



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

DETERMINACIÓN DE INDICADORES DE ESTADO DE SALUD DE BATERÍAS DE
ION-LITIO, MEDIANTE EL USO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA
ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DEL TÉRMINO DE LA VIDA ÚTIL
BASADO EN LA GENERACIÓN DE CALOR DADA POR LA IMPEDANCIA INTERNA

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE
MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN ELÉCTRICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL ELÉCTRICO

MATÍAS IGNACIO BENAVIDES FLORES

PROFESOR GUÍA:
MARCOS ORCHARD CONCHA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
MARCOS DIAZ QUEZADA
EDUARDO CERPA JERIA

SANTIAGO DE CHILE
2018

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL ELÉCTRICO
Y AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN ELÉCTRICA
POR: MATÍAS IGNACIO BENAVIDES FLORES
FECHA: 28 DE MARZO DE 2018
PROF. GUÍA: MARCOS ORCHARD CONCHA

DETERMINACIÓN DE INDICADORES DE ESTADO DE SALUD DE BATERÍAS DE
ION-LITIO, MEDIANTE EL USO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA
ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DEL TÉRMINO DE LA VIDA ÚTIL
BASADO EN LA GENERACIÓN DE CALOR DADA POR LA IMPEDANCIA INTERNA

En la actualidad, es cada vez más importante el rol que juegan las baterías de ion-litio en el mundo. Desde dispositivos tan pequeños como relojes inteligentes hasta grandes bancos de baterías en autos eléctricos, estos acumuladores de energía son muchas veces indispensables en diversas labores. Por esta razón, es que conocer el estado de carga y el estado de salud de las baterías es de gran relevancia.

El objetivo de este trabajo es determinar un indicador del estado de salud de una batería de ion-litio, basado en el análisis de la evolución de la impedancia interna de la batería en el proceso de degradación, y además estudiar una nueva definición del término de la vida útil de una batería de ion-litio, considerando el incremento en la ineficiencia relacionado al efecto joule, por el aumento de la parte real de la impedancia interna en la degradación.

La metodología aplicada consiste en un ciclado de una batería de ion-litio con un protocolo de descarga basado en la combinación de ciclos a 1C y 2C. El ciclado es realizado en una cámara de temperatura a 25°C. Mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica son realizadas cada 20 ciclos, con la batería en reposo y cargada en un 100 % del SoC, con el fin de conocer la evolución de la impedancia interna a medida que la batería se degrada.

Luego de 770 ciclos, la batería presenta una degradación cercana al 25 %, la resistencia interna presenta un incremento de 25 % y 60 % para mediciones realizadas en un 70 % y 30 % del SoC nominal de la batería. Además del análisis realizado con PCA y PLSR sobre los parámetros ajustados de un modelo de circuito equivalente y las frecuencias de excitación de las mediciones de impedancia, es posible obtener un modelo lineal basado en 3 parámetros del modelo de circuito equivalente, que estime el SoH, con un coeficiente de determinación de 0.9794. Para el caso de frecuencias de excitación, el modelo basado en las frecuencias 191[Hz] y 256[Hz], se obtiene un coeficiente de 0.8925, mientras que para el modelo basado en las frecuencias 1.89[Hz] y 2.62[Hz], se obtiene un coeficiente de 0.9476. Por otra parte, se tiene que a pesar de que la generación de calor no aumenta de forma considerable en la degradación, la evolución de la proporción de calor generado en el tiempo, sí aumenta de forma notable, debido a que los ciclos presentan una menor duración. Como consecuencia de esto, la batería experimenta un aumento en la temperatura según la ventilación que posea.

Se concluye que se pueden obtener indicadores del estado de salud con un buen desempeño, tanto basados en frecuencias, como en un modelo de circuito equivalente. Además se establece la proporción de calor generado en el tiempo, como métrica para la definición del término de la vida útil de una batería de ion-litio.

A mi madre, por su gran amor y bondad

Agradecimientos

Primero que todo, quiero agradecer a mi familia. A mi madre, Mirta, por su inmenso amor, con el cual me ha formado y guiado en la vida; por su sabiduría y generosidad, que me llenan el corazón al saber lo afortunado que soy de que sea mi madre. A mi padre, Nelson, por su esfuerzo de cada día, para que nunca nos falte nada. A mis hermanos, Christian y Rodrigo, a los cuales amo profundamente, los admiro y considero mis ejemplos a seguir.

Quiero agradecer a mi profesor guía, Marcos Orchard, quién siempre ha demostrado ser atento, receptivo y generoso, para atender dudas, dar dirección y guiar este último proceso en la universidad.

También quiero agradecer de manera especial a mi amiga, compañera y pareja, Lisa. Agradecer por la fortuna de haberla conocido en la facultad en los primeros años y por la inmensa felicidad y amor que ha traído a mi vida. Gracias por lo que me has enseñado, por el amor tan generoso que siempre manifiestas, y por las tardes de risas y sencillez que vivimos en este trayecto.

Gracias a mis cartoneros de corazón, Angelo, Seba, JK, Tami, Lisa, Papita, Kirby, por estar siempre ahí. Por hacer de este viaje, un conjunto de aventuras, aprendizajes y alegrías inolvidables. Al equipo del laboratorio de control avanzado, Vannesa, César, David, Francisco, y en especial a Aramis, que me ayudó y guió en las distintas tareas del laboratorio. Agradezco también a mis amigos de la casa, Diego y Saúl, que estuvieron en las buenas y en las malas.

A las personas que conocí a lo largo de los años en la universidad, que con sus particularidades me enseñaron muchísimas cosas. Por las innumerables historias, por los momentos notables y por la inmensurable alegría que trajeron a mi vida.

Agradezco también el apoyo y consideración que tuvieron compañeros y jefes en Komatsu, en brindarme la oportunidad de trabajar con ellos y al mismo tiempo otorgarme el espacio suficiente para concluir este trabajo de tesis.

Muchas gracias a todos los que fueron parte de esta gran etapa.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Objetivo General	2
1.2. Objetivos Específicos	2
1.3. Hipótesis de Trabajo	3
2. Marco Teórico	4
2.1. Baterías de Ion-Litio	4
2.1.1. Conceptos Importantes Relacionados a la Degradación de las Baterías de Ion-Litio	5
2.2. Reducción de la Capacidad en Baterías de Ion-Litio	7
2.2.1. Degradación acelerada en el ciclado de baterías de ion-litio	8
2.2.2. Degradación debida al almacenamiento	15
2.3. Estado del Arte Acerca de la Estimación del SoH	18
2.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	21
2.5. Modelo de Circuito Equivalente	27
2.6. Generación de Calor en Baterías de Ion-Litio	32
2.7. Principal Component Analysis	35
2.8. Partial Least Squares Regression	37
3. Metodología e Implementación de las Pruebas Experimentales	39
3.1. Diseño de Perfil de Descarga	39
3.2. Automatización de Ciclado en SMU	42
3.3. Ajuste de Parámetros para Pruebas de EIS	44
3.4. Ajuste de Modelos de Circuitos Equivalentes	48
3.5. Puesta en Funcionamiento de Cámara de Temperatura	50
4. Análisis y Discusión de Resultados	52
4.1. Degradación de la batería y decaimiento de la capacidad total	52
4.2. Evolución de la resistencia interna en el ciclado	54
4.3. Evolución de la curva de Nyquist en la degradación	56
4.4. Evolución de Parámetros de Modelo de Circuito Equivalente en la Degradación	59
4.5. Análisis de componentes principales de frecuencias de excitación	65
4.6. Análisis con PLSR de frecuencias utilizadas en mediciones de EIS	68
4.7. Análisis con PLSR de parámetros de modelo de circuito equivalente	73
4.8. Evolución del calor generado por la celda y energía entregada a la carga, en el ciclado	76

