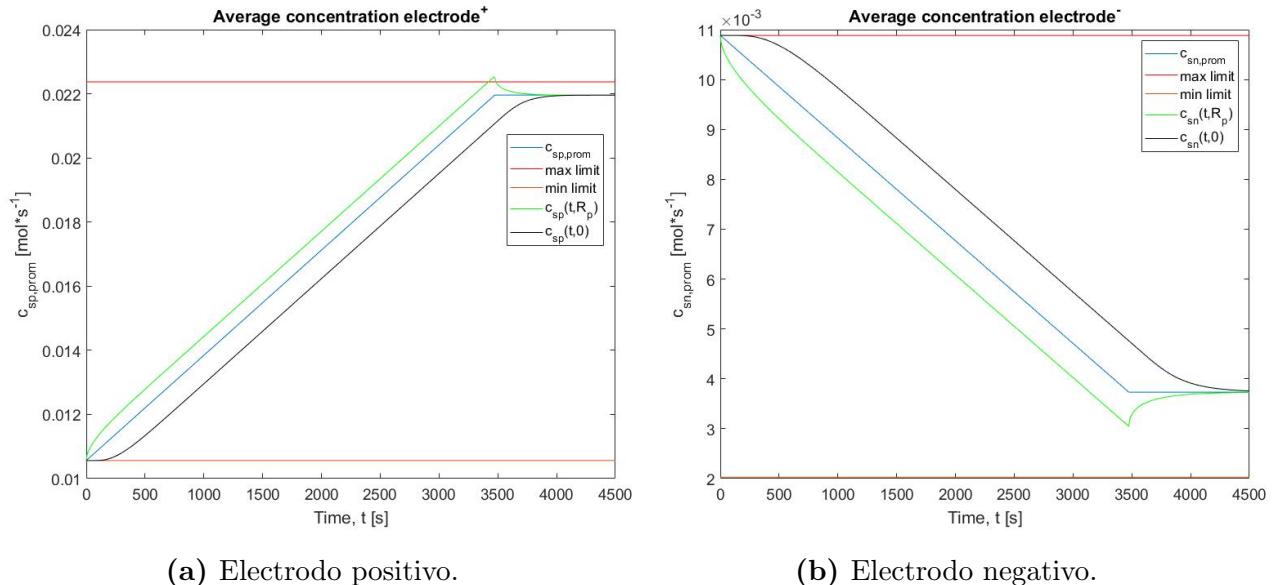


Fig. 4.5: Concentración promedio en ambos electrodos de la celda, SPM.

Un detalle importante de estas gráficas reside en que tras cortarse la corriente de descarga los perfiles de la concentración en el radio y en el centro tienden hacia el mismo valor, por definición, se reorganizan los iones de litio en la partícula de electrodo:

$$c_s(t_1, 0) = c_s(t_1, R_p) \Leftrightarrow \bar{c}_s(t_{\text{corte}}) = \bar{c}_s(t_{\text{end}}).$$

Donde t_1 es el valor en el que se igualan por primera vez los perfiles de concentración y, para esta tasa de descarga, se produce con una variación respecto de t_{corte} de 12 minutos y 58 segundos.

De todo esto se puede concluir que la tensión de salida de la celda de litio para esta simulación realizada tiene la forma de la Fig. 4.6. En esta descarga se puede observar que el rango de variación de la diferencia de potencial de esta celda posee valores típicos de tensión. Es más, tras hacerse 0 la corriente, la curva de la tensión responde de forma transitoria a la reorganización de la concentración de litio en ambas esferas de los electrodos. De esta respuesta transitoria se obtienen los parámetros de otro tipo de modelos no electroquímicos para las baterías, por lo que resulta interesante su obtención.

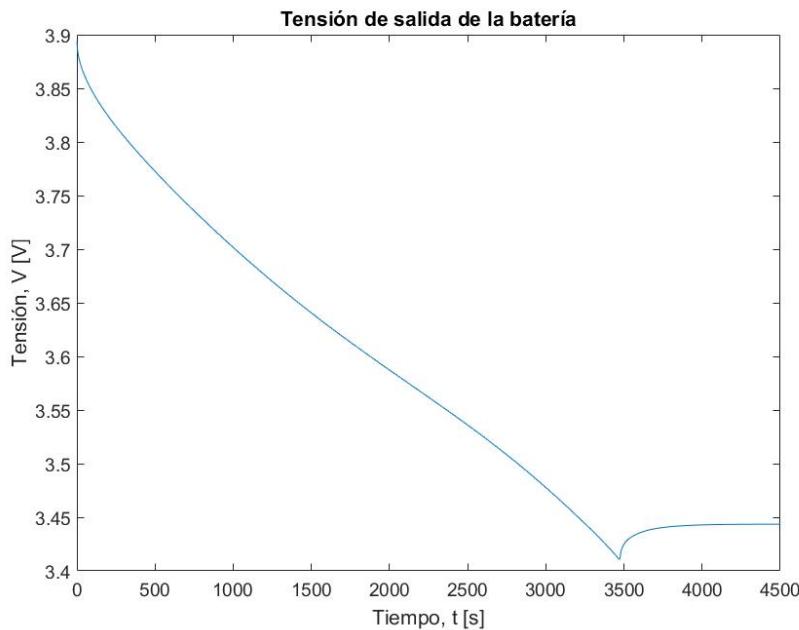


Fig. 4.6: Tensión de la celda electroquímica, SPM.

Llegados a este punto, es necesario explicar qué ocurre en el modelo de Tres-Parámetros para las mismas condiciones. Recordar que en este modelo ya no hay dependencia con el radio de la partícula de cada electrodo, es decir, cada electrodo es modelado como si fuese un punto en el espacio cuya concentración solo cambia con el tiempo. En resumen, solo se tiene una concentración promedio cuya forma respecto al tiempo (Fig. 4.7) es muy similar a la obtenida en la Fig. 4.5.

Se puede observar en la Fig. 4.7 que la concentración en el electrodo positivo crece y en el negativo decrece, como debe ocurrir en una descarga. Además, la concentración se mantiene constante en el valor inicial al cortarse la corriente, tras alcanzar el pico del mínimo de tensión. Aquí, las concentraciones no permanecen constantes al valor que mantienen ya que el corte que se realiza afecta a la corriente, la cual se hace 0.

Con la gráfica de la tensión de salida de la celda para este modelo (Fig. 4.8) sucede lo mismo que para la concentración; esta sufre un corte repentino, pero en este caso no existe

transitorio de estabilización tras el corte de la corriente, como sucedía en el SPM. Por ello, la tensión vuelve drásticamente al valor que posee para una descarga a una corriente de 0 A.

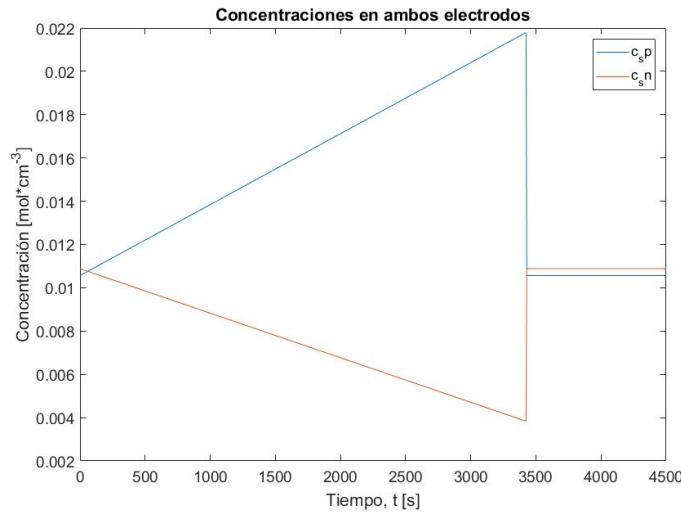


Fig. 4.7: Concentración en ambos electrodos de la celda, modelo Tres-Parámetros.

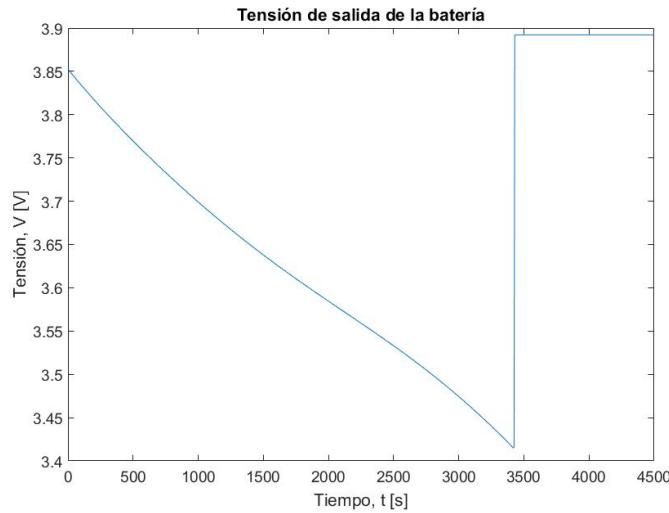
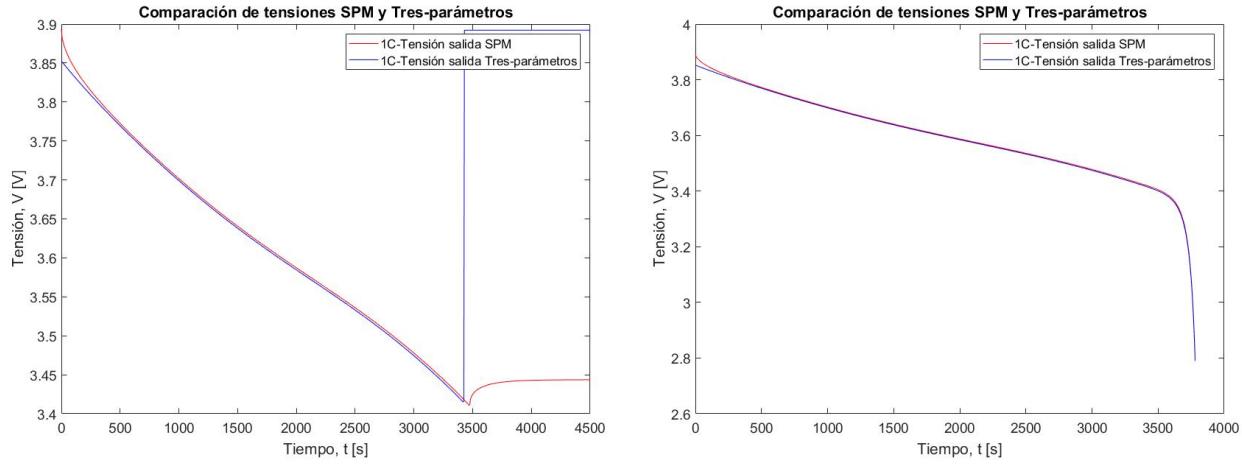