4.9. Resultados de modelo de estimación de temperatura	80
4.10. Evolución de temperatura final de descarga en el ciclado	82
Conclusiones	85
Bibliografía	86

Índice de Tablas

2.1. Parámetros de modelo de estimación de la temperatura de una batería de ion-litio, presentado en [21]	34
4.1. Frecuencias de excitación utilizadas en mediciones de EIS	65
4.2. Coeficiente de determinación obtenido según par de frecuencias utilizadas en un modelo de regresión lineal	70

Índice de Ilustraciones

2.1. Esquema de descarga y carga de una batería de ion-litio. [52]	5
2.2. Evolución de la capacidad de una batería de ion-litio según el número de ciclos [39]	7
2.3. Ciclos de vida de las baterías de ion-litio según la temperatura de operación [11]	8
2.4. Proceso de carga/descarga en los electrodos, con a) todos los iones de litio disponibles, b) antes de la recuperación de una reacción por intercalación, c) después de un tiempo de recuperación, con insuficiencia de iones de litio para sostener el C-rate utilizado. [36]	10
2.5. Efecto de C-rate en la disminución de la capacidad. [47]	11
2.6. Efecto de la sobrecarga en la disminución de la capacidad. [9]	13
2.7. Cantidad de ciclos experimentados según la profundidad de carga. [12]	14
2.8. Cambios inducidos en una batería de ion-litio para calcular la impedancia interna. [35]	15
2.9. Efecto del SOC y temperatura en la degradación de baterías en almacenamiento. [7]	16
2.10. Efecto de la temperatura y SOC en la pérdida de potencia, para baterías en almacenamiento. [7]	17
2.11. Incremental Capacity para diferentes puntos de degradación. [50]	20
2.12. Gráfico de Nyquist con componentes eléctricos que modelan las distintas secciones de la curva. [23]	23
2.13. Gráfico de Nyquist de una batería de ion-litio. [41]	23
2.14. Influencia del SoC en las bajas frecuencias de mediciones de EIS. [51]	24
2.15. Influencia de la temperatura en las de mediciones de EIS. [51]	25
2.16. Relación de SoH de salud de una batería con el desplazamiento hacia la derecha de las curvas de Nyquist. [51]	26
2.17. Descripción individual de los componentes de un circuito equivalente [51] . .	27
2.18. Diagrama esquemático del modelo de resistencia interna [14]	28
2.19. Diagrama esquemático del modelo RC [14]	28
2.20. Diagrama esquemático del modelo de Thevenin [14]	29
2.21. Diagrama esquemático del modelo PNGV [14]	30
2.22. Diagrama esquemático del modelo de polarización dual [14]	30
2.23. Modelo de circuito equivalente basado en el modelo de polarización dual, extendido y simplificado	31
2.24. Comparación de cambio de entropía para baterías de ion-litio de diferente composición química [46]	32

3.1. Perfil para ciclos 1C con pulsos a 0.5C en 70 %, 50 % y 30 % del SOC	41
3.2. Perfil para ciclos 2C con pulsos a 1C en 70 %, y 30 % del SOC	41
3.3. Imagen de SMU 2460 SourceMeter, de la compañía Keithley Instruments	42
3.4. Ventana principal de ajuste de parámetros para medición de EIS	44
3.5. Propiedades principales de Análisis de respuesta en frecuencia para medir impedancia	45
3.6. Presencia de ruido debido a una baja amplitud de corriente	45
3.7. Pérdida de linealidad en el proceso de medición debido a una alta amplitud de corriente	46
3.8. Ejemplo de un resultado aceptable de la prueba Kronig-Kramers	47
3.9. Propiedades principales de herramienta Fit and Simulation	49
3.10. Ejemplo de circuito propuesto para ser ajustado en herramienta Fit and Simulation	49
3.11. Cámara de temperatura EZT-570i, de la compañía Cincinnati Sub-Zero	50
3.12. Interfaz gráfica de cámara de temperatura EZT-570i	50
3.13. Región estándar de funcionamiento para control de temperatura y humedad	51
4.1. Decaimiento de la capacidad para los ciclos a 1C y 2C	53
4.2. Evolución de la resistencia interna para los ciclos a 1C y 2C	55
4.3. Evolución de la curva de Nyquist en función de los ciclos	56
4.4. Evolución de parte real pura de las curvas de Nyquist en función del SoH	57
4.5. Dependencia del módulo de la impedancia con la frecuencia de excitación utilizada en distintos SoC	57
4.6. Comparación de dependencia de la frecuencia de excitación utilizada en distintos SoC entre una batería nueva y una degradada	58
4.7. Simulación de ECM ajustado sobre datos experimentales	59
4.8. Evolución de R1 y R2 en el ciclado	60
4.9. Evolución de R3 y R4 en el ciclado	60
4.10. Evolución de C1 y C2 en el ciclado	61
4.11. Evolución de C3 y C4 en el ciclado	61
4.12. Evolución de R5 y L1 en el ciclado	62
4.13. Evolución de tau1 y tau2 en el ciclado	63
4.14. Evolución de tau3 y tau4 en el ciclado	63
4.15. Evolución de resistencia interna total en el ciclado	64
4.16. Varianza acumulada según el número de componentes	66
4.17. Loading plot de las frecuencias de excitación utilizadas en el cálculo de la impedancia de la batería	66
4.18. Score plot de las frecuencias de excitación utilizadas en el cálculo de la impedancia de la batería	67
4.19. PLSR de frecuencia de excitación	68
4.20. PLSR de frecuencia de excitación, sin <i>outliers</i>	69
4.21. PLSR de conjunto reducido de frecuencias de excitación	70
4.22. Ajuste lineal de conjunto reducido de frecuencias de excitación con coeficientes obtenidos de PLSR	71
4.23. PLSR de conjunto reducido de frecuencias de excitación	72
4.24. Ajuste lineal de conjunto reducido de frecuencias de excitación con coeficientes obtenidos de PLSR	72

4.25. PLSR de parámetros de modelo de circuito equivalente	73
4.26. PLSR de parámetros de modelo de circuito equivalente, sin outliers	74
4.27. PLSR de conjunto reducido de parámetros de modelo de circuito equivalente	75
4.28. Ajuste lineal de conjunto reducido de parámetros de modelo de circuito equivalente con coeficientes obtenidos de PLSR	75
4.29. Evolución del calor generado por la celda para las pruebas a 1C y 2C	76
4.30. Evolución de la energía entregada a la carga en las pruebas a 1C y 2C	77
4.31. Evolución de la proporción de calor generado por la resistencia interna normalizado por el tiempo total de descarga a 1C y 2C	78
4.32. Evolución de la capacidad y de la proporción de calor generado en el tiempo por la resistencia interna	79
4.33. Comparación entre temperatura estimada con temperatura medida de celda prueba a 1C	80
4.34. Comparación entre temperatura estimada con temperatura medida de celda prueba a 2C	81
4.35. Evolución de temperatura final de descarga para pruebas a 1C	82
4.36. Evolución de temperatura final de descarga para pruebas a 2C	83

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad, producto del desarrollo tecnológico industrial en diversas e incontables áreas de la sociedad, es que la energía de muchos de los sistemas eléctricos desarrollados se ha vuelto un factor limitante en cuanto a temas relacionados con portabilidad, autonomía, confiabilidad, entre otros. Los sistemas eléctricos y electrónicos pueden ser alimentados de diversas formas según la aplicación y factores adyacentes propios del diseño, pero cabe destacar la existencia de muchos que requieren en su concepción, la necesidad de funcionar independientes de las redes eléctricas convencionales o de forma alternativa poseer un respaldo de energía respecto al posible cese de la provisión de energía por parte de la red eléctrica convencional. De esta forma es que la idea de un dispositivo acumulador de energía (ESD, del inglés *Energy Storage Device*) es una solución a muchos problemas y desafíos de la sociedad. En este sentido, se destaca la participación de las baterías de ion-litio, un tipo de acumulador de energía que ha tenido un rol protagonista en el mercado mundial, en cuanto a la solución en problemas de respaldo de energía o portabilidad de los sistemas mismos. Dicha participación es respaldada por las destacables características de su tecnología que brinda múltiples ventajas, entre las cuales se nombran su alta densidad energética, alta cantidad de ciclos de carga/descarga, baja velocidad de descarga, bajo costo económico, entre otras. Es por estas razones, que estos ESD han sido ampliamente utilizados en dispositivos móviles tales como computadores personales, teléfonos inteligentes, tablets, reproductores de música, cámaras de video, además parte de sistemas más grandes como, vehículos eléctricos, bicicletas eléctricas, vehículos aéreos no tripulados, etc.