Fig. 4.8: Tensión de salida de la celda, modelo Tres-Parámetros.

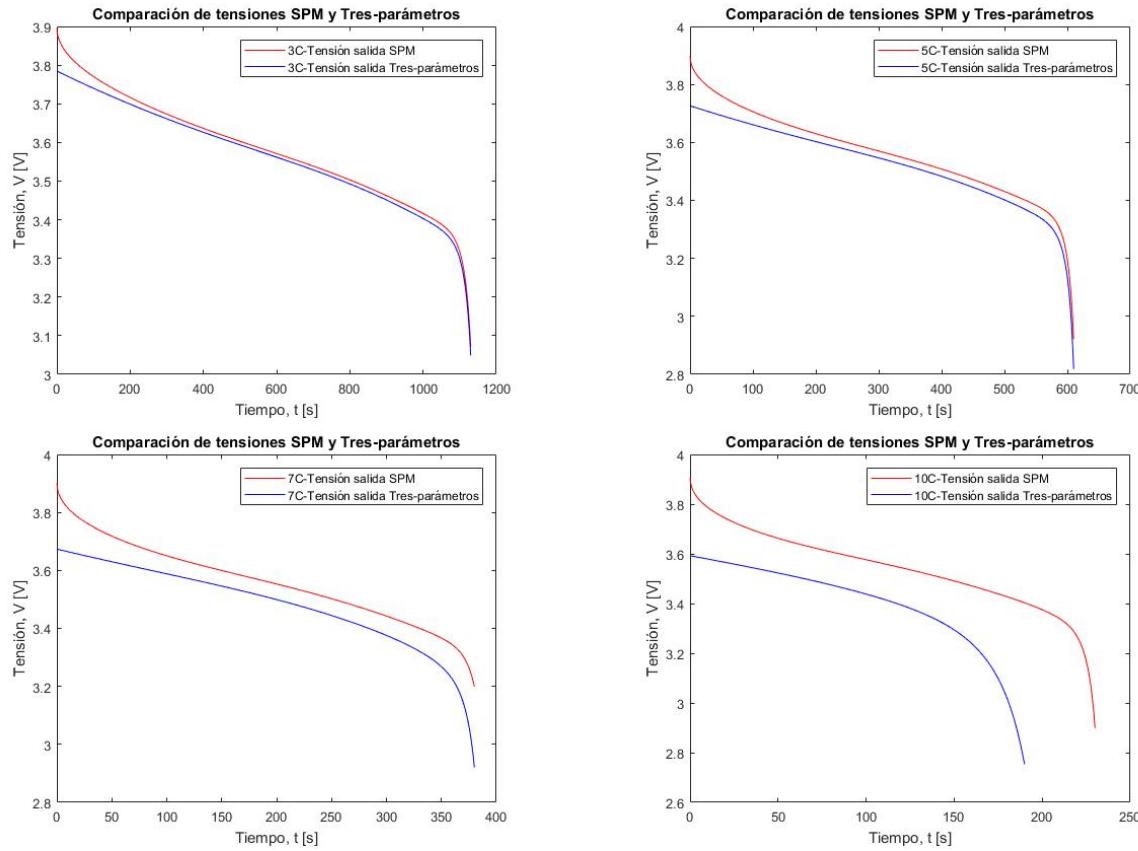
A modo de comparación entre ambos modelos se representan ambas gráficas de tensión en una misma figura, Fig. 4.9. En esta figura se observa que tanto la gráfica de la tensión de la descarga del SPM como la gráfica de la tensión de descarga del modelo de Tres-Parámetros son prácticamente idénticas, siguen una curva de descarga casi superpuesta.

En las gráficas de la Fig. 4.9b se han dejado descargar las celdas en ambos modelos hasta un tiempo de 3780 segundos para comprobar si la coincidencia de ambas tensiones se mantiene en el tiempo en caso de que no se cortase la corriente de descarga. Se puede observar en la figura cómo la coincidencia para una tasa de descarga de 1C es muy precisa.



(a) Descarga completa de la celda electroquímica.

(b) Descarga sin corte.

Fig. 4.9: Comparación de las tensiones de salida de ambos modelos tras una descarga a 1C.**Fig. 4.10:** Comparación de las tensiones de salida en descarga de ambos modelos.

En la Fig. 4.10 se ha realizado una comparación de las curvas de tensión de salida de la celda electroquímica para diferentes tasas de corriente de la misma forma que se hace en [16], y se puede observar como la precisión con las curvas representadas en el artículo mencionado

es muy alta.

Se observa claramente que a medida que la tasa de descarga aumenta los modelos dejan de dar el mismo resultado. En la Fig. 4.11 se muestran los resultados de [16] con los que se pueden comparar estas gráficas obtenidas y observar absoluta semejanza entre los modelos del presente trabajo y los del artículo referenciado.

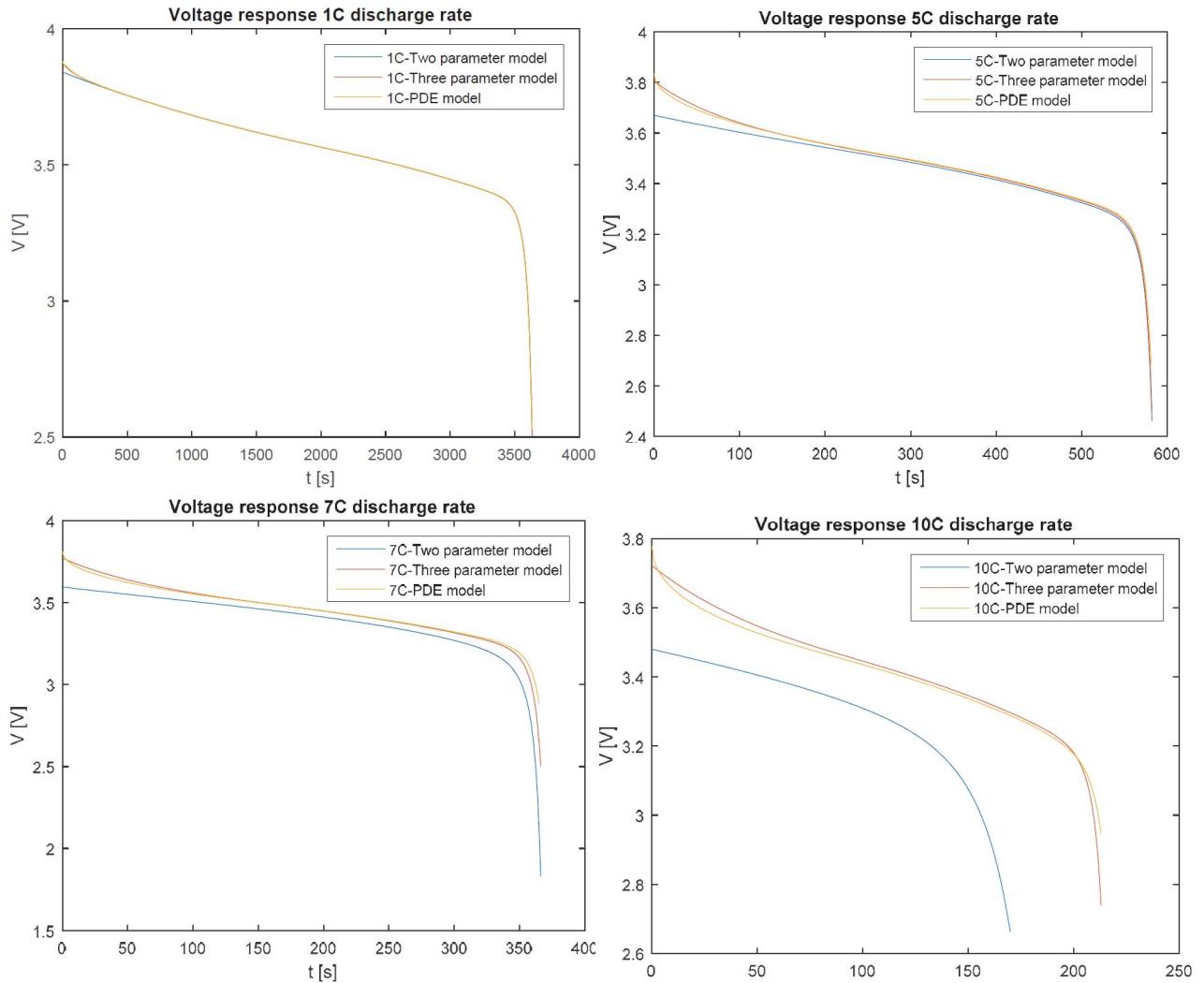


Fig. 4.11: Comparación de las tensiones de salida en descarga de [16].