Debido a la gran relevancia de estos dispositivos en el marco del mercado mundial y las características propias de los sistemas en los cuales se utilizan, es que se hace imprescindible conocer de mejor forma cómo estos componentes se desenvuelven en las aplicaciones, con el fin de comprender por ejemplo, la energía que conservan en un instante específico, la cual no es una magnitud que se pueda medir de forma directa, y por lo tanto, para tener una idea de esta, es necesario poder estimarla a partir de otro tipo de información presente. El concepto de energía acumulada en dichos dispositivos se denomina, estado de carga (SoC, del inglés *State of Charge*). También puede ser necesario conocer el estado de salud de la batería (SoH, del inglés *State of Health*), el cual tiene relación con la cantidad de carga máxima que puede almacenar el dispositivo, respecto al máximo conservado en el principio de su vida (BoL, del inglés *Beginning of Life*), esto es, antes de cualquier utilización. Además el SoH, tiene

relación con la forma de determinar el término de la vida útil de la batería (EoL, del inglés *End of Life*), el cual es un factor relacionado con la eficiencia de la batería respecto a sus valores nominales.

El estado de salud de las baterías, ha sido una de las características más complejas de estimar por varias razones. La variación que presenta este fenómeno en el tiempo es relativamente lento si se compara como por ejemplo con el estado de carga. Por esta razón, tener un volumen importante de datos para estudiar los diferentes factores que afectan a esta magnitud, es de mayor complejidad. Factores tales como, tasa de descarga utilizada (en inglés, *C-rate*), tasa de carga de la celda, temperatura del entorno de la celda, temperatura propia de la celda en operación, afectan al estado de salud de la celda en magnitudes y periodos variables. Además, la definición misma del estado de salud, se relaciona con la cantidad máxima de carga almacenada, que no puede ser medida, hasta una completa descarga de la celda, por lo cual el proceso de estimación de esta variable se hace un tanto más complicada de obtener. En relación al estudio del estado de salud de baterías de ion-litio, se han realizado esfuerzos utilizando métodos tales como, filtro de partículas, filtro de kalman unscented, caracterización de circuitos eléctricos equivalentes, etc. [33], [32], [40]

Entre las técnicas y herramientas utilizadas acerca de la estimación del estado de salud de las baterías de ion-litio, se destaca el uso de la espectroscopía de impedancia electroquímica (del inglés, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, desde ahora EIS), la cual consiste en realizar pequeñas perturbaciones en un barrido discreto en frecuencias, en un determinado rango sobre la batería en estudio, con el fin de conocer la impedancia resultante de cada perturbación realizada y así tener una idea del comportamiento de la batería ante diferentes estímulos. De esta forma, se puede relacionar la evolución de los puntos obtenidos en un instante específico de la vida de la batería, con otros en el cual se presente la degradación misma de la batería.

1.1. Objetivo General

Este trabajo tiene como por objetivo general, determinar una frecuencia de excitación específica utilizando la EIS y estudiar una nueva definición del término de vida útil de una batería de ion-litio, considerando el aumento de la ineficiencia, expresada como un aumento en la generación de calor debido al incremento en la impedancia interna de la batería.

1.2. Objetivos Específicos

Entre los objetivos específicos, se encuentra estudiar los parámetros necesarios para realizar las mediciones de EIS asociadas al equipo PGSTAT302N, de la compañía Metrohm Autolab, dispuesto en el Laboratorio de Diagnóstico y Pronóstico de Fallas del departamento de ingeniería eléctrica de la Universidad de Chile. La celda de ion-litio en la cual se realizan las mediciones, es una celda de la marca Panasonic, modelo CGR650CG, de voltaje nominal 3.7[V] y capacidad nominal 2250[mAh].

Por otra parte, debido al interés de estudiar la degradación de la batería según la cantidad de ciclos de trabajo, se requiere la utilización de un ciclador automático. Por esto, se requiere diseñar el código fuente para programar los ciclos de carga y descarga en un computador, con conexión a la unidad de fuente y medida (SMU, del inglés *Source Meter Unit*), de la compañía Keithley, modelo 2460, la cual gestiona el voltaje y la corriente suministrada o exigida, de la batería de ion-litio.

Debido a que la temperatura es una variable que influye en la capacidad de la batería, se requiere mantener esta variable de forma constante, para utilizar las herramientas mencionadas y realizar los análisis detallados, de forma que no exista dependencia sobre la temperatura. Para esto, se utiliza la cámara de temperatura, modelo EZT-570i, de la compañía Cincinnati Sub-Zero, por lo tanto se requiere la puesta en marcha del equipo y la conjunta investigación para el correcto funcionamiento.

Estudiar la evolución de circuitos eléctricos equivalentes ajustados según las curvas de Nyquist generadas por la EIS sobre la batería de ion-litio en el transcurso de los experimentos.

Estudiar la evolución de la generación de calor por parte de la resistencia interna de la batería, con el motivo de determinar de forma rigurosa, en el sentido de pérdida de eficiencia, el término de la vida útil de la batería de ion-litio.

1.3. Hipótesis de Trabajo

De acuerdo a diferentes estudios que relacionan la evolución de las curvas de Nyquist (generadas en las mediciones de EIS) con la degradación de las baterías de ion-litio o la determinación de sobrecargas sufridas en packs de baterías, se propone que la impedancia interna calculada con una frecuencia de excitación específica puede ser un indicador altamente correlacionado con el SoH de la batería de ion-litio. De esta forma, se podría desarrollar un dispositivo de una mayor simplicidad a un equipo potencióstato/galvanostato, que pueda determinar en línea el SoH de una batería, a bajo costo, económico y computacional.

Capítulo 2

Marco Teórico

En el presente capítulo se muestran conceptos básicos y definiciones acerca de las baterías de ion-litio. Además se detalla el estado del arte de métodos relacionados con la estimación del estado de salud y generación de calor de baterías de ion-litio.

2.1. Baterías de Ion-Litio

Una batería de ion-litio es un ESD, el cual transforma la energía química almacenada en su estructura, en energía eléctrica a través de una reacción de óxido-reducción. La reacción química producida es reversible, en la cual las distintas partes de la batería, conocidas como, el ánodo, el cátodo y el electrolito, tienen diferentes funciones que permiten el flujo de iones y electrones. Cabe destacar que las baterías, se clasifican en dos tipos, las del tipo primarias y secundarias. La diferencia entre ambas es que las del tipo primarias, que debido a su naturaleza no pueden ser recargadas cuando su energía se agota, y las del tipo secundarias, que pueden ser cargadas, como es el caso de las baterías de ion-litio.