4.2. Simulación de carga completa

Para la obtención de la carga completa de la batería es necesario cambiar en el código los signos de la corriente de salida, así como los valores iniciales que se le ponen a la función “`pdepe`” en el SPM y a la ecuación de la concentración (3.1) en el modelo de Tres-Parámetros.

Por ejemplo, en uno de los archivos del cálculo de la concentración la condición inicial

tiene la siguiente expresión tras el cambio.

```

1 function u0 = icfun(x)
2 global beta_p100 beta_p0 c_smaxp I
3 if I < 0
4     u0 = beta_p100*c_smaxp; % Discharge initial concentration (t=0)
5 end
6 if I > 0
7     u0 = beta_p0*c_smaxp;    % Charge initial concentration (t=0)
8 end
9 end

```

En las siguientes imágenes se puede observar que la precisión se mantiene también durante la carga.

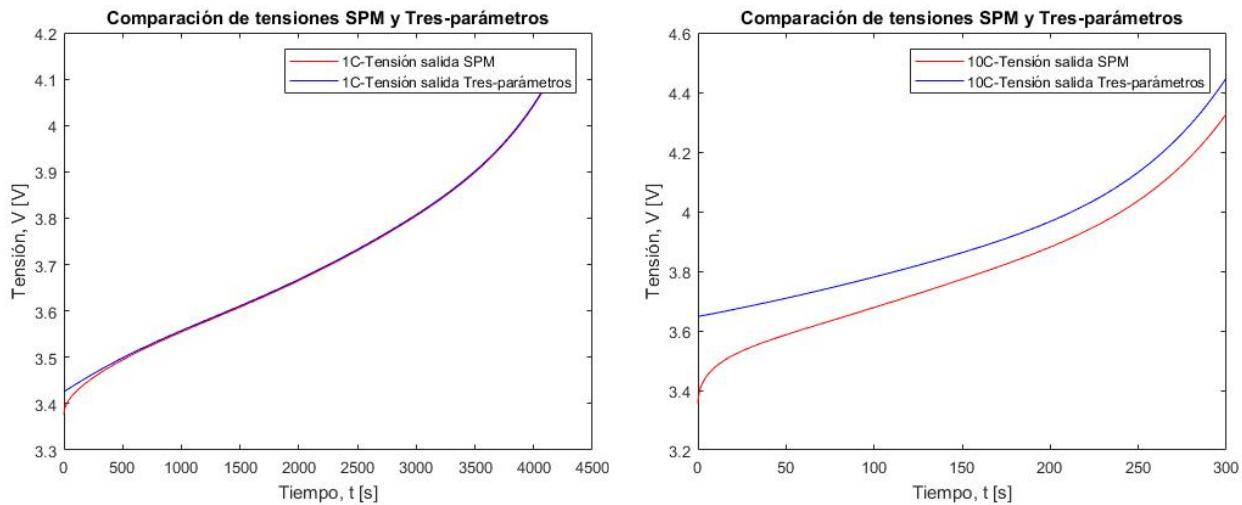


Fig. 4.12: Comparación de las tensiones de salida en carga de ambos modelos.

En la Fig. 4.12 se observa que para una carga los modelos poseen mayor coincidencia en la curva de la tensión de salida. Solo con representar las gráficas para una carga a una tasa de 1C y otra a 10C se aprecia que no hay tanta desviación como en la Fig. 4.10.

Antes de dar por finalizado esta sección, se va a mostrar una comparación del potencial a circuito abierto (OCV) en función del coeficiente estequiométrico para un barrido completo del coeficiente.

Si se observan ambas figuras y se comparan con la Fig. 4.15 se puede afirmar que el potencial posee la misma variación en ambos electrodos.

4.3. Estudio del envejecimiento

La capacidad de una batería depende de la cantidad de iones de litio que se pueden transportar hacia adelante y hacia atrás entre los terminales de la batería. En la zona del

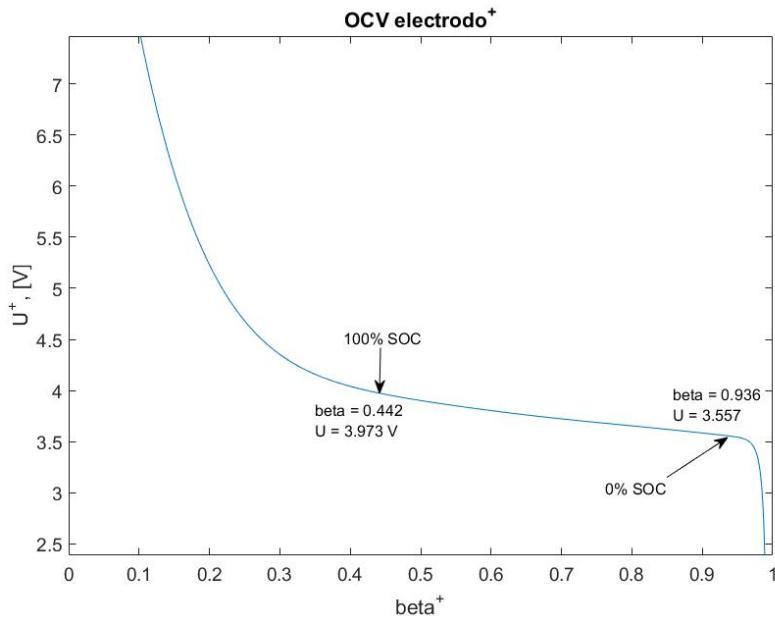


Fig. 4.13: Tensión de circuito abierto en el electrodo positivo.

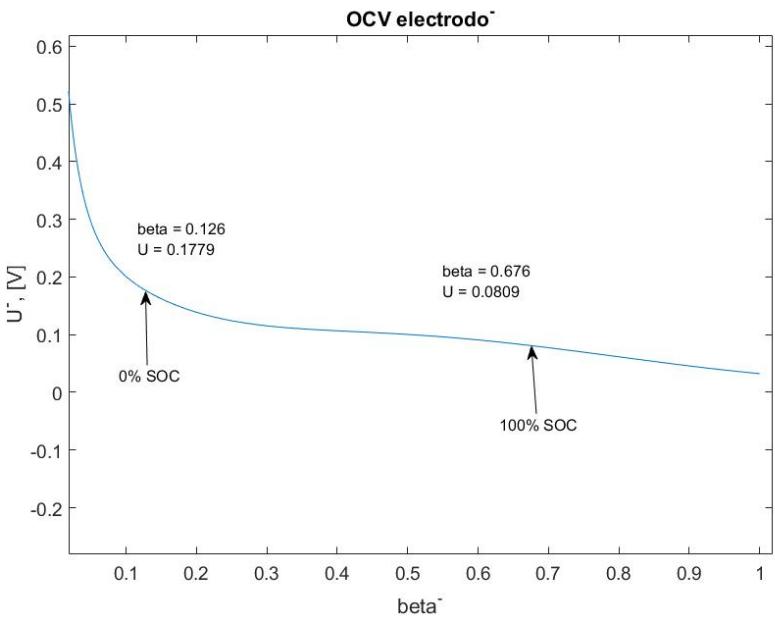


Fig. 4.14: Tensión de circuito abierto en el electrodo negativo.

ánodo el litio sólido que se encuentra en el electrodo reacciona con el electrolito y crea una capa que actúa de interfaz entre ambos, esta se llama capa SEI (interfaz electrolito-sólido). Esta capa dificulta el paso de los iones de litio desde el electrolito al electrodo, por lo que, si esta capa aumenta con el tiempo, se produce un desvanecimiento de la capacidad de la celda; de alguna forma se origina litio no ciclable, es decir, el litio deja de atravesar la celda de un electrodo a otro [20].

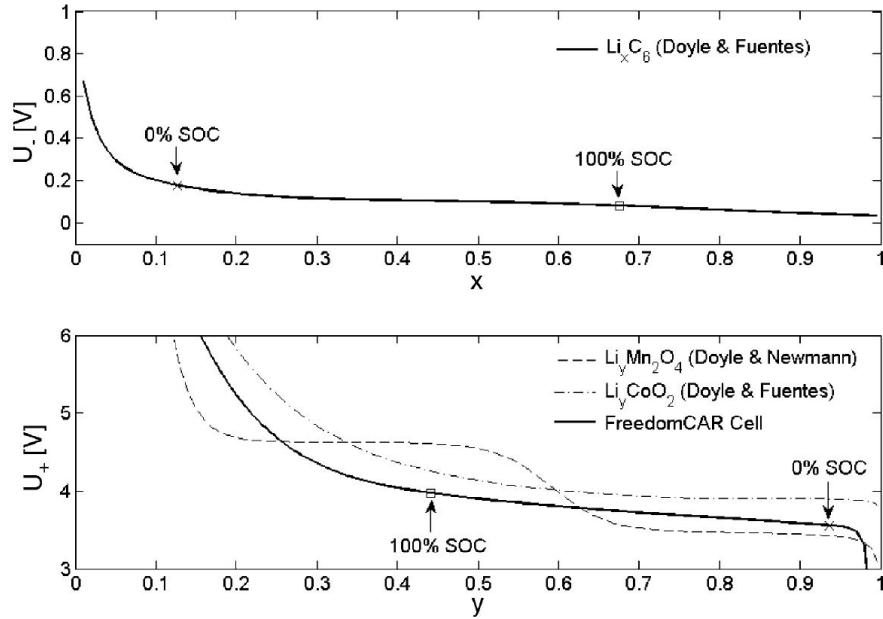


Fig. 4.15: Tensión de circuito abierto en ambos electrodos [17].