A pesar que el término *batería* se utiliza comúnmente para referirse al dispositivo acumulador general de energía de un aparato en particular, muchas veces dicho dispositivo está compuesto de varias *celdas*, las cuales se disponen en serio o paralelo, dependiendo del voltaje específico de salida o de la capacidad [27]. De esta forma, generalmente una batería es un conjunto de celdas dispuestas de forma inteligente para dar solución al desafío presentado. Sin embargo, en el presente trabajo se mencionará ambos conceptos como idénticos y si es necesario se especificará cuando se mencione un conjunto de estas.

Acerca de los componentes principales de la batería antes mencionados, se tiene que el ánodo o electrodo negativo, es el elemento reductor, por lo tanto entrega electrones al circuito externo y se oxida en la reacción electroquímica. En cambio, el cátodo o electrodo positivo, es el elemento oxidante, por lo tanto absorbe los electrones del circuito externo y se reduce en la reacción electroquímica. Por otra parte, el electrolito, es el conductor iónico, el cual provee de un medio para la transferencia de carga, como iones, entre el ánodo y el cátodo [27]. En la Figura 2.1, se muestran dos esquemas relativos al funcionamiento de un batería

en sus procesos de descarga y carga.

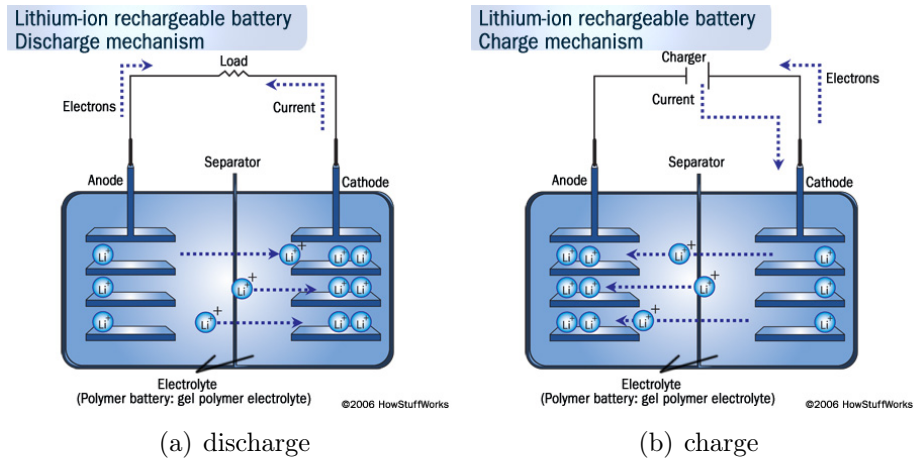


Figura 2.1: Esquema de descarga y carga de una batería de ion-litio. [52]

2.1.1. Conceptos Importantes Relacionados a la Degradación de las Baterías de Ion-Litio

- **Estado de Carga** (en inglés, State of Charge, SoC): El estado de carga es un indicador de la cantidad de carga remanente en la batería en relación a la carga almacenada cuando la batería se encuentra completamente cargada.

A diferencia de otros sistemas en los cuales se puede medir directamente la cantidad de combustible para determinar la energía total almacenada del sistema, en una batería de ion-litio la energía química almacenada no puede ser obtenida directamente, sino que debe ser estimada a partir de otros valores [49].

Existen diferentes tipos de métodos que intentan estimar el estado de carga de una batería de ion-litio. Entre los cuales se destacan varios, tales como modelos de circuito equivalente i.e. RC, Thevenin, PNGV, [14], Método de voltaje de circuito abierto [53], Coulomb Counting [26], Neural Networks [55], Fuzzy Control methods [25] y filtro de Kalman extendido [30].

- **Estado de Salud** (en inglés, State of Health, SoH): El estado de salud es un indicador de la capacidad máxima de carga de una batería bajo condiciones de carga y descarga nominales. Generalmente dicho indicador se compara respecto a la capacidad máxima de la misma batería cuando está nueva, bajo condiciones de carga y descarga nominales. Es por esto, que generalmente el estado de salud se expresa como un porcentaje.

Existen variados métodos de estimación del estado de salud de baterías de ion-litio. Entre estos se destacan, el método de modelo de parámetros basado en la resistencia DC [18], identificación en lazo cerrado, basado en impedancia AC [17], filtro extendido de kalman [24], lógica difusa[37].

- **C-rate**: El C-rate, corresponde a la tasa a la cual una batería es descargada relativa a su capacidad nominal.

Se conoce que varios factores afectan en la degradación de las baterías de ion-litio, tales como la sobrecarga, el conservar las baterías en un elevado estado de carga por un

prolongado tiempo, la temperatura, entre otros. Además se conoce que el C-rate que es uno de los factores fundamentales en la degradación de las baterías [9].

- **Profundidad de Descarga** (en inglés, Depth of Discharge, DoD): La profundidad de descarga, es el porcentaje de la capacidad de la batería que ha sido descargada respecto de su máximo.
- **Resistencia Interna**: La resistencia interna, corresponde a la resistencia eléctrica total dentro de una batería. Es diferente al cargar y descargar, además de cambiar según las condiciones de operación de la batería.
- **Protocolo de Carga, Corriente Constante-Voltaje Constante** (en inglés, Constant Current-Constant Voltage CC-CV): La carga de las baterías de ion-litio, comúnmente es realizada en dos fases, utilizando el protocolo CC-CV. El cual consiste en una primera fase de carga a corriente constante, generalmente establecida a $0.5C$, y se mantiene esta fase hasta que el voltaje de la batería alcance su voltaje máximo, con lo cual se marca el inicio de la segunda fase. Esta segunda fase se realiza a voltaje constante, es decir, se mantiene el voltaje máximo de la batería ya alcanzado y la corriente comienza a descender hasta un umbral de corriente mínimo, en el cual se establece que la batería ya se encuentra completamente cargada.

La corriente y el método de carga tiene un gran impacto en el tiempo de vida de una batería de ion-litio. Altas tasas de corriente de carga, aceleran considerablemente la degradación de la batería. [20].

- **Beginning of Life (BoL)**: BoL, corresponde al instante inicial en el que una batería comienza a ser utilizada por primera vez. De esta forma se determinan las condiciones de resistencia inicial, capacidad de carga inicial, que pasan a ser una referencia a medida que la batería va envejeciendo.
- **End of Life (EoL)**: EoL, corresponde al tiempo final de la vida de una batería. Este momento se determina generalmente cuando al realizar una descarga a $1C$, la capacidad de carga total entregada es de un 80 % o menos, respecto de la nominal.

2.2. Reducción de la Capacidad en Baterías de Ion-Litio

Acerca de la reducción de la capacidad en baterías de ion-litio, el principal factor asociado a este efecto, en un uso normal, es la pérdida de iones de litio y la pérdida de material activo en las reacciones electroquímicas, asociado al cátodo y ánodo. A lo largo de la vida útil de una batería de ion-litio, la degradación se puede separar en cuatro etapas, en las cuales se presentan diferentes evoluciones y dinámicas para este fenómeno. Dicha evolución se muestra en la Figura 2.2.

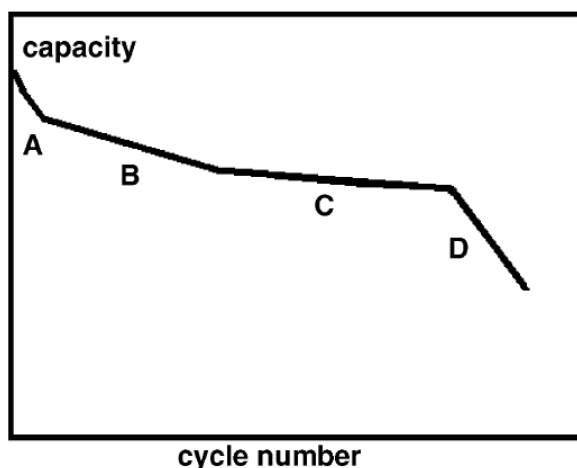


Figura 2.2: Evolución de la capacidad de una batería de ion-litio según el número de ciclos [39]

Como se aprecia, la pérdida de capacidad inicial es alta, pero no es muy extensa, respecto al número de ciclos. El rápido decrecimiento de la capacidad en la primera etapa de vida de una batería, puede ser explicado por la pérdida de iones de litio, en la capa que se forma entre el ánodo y el electrolito. Esta capa, denominada interfaz sólida de electrolito (SEI, en inglés "Solid Electrolyte Interphase"), se forma como efecto secundario de las reacciones de los iones de litio, con el ánodo. El crecimiento de esta capa comienza a decaer rápida y gradualmente debido a que la misma formación, comienza a dificultar la adición de más iones en la interfaz [56].

En la segunda etapa, dado que la capa SEI se ha formado en el ánodo, menos material activo está disponible y menos iones de litio pueden ser intercalados en el ánodo durante la carga. La intercalación es la inclusión reversible de moléculas o un grupo de ellas en otro grupo más grande de moléculas. Como resultado de la disminución de material activo, la tasa de pérdida de iones de litio también disminuye. Durante una continua intercalación y desintercalación de iones de litio, la SEI puede romperse, lo cual da paso a disponer de una mayor cantidad de material activo. Esto causa que el ánodo tenga una mayor interacción con los iones de litio, engrosando la SEI de manera menos uniforme, por lo tanto, perdiéndose la porosidad y los iones de litio.

En la tercera etapa, la degradación del material activo en el cátodo es mayor que la pérdida de iones de litio. En la interfaz que existe entre el cátodo y el electrolito, se forma una capa similar a la SEI, la cual se denomina interfaz sólida permeable (SPI, en inglés "Solid

Permeable Interphase"). La formación de esta capa también aumenta con el ciclado y limita el material activo del cátodo.

En la última fase, la tasa de degradación del cátodo aumenta considerablemente. En esta etapa, existe una menor cantidad de material activo en el cátodo, respecto a la cantidad de iones de litio disponible en el ciclado. De esta forma, no todos los iones de litio que fueron intercalados en el ánodo durante la carga, pueden ser intercalados en el cátodo durante la descarga. Consecuentemente, más iones quedan atrapados en el ánodo. El cátodo en esta fase se encuentra completamente intercalado en la descarga, lo cual aumenta la pérdida de material activo. Estos efectos causan una acelerada degradación y la capacidad disminuye rápidamente.

2.2.1. Degradación acelerada en el ciclado de baterías de ion-litio

Temperatura

La temperatura tiene una fuerte influencia en la capacidad de una celda de ion-litio. Las celdas tienen un rango de temperatura óptimo, el cual al ser traspasado puede tener un efecto de pérdida de capacidad, tanto temporal como permanente. En la Figura 2.3, se puede apreciar las zonas de baja y alta temperatura que generan una disminución en la capacidad de las baterías.

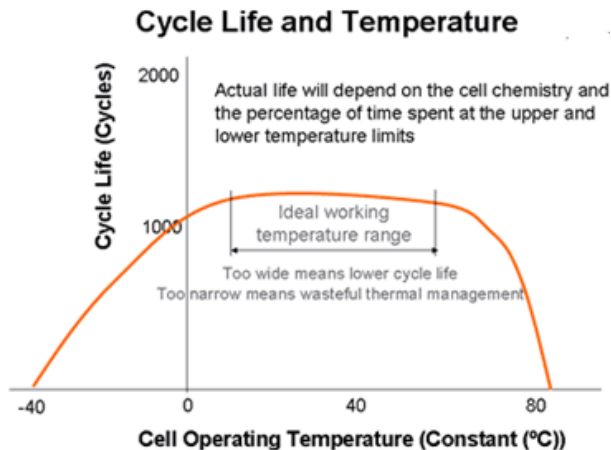


Figura 2.3: Ciclos de vida de las baterías de ion-litio según la temperatura de operación [11]

Las altas temperaturas tienen la característica de incrementar la potencia y la capacidad de descarga de las celdas de ion-litio. Esto debido a que la energía de activación disminuye. Además las altas temperaturas permiten que los iones de litio puedan difundir más rápido, por lo tanto, una mayor corriente puede fluir a través de estas.

En el largo plazo, las altas temperaturas generan un daño sobre las celdas, debido a que la SEI se deteriora y quiebra con mayor facilidad, y de esta forma se desprende al electrolito. Al ocurrir esto, el material activo del ánodo queda parcialmente expuesto nuevamente, entonces las partículas de la SEI, se precipitan nuevamente al ánodo, pero esta vez con una menor

porosidad, con lo cual la conductividad del ánodo disminuye. Este mismo efecto se produce en la SPI en el cátodo.

Además, debido a las altas temperaturas, se pueden producir desprendimientos del cátodo, los cuales pueden terminar precipitando al ánodo, produciendo un engrosamiento mayor de la SEI. Este fenómeno, puede ocasionar una deformación del ánodo, disminuyendo la conductividad y la capacidad de la celda [45].

En la región de bajas temperaturas, la energía de activación de las reacciones químicas, será mayor. De esta forma, los procesos de intercalación y desintercalación, requerirán más energía, por lo tanto, menos iones de litio participan en el proceso activo. Esto produce una disminución temporal de la capacidad de la celda.

Además con las bajas temperaturas, se incurre en un menor voltaje de celda, que tiene influencia sobre la potencia que es capaz de entregar la batería. Debido a que la difusión de los iones de litio es menor, la corriente capaz de proveer también es menor. Estos efectos son temporales, y tanto la potencia como la capacidad son restauradas cuando se regresa a un rango de temperatura óptimo.

Por otra parte, las bajas temperaturas también tienen un efecto permanente en la degradación de las baterías. Este efecto se hace presente en la carga de la celda y se denomina, revestimiento de litio (en inglés, Lithium Plating). El fenómeno consiste en que como la intercalación de los iones de litio, no pueden pasar tan rápido como la energía eléctrica que se transfiere, el ánodo presenta potenciales capaces de hacer reaccionar los iones de litio a metal de litio. El metal de litio, es depositado en el ánodo y bloquea los poros de la SEI. Posteriormente, se forman dendritas de metal de litio, las cuales crecen lentamente hacia el cátodo. Debido a la corrosión, el litio metálico comienza a invadir el electrolito y puede perforar el separador que existe en este. Como resultado de esto, se puede llegar a formar un camino entre el ánodo y el cátodo, provocando un corto circuito [38], [43].

C-rate

El C-rate es la corriente de carga o descarga, escalada a la corriente nominal. De esta forma, el C-rate tiene una influencia sobre la degradación, dado que su valor está ligado a la cantidad de reacciones electroquímicas presentes dentro de las baterías. El proceso de carga y descarga en la interfaz electrodo/electrolito es explicada en la Figura 2.4.