La razón del aumento de la capa SEI puede deberse a limitaciones de la difusión del litio o a limitaciones cinéticas de este. En el modelo llevado a cabo en [21] se asume solo una limitación cinética, la cual se ve probada por los datos experimentales obtenidos.

4.3.1. “*Constante de velocidad de reacción*”

A lo largo de la realización de los códigos de simulación se han aplicado todas los parámetros obtenidos de la Tabla III.I que figuran en las ecuaciones de los modelos, sin embargo, sobre el valor de la constante de velocidad de reacción o también llamado constante de la tasa de reacción “ r_{eff} ” no se tiene con precisión ningún tipo de bibliografía. En el libro [4] y en otras referencias, figura como “ k_0 ”, y es un parámetro que depende de la temperatura y del coeficiente de transferencia de carga, α . Además, la relación entre la constante que llaman en [4] y la que se obtiene de [16] es

$$r_{eff} = k_0 F, \quad (4.1)$$

siendo F la constante de Faraday.

A pesar de ello, la constante de velocidad de reacción tiene un papel importante en la formación de películas de SEI en el ánodo. En [21] se muestra una tabla con las constantes de velocidad de reacción para diferentes celdas electroquímicas, mostrando la dependencia de este valor con respecto a la temperatura. Los valores de esta tabla se encuentran en un rango desde $10^{-9}/\text{s}$ a $10^{-7}/\text{s}$ ¹⁷, sin embargo se menciona que en la mayoría de artículos

¹⁷Ramesh et al. representan este parámetro con la variable K y sus unidades en sec^{-1} . Sin embargo, no existe la relación directa de (4.1) puesto que las unidades de r_{eff} son las presentadas en el Apéndice A. Por ello, la comparación que se establece no es precisa en su totalidad, solo sirve como punto de partida.

buscados este parámetro varía entre $10^{-11}/\text{s}$ y $10^{-8}/\text{s}$. También se observa en sus resultados experimentales que este valor aumenta con el incremento de temperatura.

En este apartado se va a evaluar en el modelo SPM creado la dependencia de los resultados de la simulación con diferentes valores de la constante de velocidad de reacción.

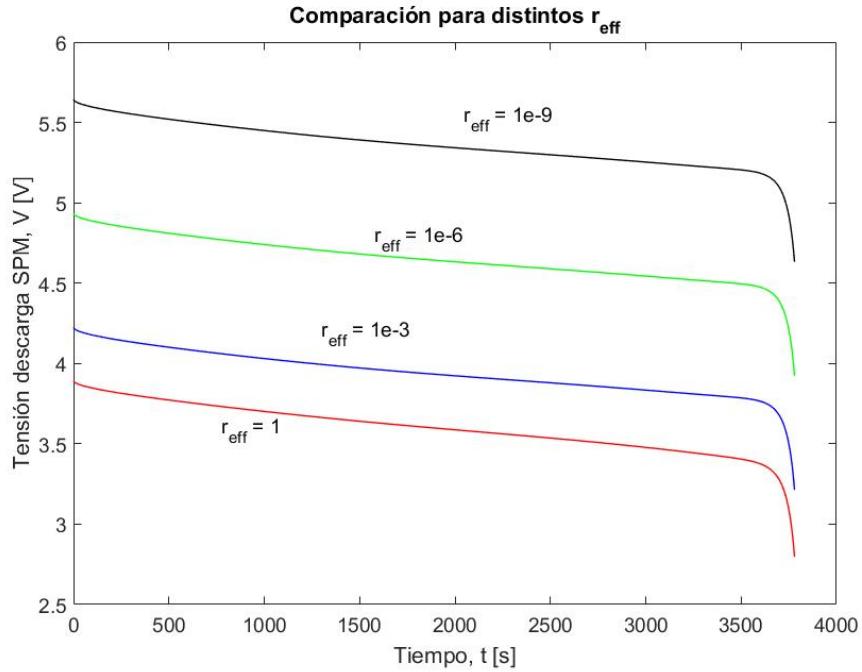


Fig. 4.16: Tensión de salida en descarga de varias simulaciones en las que se va cambiando el parámetro r_{eff} .

Comparando los valores ensayados en la Fig. 4.16 con los del rango de [21], habría que tener en cuenta que la constante de Faraday interviene en la conversión de los valores, debido a (4.1) el rango de la tabla que se realiza en ese artículo va desde $r_{eff} = 10^{-7} \cdot F = 9,6478 \cdot 10^{-3}$ a $r_{eff} = 10^{-9} \cdot F = 9,6478 \cdot 10^{-5}$.

También se puede añadir que este parámetro repercute directamente en la tensión de salida de la celda, su variación por encima de “1” no afecta de ninguna forma sobre la curva representada de la tensión de salida, pero si cuando se approxima a “0”.

4.3.2. Métodos de estimación del estado de las baterías

En el Capítulo 3 se explicaron los códigos desarrollados en este trabajo pero no se comentaron las últimas líneas del código. En ellas se calcula la capacidad de la batería, la tasa de C para la simulación que se esté realizando y el estado de carga de la misma en cada punto de la simulación.

El estado de carga de una batería puede relacionarse con la cantidad total de litio que se encuentra en cada uno de los electrodos. De forma similar, dividiendo la cantidad total de

litio en cualquier electrodo por el volumen total del material activo sólido en el que reside, se puede relacionar el estado de carga con la concentración promedio de litio en los electrodos negativos o positivos, donde el promedio se calcula sobre todo el electrodo [4].

Cuando la celda está completamente cargada, la cantidad de litio en el electrodo negativo está en su nivel máximo permitido y la cantidad de litio en el electrodo positivo está en su nivel mínimo permitido. En términos estequiométricos, $\bar{c}_s^+ / c_{s,max}^+ = \beta_{100}^+$ % y, análogamente, $\bar{c}_s^- / c_{s,max}^- = \beta_{100}^-$ %.

De manera similar, cuando la celda está completamente descargada, la cantidad de litio en el electrodo negativo está en su nivel mínimo permitido, y la cantidad de litio en el electrodo positivo está en su nivel máximo permitido. Es decir, $\bar{c}_s^+ / c_{s,max}^+ = \beta_0^+$ % y $\bar{c}_s^- / c_{s,max}^- = \beta_0^-$ %. Se puede deducir de forma simple que si, por ejemplo, el electrodo positivo está en su nivel máximo cuando la celda está descargada entonces $\beta_0^+ > \beta_{100}^+$; por consecuencia, $\beta_0^- < \beta_{100}^-$ %.

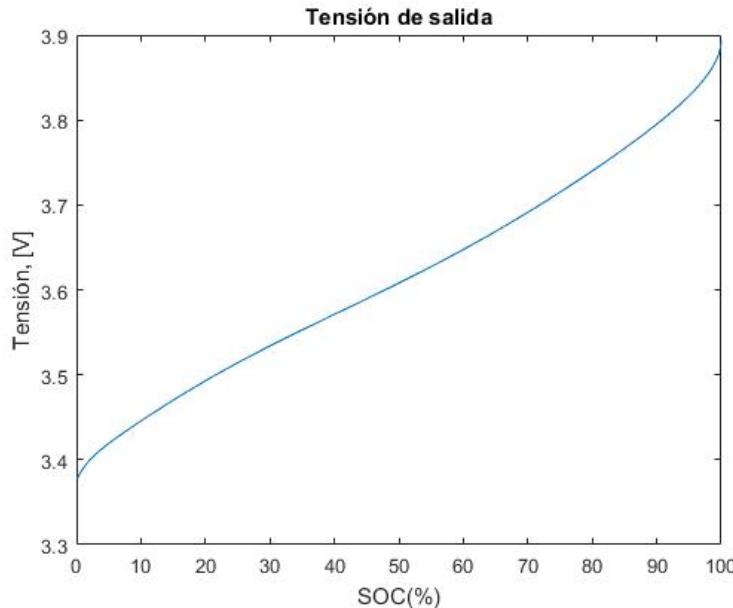


Fig. 4.17: Tensión de salida de la batería en función del estado de carga.

El estado de carga varía linealmente como lo hace la estequiometría en cada electrodo, por ello en la Fig. 4.17 se puede visualizar la forma en la que la tensión aumenta a medida que la batería se va cargando, si se representa el SOC frente al tiempo se observaría una línea recta ascendente o descendente según sea carga o descarga respectivamente. En esta otra, la pendiente dependería de la tasa de carga o de descarga.