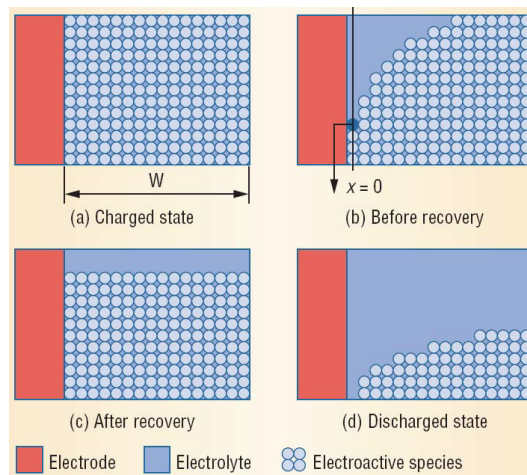


Figura 2.4: Proceso de carga/descarga en los electrodos, con a) todos los iones de litio disponibles, b) antes de la recuperación de una reacción por intercalación, c) después de un tiempo de recuperación, con insuficiencia de iones de litio para sostener el C-rate utilizado. [36]

Cuando todos los iones de litio están disponibles en el electrolito como se muestra en la Figura 2.4 a), la superficie del electrodo está completamente cubierta por iones. Durante la intercalación los iones de litio de la superficie, dejan el electrolito como se aprecia en la Figura 2.4 b). En este proceso, la reacción química asociada a la intercalación, no puede ser sostenida sobre la superficie completa del electrodo, ya que la velocidad de difusión es menor que la velocidad de la reacción. Como resultado de esta diferencia, se produce un gradiente de concentración en el electrolito. Esto genera un aumento de la impedancia interna de la batería. Cuando esto se mantiene por un largo tiempo, se puede producir daño en la celda debido a un sobrepotencial. Luego de un periodo de recuperación, los iones de litio difunden a un área en los cuales existe una menor concentración de estos, lo cual permite llegar a un nuevo equilibrio, como se muestra en la Figura 2.4 c). En la Figura 2.4 d), se muestra el efecto que ocurre cuando todos los iones de litio presentes en la superficie del electrodo, ya fueron intercalados, por lo tanto, la corriente se detiene, aún cuando existen iones de litio presentes en el electrolito. Esto se ve reflejado como una pérdida temporal de la capacidad. Dicha pérdida, puede ser recuperada luego de un tiempo de reposo o cuando se disminuye la corriente utilizada. De esta forma, utilizando un mayor C-rate, la pérdida de capacidad temporal es mayor.

La insuficiente tasa de difusión de iones de litio, produce que la caída de voltaje de polarización aumente. Producto de esto, además de la caída de voltaje dado por los efectos ohmicos, la caída de voltaje es mayor. Mayores C-rates, producen una caída de voltaje mayor. De esta forma, el voltaje de corte puede ser alcanzado antes, respecto a cuando se utilizan menores C-rates, esto resulta en una pérdida de capacidad, que puede ser recuperada al disminuir el C-rate utilizado. Este fenómeno se puede apreciar en la Figura 2.5.

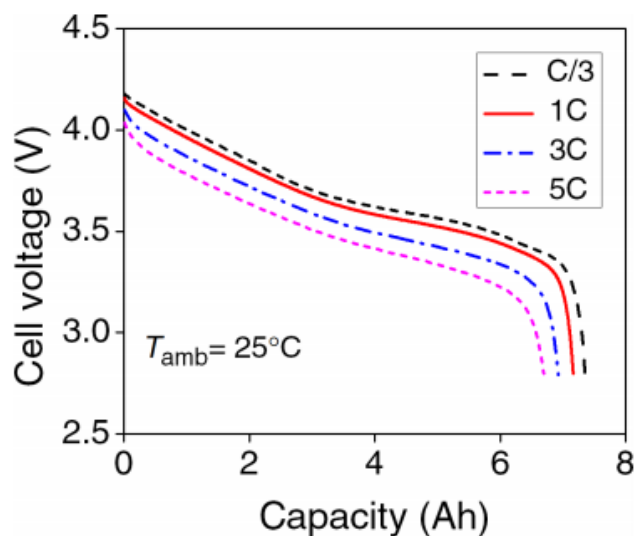


Figura 2.5: Efecto de C-rate en la disminución de la capacidad. [47]

Al cargar una celda a mayores C-rates, el voltaje máximo es alcanzado en un menor SoC, debido a que el voltaje generado por la resistencia interna, está incluido en el voltaje máximo, en el proceso de carga. Por esta razón, generalmente las baterías son cargadas utilizando el protocolo CCCV. De todas formas, existen cargadores rápidos, los cuales solo cargan hasta el voltaje máximo con una corriente constante, pero debido a esto, la capacidad cargada será menor.

Tanto como para los procesos de carga y descarga, la caída de voltaje producto de la resistencia interna, será mayor para valores más grandes de C-rate. Por esto, la eficiencia será menor y la energía perdida será principalmente disipada en forma de calor.

El uso continuo de altos C-rates, no solo causan pérdida temporal de capacidad, sino que también daño en la celda y reducción permanente de la capacidad. Durante la operación de la celda, la resistencia interna produce una caída de potencial en la celda. La potencia generada por dicho efecto obedece a la ley de ohm, por lo tanto tiene relación directa con la resistencia interna y relación cuadrática con la corriente de la celda. Consecuentemente, una mayor corriente genera un incremento en el calor generado que causa que aumente la temperatura de la celda. Esto invoca los efectos de degradación acelerada asociados a los mecanismos de degradación por altas temperaturas.

Además el uso de continuo de corrientes altas sobre la celda, puede causar un efecto de sobrepotencial en los electrodos. La intercalación y desintercalación de los iones de litio pueden no ocurrir lo suficientemente rápido, por lo que se puede generar el efecto de revestimiento de litio y corrosión, lo cual conlleva una degradación acelerada de la celda [57].

Por otra parte, el uso de pulsos cortos de corriente difícilmente dañan la celda. Estos pulsos cortos solo causan que los iones de la superficie del electrodo reaccionen, y si los periodos de recuperación son lo bastante prolongados para que los iones puedan difundir en la interfaz electrodo/electrolito, el efecto de sobrepotencial no se produciría. Además producto de los pulsos cortos, la generación de calor será menor, por tanto, no se tendrán los efectos

de degradación asociadas a las altas temperaturas.

En conjunto al sobrepotencial y el aumento de temperatura, producto del uso de altos C-rates, la capa SEI del ánodo tiende a quebrarse más frecuentemente. De esta forma, una mayor cantidad de material activo del ánodo es expuesto y la capa SEI, se comienza a recuperar nuevamente, reduciendo la cantidad de iones de litio presentes para las reacciones. Además mayores C-rates, causan mayor estrés en los electrodos, aumentando la deformación y la pérdida de material activo [45]. Estos efectos impactan en el decaimiento de la capacidad y la potencia de la celda. El uso continuo de altos C-rates, deben por lo tanto ser evitados, para alcanzar una larga vida útil de celdas de ion-litio.

State of Charge (SoC)

El estado de carga, también tiene una influencia en la acelerada degradación de las celdas de ion-litio. Se sabe que en un mayor SoC, mayor es la cantidad de energía almacenada en la celda.

En un alto SoC, el ánodo está altamente energizado y presenta una alta cantidad de iones de litio. De esta forma, la celda es más reactiva, y por ende, está más propensa a sufrir una acelerada degradación. Además en valores altos de SoC, la autodescarga es mayor. Más reacciones ocurren y la capa SEI tiende a crecer más. Por otro lado, el cátodo puede sufrir una mayor deformación al tener un mayor déficit de iones de litio y también experimentar una mayor inestabilidad termodinámica [45]. Además, en altos niveles de SoC, ocurre la oxidación del electrolito, el cual produce un aumento en la impedancia interna [8]. Estos efectos resultan en una disminución de la capacidad y potencia.

Los efectos mencionados anteriormente son más profundamente experimentados cuando las celdas están en reposo por un largo tiempo, como es el caso de conservarlas almacenadas sin uso. En cambio, cuando las celdas son cicladas, las variaciones del SoC, permiten que estos efectos sean aminorados.