De esto también se deduce (4.2) y las líneas de código siguientes.

$$SOC = \frac{\bar{c}_s^+ / c_{s,max}^+ - \beta_0^+}{\beta_{100}^+ - \beta_0^+} = \frac{\bar{c}_s^- / c_{s,max}^- - \beta_0^-}{\beta_{100}^- - \beta_0^-} \quad (4.2)$$

Estas líneas de código se calculan al final del código completo para comprobar qué estado de carga se va abarcando en cada simulación, así como la tasa de corriente en la simulación.

```

107 Q_p = A*F*L_p*epsilon_sp*c_smaxp*(beta_p100-beta_p0)/3600;
108 Q_n = A*F*L_n*epsilon_sn*c_smaxn*(beta_n100-beta_n0)/3600;
109 Q_batt = abs(min(Q_p,Q_n)); % [Ah] Battery capacity
110 C_rate = abs(i_app)/Q_batt %C-rate
111
112 SOC = (c_sp_prom/c_smaxp-beta_p0)/(beta_p100-beta_p0);

```

Para esta celda electroquímica se obtiene como resultado: [22]

$$\begin{cases} Q^+ = AFL^+ \varepsilon_s^+ c_{s,max}^+ \frac{\beta_{100\%}^+ - \beta_0^+}{3600} \\ Q^- = AFL^- \varepsilon_s^- c_{s,max}^- \frac{\beta_{100\%}^- - \beta_0^-}{3600} \\ Q_{batt} = \text{abs}[min(Q^+, Q^-)] \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} Q^+ = -6,0190 \text{ Ah} \\ Q^- = 7,1930 \text{ Ah} \\ Q_{batt} = 6,0190 \text{ Ah} \end{cases}$$

4.3.3. Test HPPC

El *Hybrid Pulse Power Characterization* [23] está destinado a determinar la capacidad de potencia dinámica sobre el rango de carga y voltaje utilizable del dispositivo utilizando un perfil de prueba que incorpora pulsos de descarga y de regeneración. El protocolo de prueba normal utiliza corriente constante (no potencia constante) a niveles derivados de la corriente de descarga nominal máxima del fabricante. El perfil de caracterización se muestra en la Tabla IV.I y la Fig. 4.18.

Tabla IV.I: Perfil del test HPPC.

Tiempo de incremento (s)	Tiempo acumulado (s)	Corrientes relativas
10	10	1,00
40	50	0
10	60	-0,75

Las corrientes se indican de forma relativa, según la tasa de C, con el fin de que el test sea universal. También hay que mencionar que el manual usa valores positivos de corriente para las descargas y negativos para las cargas.

El test se compone de repeticiones únicas de este perfil, separadas por segmentos de descarga a corriente constante $C_1/1$ ¹⁸ hasta alcanzar el 10% de DOD (profundidad de descarga), cada uno seguido por un período de descanso de 1 hora para permitir que la celda regrese a un equilibrio térmico y electroquímico antes de aplicar el siguiente perfil. La prueba comienza con un dispositivo completamente cargado después de un reposo de 1 hora y finaliza después de completar el perfil final al 90% DOD, la descarga de la celda a una tasa $C_1/1$ al 100% DOD, y un descanso final de 1 hora. Los voltajes durante cada período de descanso

¹⁸Tasa de corriente que permite descargar la celda hasta un mínimo voltaje, no necesariamente en una hora. En el caso de la celda con la que se está trabajando, la corriente para $C_1/1$ se elige de 6,019 A (1C).

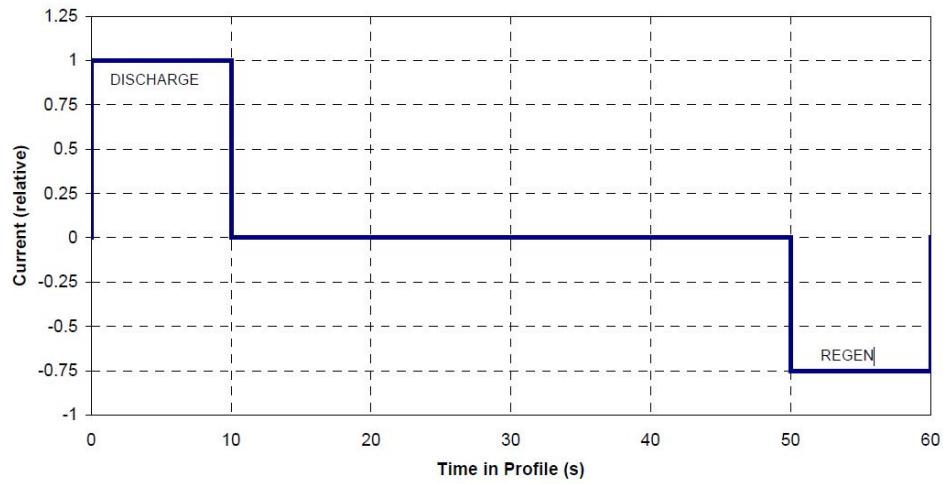


Fig. 4.18: Perfil del test HPPC [23].

se registran para establecer el comportamiento del OCV (voltaje de circuito abierto) de la celda.

La secuencia de períodos de descanso, perfiles de pulso y segmentos de descarga $C_{1/1}$ se ilustra en las Fig. 4.19. Esta figura también ilustra una descarga $C_{1/1}$ que debe ejecutarse justo antes de cada prueba HPPC.

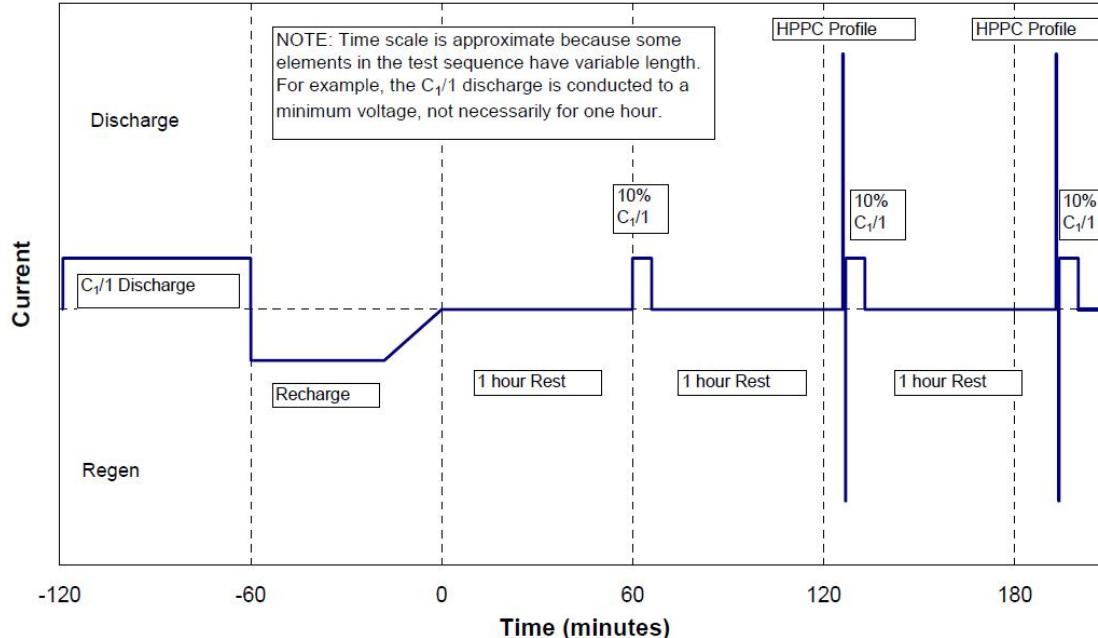


Fig. 4.19: Inicio de la secuencia del Test. En esta figura solamente se representa la realización de 2 perfiles HPPC [23].

El Test completo se realizaría con 9 secuencias del perfil de la Fig. 4.18 de la misma forma que se indican las 2 secuencias de *HPPC profile* en la Fig. 4.19.

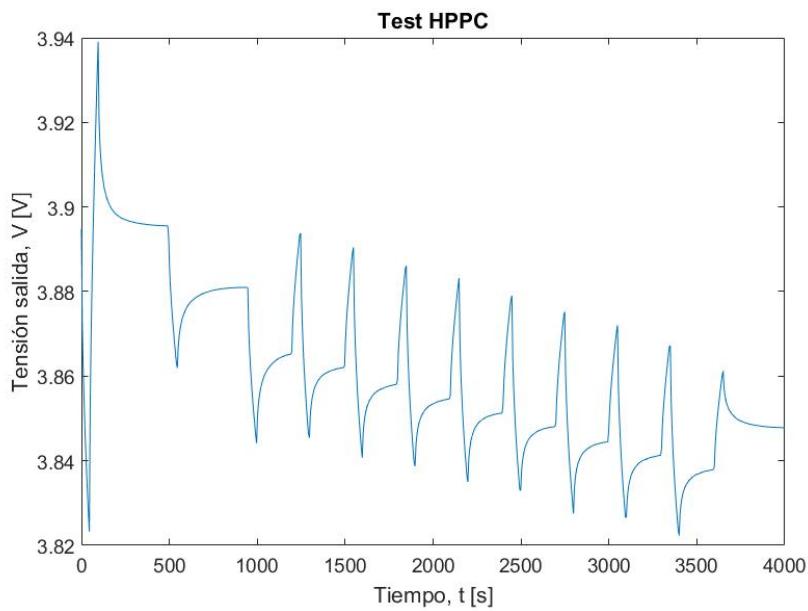


Fig. 4.20: Tensión de salida de la batería al someterla al test HPPC.