Sobrecarga

La sobrecarga es el estado que presenta una batería cuando es cargada por sobre el voltaje especificado, lo que la lleva a operar por sobre su punto máximo de estrés. Al incurrir en este estado, se obtiene un aumento en la capacidad, pero los ciclos de vida de la batería se ven fuertemente reducidos. El efecto es más fuerte a medida que el voltaje de sobrecarga aumenta, como se aprecia en la Figura 2.6. Cuando se produce la sobrecarga, la energía es impulsada en la batería, pero debido a la escasez de iones de litio, la intercalación es cada vez más difícil. Esto se ve representado como un drástico aumento de la resistencia interna de la batería. Por esta razón, mayor energía es disipada y como consecuencia se tiene que la temperatura de la batería aumenta, causando los efectos de degradación relacionados a la presencia de altas temperaturas [34].

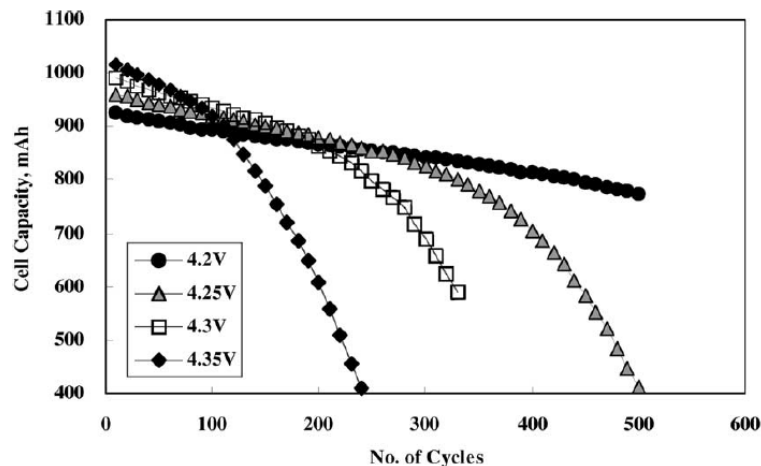


Figura 2.6: Efecto de la sobrecarga en la disminución de la capacidad. [9]

Además la sobrecarga, produce una descomposición del electrolito, formando compuestos insolubles, los cuales bloquean los poros de los electrodos, y también se produce una generación de gas [3]. La generación de gas aumenta la presión dentro de la celda, lo cual pone en riesgo la seguridad de la misma. Aparte de afectar el electrolito, se experimenta la oxidación del cátodo y aumenta la posibilidad de la formación del revestimiento de litio en el ánodo. La oxidación en el cátodo reduce el material activo para las reacciones, y el revestimiento de litio formado en el ánodo también reduce la cantidad de material activo en este electrodo. Por estas razones, la sobrecarga debe ser evitada bajo cualquier circunstancia.

Sobredescarga

La sobredescarga de una celda, se produce cuando la batería es descargada más allá de su voltaje de corte especificado, esto es, tomando parte del SoC negativo de esta. En esta condición existen dos mecanismos principales de degradación. La causa principal de degradación para este estado, está relacionada a la corrosión que se forma en los colectores y su disolución en el electrolito [31]. Dicha corrosión genera el desprendimiento de iones de cobre, los cuales no solo bloquean las partes activas de los electrodos, sino que también se depositan en el separador. El separador puede degradarse e incluso ser perforado por los iones de cobre, los cuales pueden traspasar hasta el cátodo. De esta forma, se puede generar un camino desde el ánodo hasta el cátodo, produciéndose un corto circuito. Además la corrosión puede inducir una pérdida de contacto de los colectores con el ánodo, lo cual resulta en una pobre conducción, con la consecuente pérdida de potencia. Dicho flujo de corriente puede generar sobrepotencial localizado en algunos sectores, lo cual puede disponer a la celda a un estado más susceptible a sufrir revestimiento de litio [6].

El segundo mecanismo de degradación tiene relación con la descomposición de la capa SEI en el ánodo. Dado que esta descomposición deja más material activo en el ánodo, mayor es la cantidad de iones de litio, los cuales se pierden al rellenar la capa, por tanto se produce un decaimiento de la capacidad de la celda [22].

La sobredescarga puede causar una severa degradación e incluso destruir una celda. Incluso

dado por la oportunidad de que se forme un corto circuito dentro de la batería, esta condición debe ser fuertemente evitada por el riesgo a la seguridad en la cual se incurre.

Profundidad de descarga (DoD)

El número de ciclos de una batería, está fuertemente relacionada con la profundidad de descarga que experimenta la batería en su utilización. Un ejemplo del número de posibles ciclos de vida que puede operar una batería según diferentes profundidades de descarga, se muestra en la Figura 2.7. Entre más profunda es la descarga, mayor es el efecto de intercalación y desintercalación que experimenta la celda en sus electrodos. De esta forma, la pérdida de iones de litio y material activo se acrecienta para mayor valores de DoD. Una mayor reducción de la capacidad se experimenta y por esta razón menos ciclos se pueden desarrollar.

Suponiendo que una celda no experimenta ningún tipo de degradación de acuerdo a la profundidad de descarga que experimenta, la carga o energía que sale de la celda, debería ser constante y por tanto no se experimentaría reducción de la capacidad. Esto es, una gran cantidad de ciclos cortos sería equivalente a una escasa cantidad de ciclos largos. Pero esto no ocurre en la realidad. Esto es, debido a que más allá de la profundidad de descarga en si misma, son los bajos SoC que se experimentan con altas profundidades de descarga, en los cuales el cátodo puede comenzar a acumular una cantidad de litio importante, distorsionando su estructura, además de comenzar a descomponerse y disolverse en el electrolito [22], [45]. Debido a esto se incurre en una reducción de la capacidad y por tanto se puede decir que la reducción de capacidad según la profundidad de descarga, está directamente relacionada con el deterioro sufrido en el cátodo.

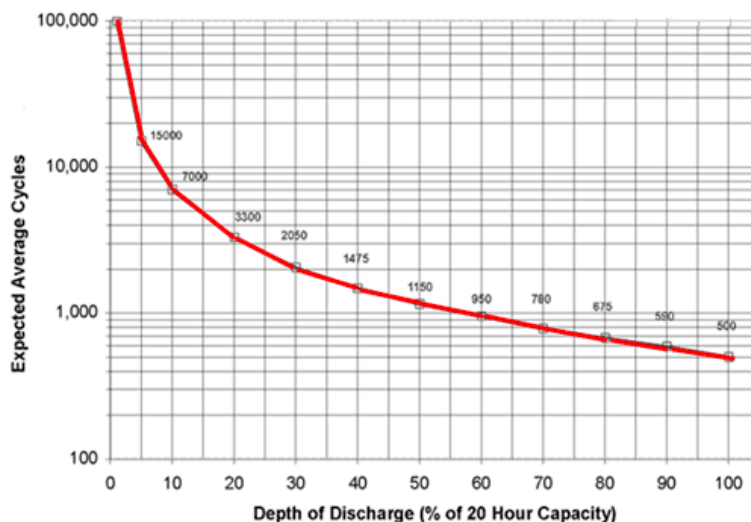


Figura 2.7: Cantidad de ciclos experimentados según la profundidad de carga. [12]

Impedancia interna

La impedancia interna posee una estrecha relación con la reducción de la capacidad de una batería de ion-litio. La caída de potencial interna que experimenta la batería está directamente relacionada con la impedancia interna que posee la batería, por esta razón, al incrementarse esta variable, se acortan los ciclos debido a que el voltaje de término de descarga de una batería se alcanza antes.

El modo de calcular la impedancia interna puede ser realizando una medición de espectroscopía de impedancia electroquímica, utilizando una señal de excitación sinusoidal, ya sea de corriente o voltaje, para así obtener su respuesta y de esa forma poder calcular la impedancia interna. Otra forma de caracterizar esta variable es como se detalla en [35], trabajo en el cual se propone calcular la impedancia interna mediante pulsos de corriente, considerando el efecto de desplazamiento del estado de carga sufrido por la batería en este procedimiento. Esta idea se muestra en la Figura 2.8, en la cual en la parte (a), se puede apreciar la respuesta en voltaje debido a los pulsos de corriente, y en la parte (b) los pulsos de corriente necesarios para generar los puntos en los cuales se basa el cálculo. En la Ecuación 2.1, se muestra el cálculo de la impedancia interna según los cambios de voltaje experimentados de acuerdo al cambio de corriente.