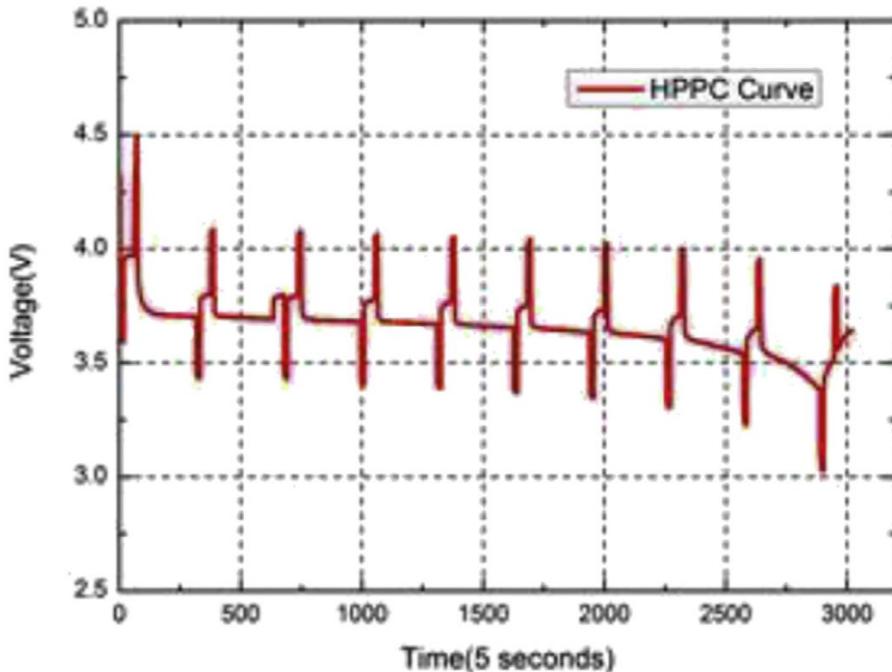


Fig. 4.21: Tensión de salida de la batería utilizada en [24] al someterla al test HPPC.

En [24] se realizó el mismo ensayo con una batería real, concretamente una batería de LiMn_2O_4 (PL60110190) con una capacidad nominal de 50 Ah y 185 Wh. El pack completo consta de 16 celdas conectadas en serie, donde cada una está equipada con un módulo de

equilibrio activo para asegurar que la tensión de salida y la capacidad permanezcan constantes durante el funcionamiento.

En la Fig. 4.21 se puede observar el resultado del test HPPC al que se sometió la batería de 50 Ah descrita anteriormente. La imagen no se encuentra en muy buen estado debido a que en el artículo del que se toma de referencia no posee buena resolución. Se puede observar la semejanza con el resultado obtenido en el test realizado a la celda del presente trabajo, Fig. 4.20.

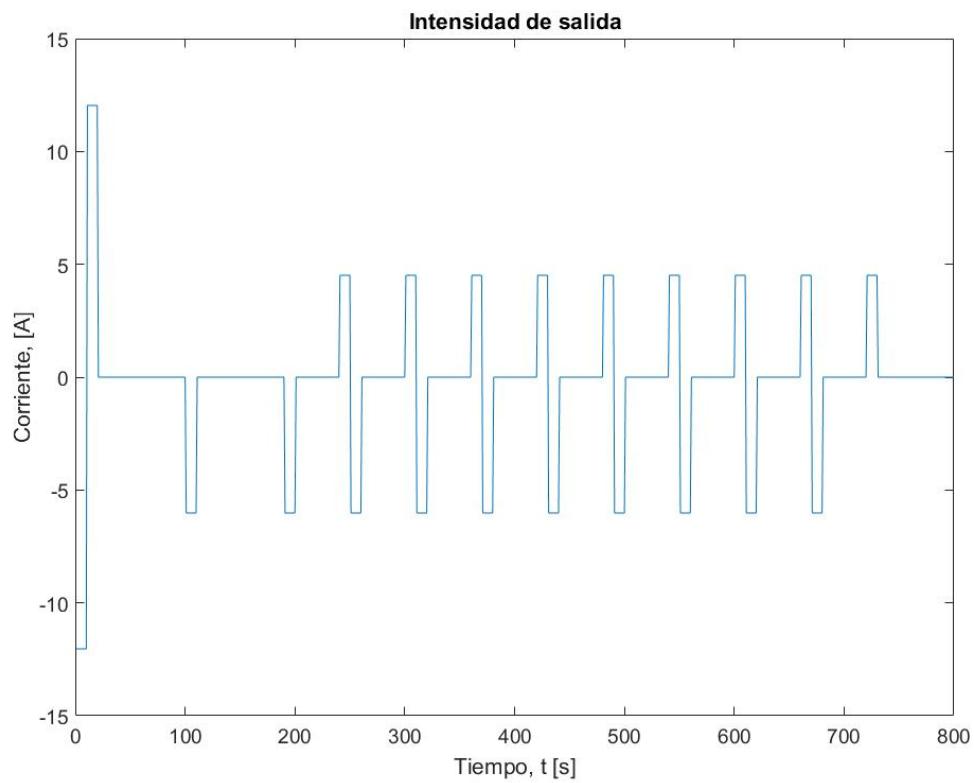


Fig. 4.22: Vector de la corriente aplicada a la celda electroquímica.

El cambio en las escalas de tiempo entre ambas figuras y en algunos períodos de reposo se debe a que en el SPM la entrada del vector de corriente de descarga, que se encuentra mostrado en la Fig. 4.22, no se puede introducir de la misma forma que se controla el test sobre una batería real.

El resto de representaciones obtenidas del ensayo HPPC se muestran en las siguientes figuras.

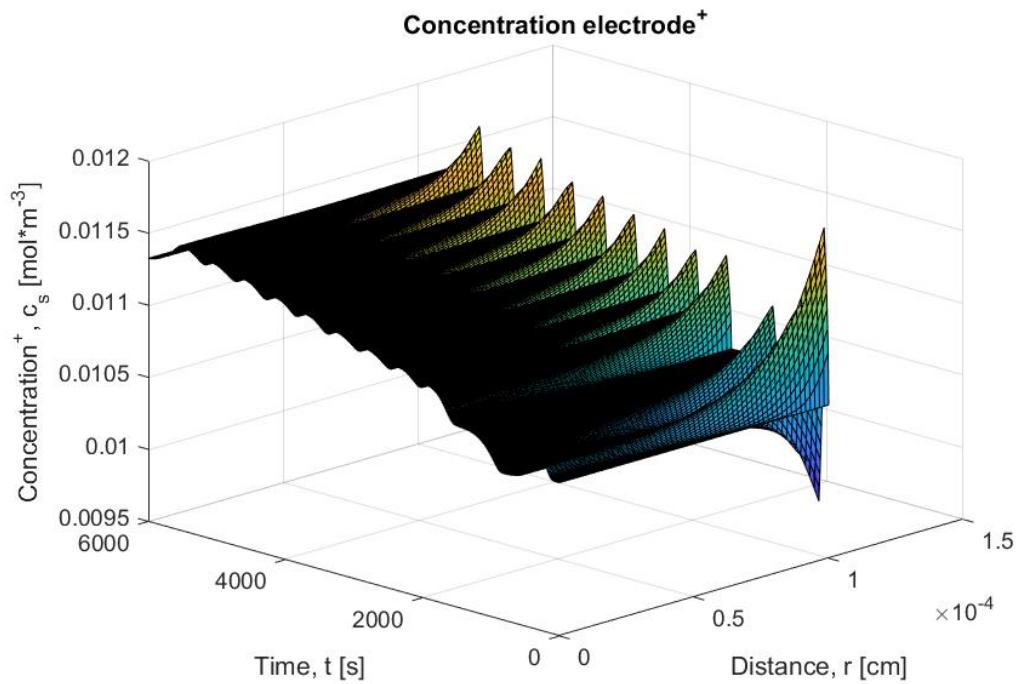


Fig. 4.23: Concentración en el electrodo positivo.

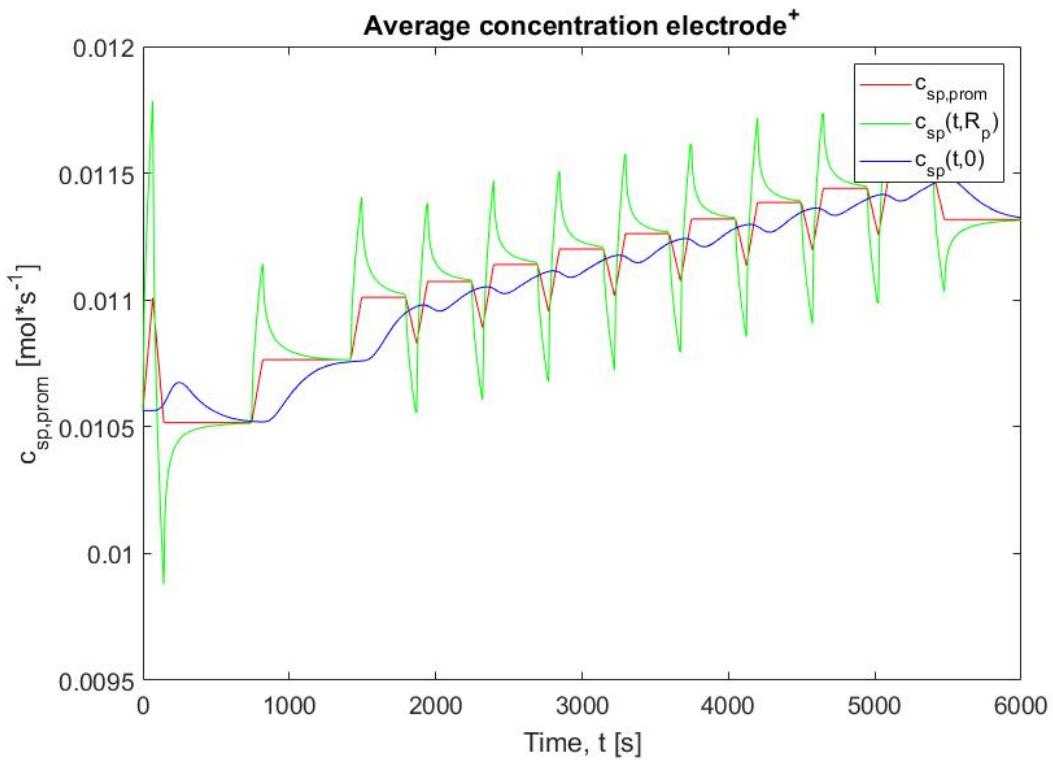


Fig. 4.24: Concentración promediada en el volumen de la esfera para el electrodo positivo.

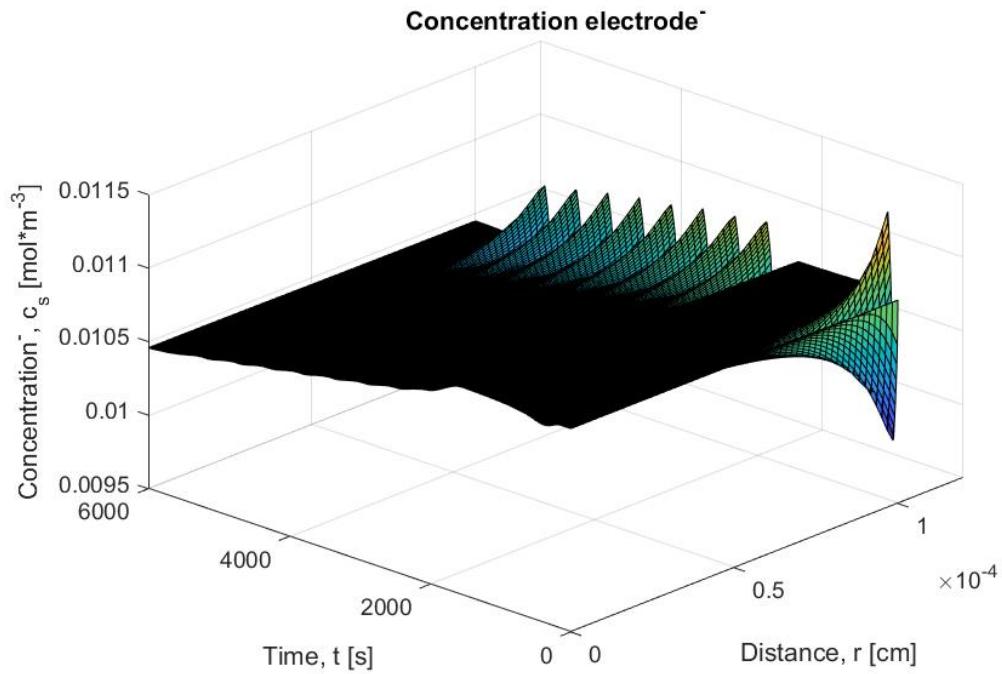


Fig. 4.25: Concentración en el electrodo negativo.

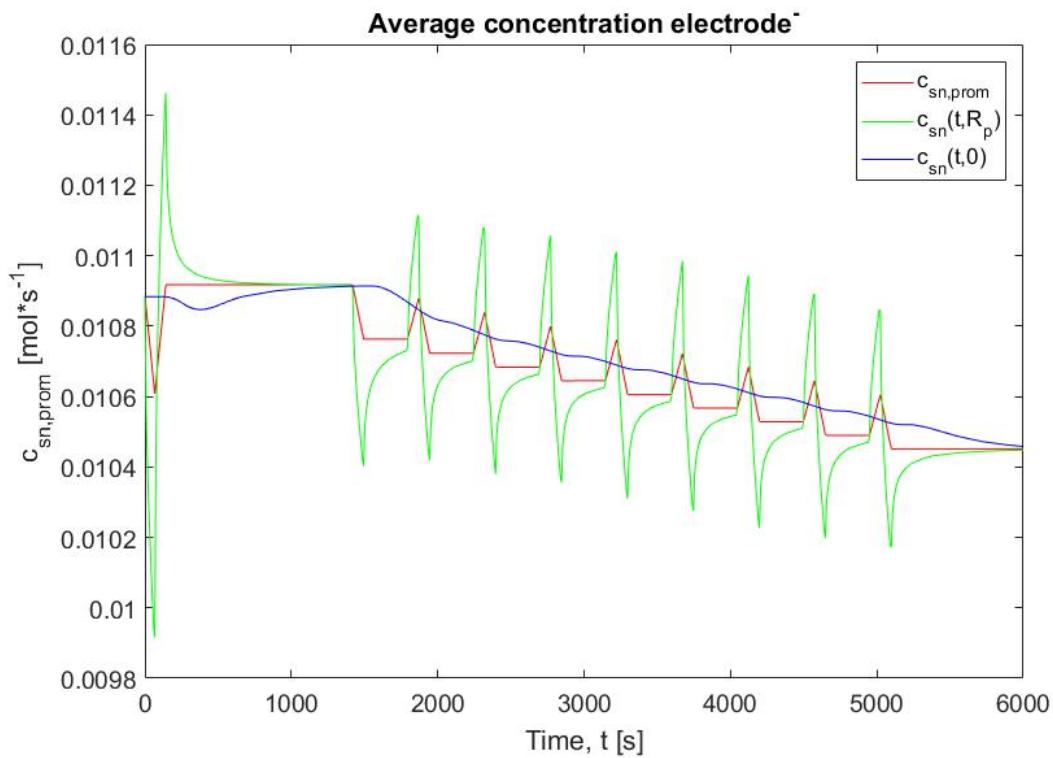


Fig. 4.26: Concentración promediada en el volumen de la esfera para el electrodo negativo.

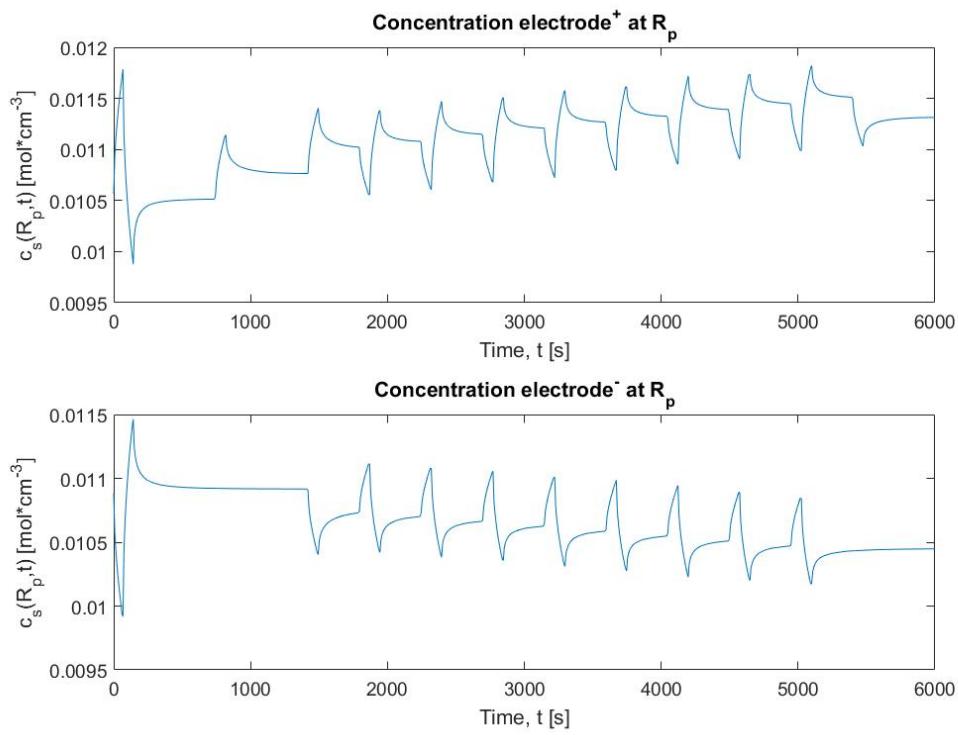


Fig. 4.27: Perfiles de concentración superficial en ambos electrodos.

Capítulo 5

Conclusiones y líneas futuras

En este Trabajo de Fin de Grado se ha realizado un estudio en profundidad del funcionamiento interno de una batería de ion de litio, se han estudiado distintos modelos por los que se puede dar explicación a lo fenómenos electroquímicos que tienen lugar en su interior. También se han implementado estos modelos en MATLAB para poder trabajar con ellos y buscar explicaciones a determinados fenómenos de la misma forma que si se trabajase con celdas electroquímicas reales.

El Capítulo 1 ha servido para contextualizar el presente trabajo y mostrar la importancia que este estudio conlleva a día de hoy.

En el Capítulo 2 se han explicado con detalle tres modelos de gran importancia, cada uno con sus suposiciones correspondientes. A lo largo de su desarrollo se han tenido numerosas dificultades debido a que las referencias utilizadas no reflejaban de forma clara las unidades empleadas o la procedencia de sus contenidos. Además, las ecuaciones presentadas en muchos de ellos poseían graves errores que hacían más difícil la explicación de los modelos.

También se han desarrollado en el Capítulo 3 las implementaciones realizadas para el Modelo de Partícula Única (SPM) y el Modelo con la aproximación de la concentración en el electrodo basada en Tres Parámetros mediante MATLAB, para ello se ha hecho uso de datos internos de una batería (Tabla III.I). Como ya se ha comentado, los errores de las ecuaciones ocasionaban, además, una mayor complejidad en el desarrollo sobre este software. A lo largo del Capítulo 4 se han representado los resultados de dichos modelos y se ha realizado un estudio en profundidad del envejecimiento de las baterías.

Como conclusiones más resaltadas, se puede afirmar en base a las representaciones obtenidas que los dos modelos realizados poseen grandes similitudes (más en la carga que en la descarga) en sus curvas de tensión y concentración. Tan solo existe algo más de diferencia entre los modelos a altas tasa de C. Otro detalle significante es que a los modelos se les ha incluido un método de corte de la corriente en la carga y la descarga con el fin de proteger la batería, como si de un BMS se tratase, en base a los rangos estequímicos máximos de la concentración de litio en sus electrodos. En realidad, un BMS trabaja con las medidas de tensión, corriente y temperatura que obtiene de la batería, pero si pudiese acceder a sus

valores de concentración la precisión aumentaría a la hora de establecer un control en favor a la protección de esta.

Se puede concluir, también, que el parámetro r_{eff} tiene una consecuencia directa en la tensión de salida de la celda electroquímica y puesto que este valor depende de la temperatura, su variación afecta directamente a la celda. Las pocas referencias obtenidas sobre este parámetro no aclara la dependencia del mismo con otros parámetros de forma precisa.

Finalmente se puede añadir que existe la posibilidad de mejorar el modelo SPM definiendo un radio efectivo en el caso de que las concentraciones en 0 o en R_p sean mayores que 1 o menores que 0.

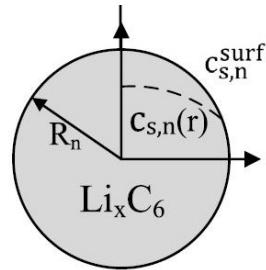


Fig. 5.1: Representación del perfil de la concentración en el electrodo negativo del SPM [2].

Por ejemplo, durante una descarga en el electrodo negativo se tiene un perfil de concentración a lo largo del radio como el descrito en la Fig. 5.1. En la zona de la superficie ($r = R_p$), si el valor de $c_{s,n}^{surf}$ alcanza un valor menor a 0 durante la simulación, comenzaría a tomar valores que, por definición, no son reales para una concentración. Por tanto, se podría reducir el radio efectivo de la esfera para que la matriz de la concentración se ajuste a rangos convenientes. Con ello se podrían resolver explicaciones sobre el desvanecimiento de la capacidad de la batería.

Apéndice A

Nomenclatura

a	Área específica interfacial (cm^{-1})
A	Área de placa de electrodo (cm^2)
c	Concentración de litio en una fase (mol cm^{-3})
D	Coeficiente de difusión de las especies de litio ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
$f_{c/a}$	Coeficiente de electrolito activo
F	Constante de Faraday ($96.478 \text{ C mol}^{-1}$)
i_0	Densidad de corriente de intercambio (A cm^{-2})
I	Corriente aplicada (A cm^{-2})
j_n	Flujo molar iónico ($\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
L	Espesor ¹⁹ (cm)
r	Coordenada del radio (cm)
r_{eff}	Constante de velocidad de reacción ($\text{C mol}^{\alpha-2} \text{ cm}^{4-3\alpha} \text{ s}^{-1}$)
R	Constante universal de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R_p	Radio de la partícula (cm)
$R_{colector}$	Resistencia de contacto del colector de corriente ($\Omega \text{ cm}^2$)
R_{SEI}	Resistencia de la capa de interfaz sólido-electrolito ($\Omega \text{ cm}^2$)
t	Coordenada del tiempo (s)

¹⁹Para indicar los espesores de los electrodos y del separador se han los utilizado subíndices n,p,s; tal y como se indican en las imágenes del Capítulo 2.

t_a^0 , t_c^0	Número de transferencia de ion de litio para el anion y el cation respectivamente
T	Temperatura (K)
U	Potencial de circuito abierto de una reacción de electrodo (V)
V	Diferencia de potencial de salida de la celda (V)
x	Coordenada del espacio (cm)

Símbolos griegos

α_a , α_c	Coeficiente de transferencia de carga, para el anion y el cation respectivamente
$\beta_{0\%}$, $\beta_{100\%}$	Estequiométría del electrodo al 0 % SOC y al 100 % SOC
δ	Espesor (cm)
ε_s	Fracción volumétrica del material activo
ε_e	Fracción volumétrica de la fase de electrolito
η	Sobrepotencial en la superficie de una reacción en el electrodo (V)
θ	Potencial eléctrico promediado en el volumen en una fase (V)
κ	Conductividad del electrolito (S cm^{-1})
σ	Conductividad en fase sólida (S cm^{-1})

Subíndices

s	Fase sólida
e	Fase de electrolito
max	Límite máximo teórico
ss	Región superficial de la fase sólida

Superíndices

$+$	Región del electrodo positivo
$-$	Región del electrodo negativo
sep	Región del separador

Bibliografía

- [1] A. Du Pasquier, I. Plitz, S. Menocal, and G. Amatucci, “A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications,” *Journal of Power Sources*, vol. 115, no. 1, pp. 171–178, 2003.
- [2] A. Jokar, B. Rajabloo, M. Désilets, and M. Lacroix, “Review of simplified Pseudo-two-Dimensional models of lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 327, pp. 44–55, 2016. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.036>
- [3] J. A. L. Villanueva, “Dispositivos para almacenamiento de energía,” *Apuntes de Dispositivos para Energías Renovables*, 2017.
- [4] G. L. Plett, *Battery Management Systems*. Artech House, 2015, vol. 1: Battery Modeling
- Battery Modeling.
- [5] L. R. Faulkner, “Understanding electrochemistry: Some distinctive concepts,” *Journal of Chemical Education*, vol. 60, no. 4, p. 262, 1983. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed060p262>
- [6] M. Broussely, P. Biensan, and B. Simon, “Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 1-2, pp. 3–22, 1999.
- [7] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, “Li-ion battery materials: Present and future,” *Materials Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
- [8] “Helmholtz institute ulm electrochemical energy storage.” [Online]. Available: <http://www.hiu-batteries.de/battery-research-center-in-germany/research/electrochemistry/electrochemistry-for-batteries/research/>
- [9] “Omicrono.” [Online]. Available: <https://omicrono.elespanol.com/2018/04/marcas-coches-solo-electricos/>
- [10] “Jlr tech fest 2017.” [Online]. Available: <https://youtu.be/4if190kdz0w>
- [11] “Híbridos y eléctricos - motores de flujo axial.” [Online]. Available: <https://www.hibridosyelectricos.com/articulo/tecnologia/revolucion-llega-coche-electrico-nuevos-motores-flujo-axial/20180504115010019232.html>

- [12] “Híbridos y eléctricos - motores intrarrueda.” [Online]. Available: <https://www.hibridosyelectricos.com/articulo/actualidad/motor-intrarrueda-llega-ano-revolucionar-coche-electrico/20180108105908016667.html>
- [13] “Movilidad eléctrica - precio baterías de litio.” [Online]. Available: <https://movilidadelectrica.com/precio-las-baterias-litio-caera-100-kwh-2025/>
- [14] R. Kaiser, “Optimized battery-management system to improve storage lifetime in renewable energy systems,” *Journal of Power Sources*, vol. 168, no. 1 SPEC. ISS., pp. 58–65, 2007.
- [15] N. A. Chaturvedi, K. Reinhardt, J. Christensen, J. Ahmed, and A. Kojic, “Modeling , Estimation , and Control Challenges for Lithium-Ion Batteries,” *IEEE Control System Magazine*, no. June 2010, pp. 49–68, 2010.
- [16] N. T. Tran, M. Vilathgamuwa, T. Farrell, and S. S. Choi, “Matlab Simulation of Lithium Ion Cell Using Electrochemical Single Particle Model,” pp. 1–6, 2016.
- [17] K. Smith and C. Y. Wang, “Solid-state diffusion limitations on pulse operation of a lithium ion cell for hybrid electric vehicles,” *Journal of Power Sources*, vol. 161, no. 1, pp. 628–639, 2006.
- [18] V. R. Subramanian, V. D. Diwakar, and D. Tapriyal, “Efficient Macro-Micro Scale Coupled Modeling of Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 10, p. A2002, 2005. [Online]. Available: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2032427>
- [19] V. R. Subramanian, J. A. Ritter, and R. E. White, “Approximate Solutions for Galvanostatic Discharge of Spherical Particles I. Constant Diffusion Coefficient,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, no. 11, p. E444, 2001. [Online]. Available: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1409397>
- [20] T. R. Tanim and C. D. Rahn, “Aging formula for lithium ion batteries with solid electrolyte interphase layer growth,” *Journal of Power Sources*, vol. 294, pp. 239–247, 2015. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.014>
- [21] S. Ramesh, K. Ratnam, and B. Krishnamurthy, “An Empirical Rate Constant Based Model to Study Capacity Fading in Lithium Ion Batteries,” *International Journal of Electrochemistry*, vol. 162, no. 4, pp. A545–A552, 2015. [Online]. Available: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/2.0221504jes>
- [22] D. Liu and G. Cao, “Engineering nanostructured electrodes and fabrication of film electrodes for efficient lithium ion intercalation,” *Energy & Environmental Science*, vol. 3, no. 9, p. 1218, 2010. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b922656g>
- [23] Environmental Idaho National Engineering and Laboratory, “FreedomCAR Battery Test Manual For Power-Assist Hybrid Electric Vehicles,” *Doe/Id-11069*, vol. Draft, 2003.
- [24] D. Li, J. Ouyang, H. Li, and J. Wan, “State of charge estimation for LiMn₂O₄power battery based on strong tracking sigma point Kalman filter,” *Journal of Power Sources*, vol. 279, pp. 439–449, 2015.