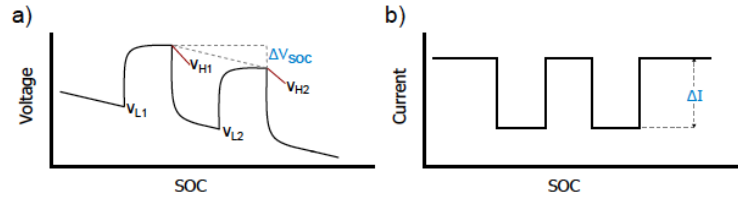


Figura 2.8: Cambios inducidos en una batería de ion-litio para calcular la impedancia interna. [35]

$$|Z_{int}| = \left| \frac{V_{H1} - V_{L2} - \frac{\Delta V_{SOC}}{2}}{\Delta I} \right| = \left| \frac{V_{H1} - V_{L2} - \frac{1}{4}(V_{L1} - V_{L2} + V_{H1} - V_{H2})}{\Delta I} \right| \quad (2.1)$$

2.2.2. Degradación debida al almacenamiento

Las baterías de ion-litio no solo presentan degradación como resultado del uso que experimentan, sino que también pueden experimentar degradación cuando estas no son usadas y son almacenadas un largo periodo de tiempo. Mientras la batería se encuentra en reposo, el material activo del ánodo aún se encuentra expuesto al electrolito a través de la porosa capa SEI, lo cual puede llevar a reacciones que pueden engrosar la capa SEI. De todas formas, las celdas almacenadas con las condiciones correctas experimentan una degradación mínima, pero en altos niveles de SoC y a altas temperaturas la reducción de capacidad será más severa.

Un ejemplo de la reducción de la capacidad a diferentes SoC y temperaturas se muestra

en la Figura 2.9. Se puede notar que a pesar de no existir reacciones químicas producto del uso, la influencia de la temperatura y del SoC en la degradación es relevante.

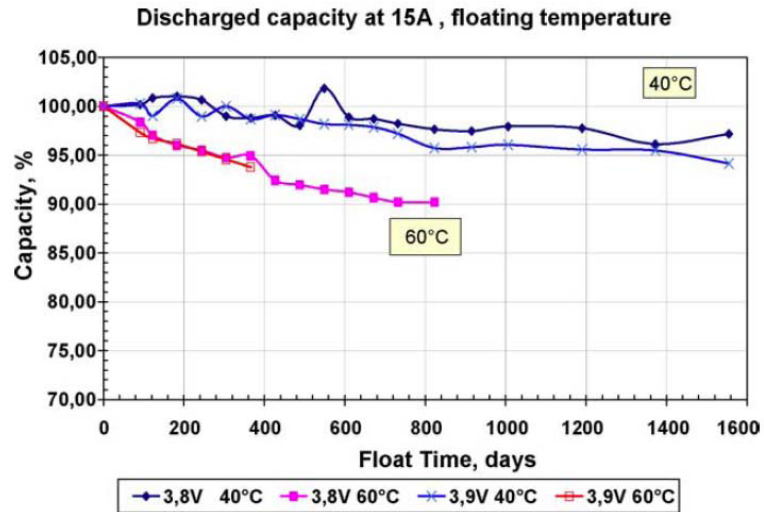


Figura 2.9: Efecto del SOC y temperatura en la degradación de baterías en almacenamiento. [7]

A altas temperaturas la reducción de la capacidad depende fuertemente de las propiedades de oxidación que pueda presentar el cátodo con el electrolito [7]. La energía de activación para las reacciones químicas disminuye, por tanto las reacciones pueden ocurrir de forma más fácil y rápida. Para niveles altos de SoC, una mayor cantidad de iones de litio son intercalados en el cátodo, y como consecuencia se obtiene un voltaje de celda más alto. Por lo tanto, al tener una mayor cantidad de energía almacenada, la celda se vuelve más reactiva. Además las altas temperaturas y los altos niveles de SoC influyen en un incremento de la resistencia de la celda, por tanto se sufre una pérdida de potencia, la cual se puede apreciar en la Figura 2.10.

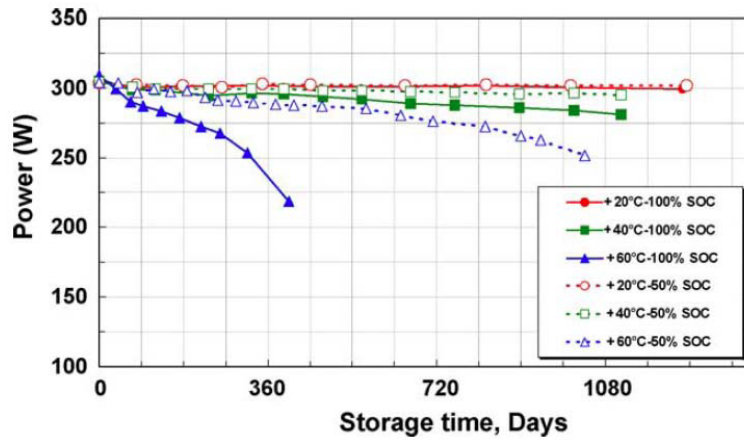


Figura 2.10: Efecto de la temperatura y SOC en la pérdida de potencia, para baterías en almacenamiento. [7]

Las celdas de ion-litio que son almacenadas de forma óptima, a bajas temperaturas y bajos niveles de SOC, disminuyen su actividad electroquímica y por ende sufren de una menor degradación. Sin embargo, debido a que las celdas experimentan autodescarga, estas no se pueden almacenar en valores de SoC muy bajos, ya que esto podría llevar a la celda a una sobredescarga con los consiguientes efectos negativos que esta condición presenta. Para un largo periodo de reposo, se recomienda conservar las baterías en un 40 % del SOC y a 15°C [44].

2.3. Estado del Arte Acerca de la Estimación del SoH

Una de las labores del sistema de administración de batería (en inglés, Battery Management System, BMS) es estimar los estados de una batería, los cuales incluyen el SoC y el SoH. Haciendo una analogía a un vehículo de combustión, el SoC se compararía con el medidor de combustible que posee el vehículo, con el cual se puede estimar la energía remanente, y el SoH se compararía con el odómetro del vehículo que permite calcular la distancia recorrida del vehículo, con lo cual se puede asociar el desgaste sufrido. En contraste a este ejemplo, un BMS no puede determinar directamente estas variables, sino que deben ser estimadas a partir de otras. Debido a esta razón, la estimación del SoC y SoH, presentan cada una un desafío complejo y diferente. En comparación a la estimación del SoC, la cual ha progresado sustancialmente a la fecha, la estimación del SoH se encuentra en una etapa menos madura. Por esta razón es importante conocer el estado del arte acerca de las diferentes técnicas y algoritmos asociados a la estimación del SoH.

En la literatura se reconoce al menos dos definiciones del SoH. Estas definiciones están relacionadas con los principales factores que representan parte de la degradación de una batería. Estos factores son, el decaimiento de la capacidad de la batería y el incremento de la impedancia interna de la batería. Estos índices no necesariamente están proporcionalmente relacionados, pudiendo tener un incremento de impedancia mayor que el decaimiento de la capacidad. Las ecuaciones relacionadas con ambas definiciones se muestran en 2.2 y 2.3.

$$SOH = \frac{Q_{current}}{Q_{Nominal}} \times 100 \quad (2.2)$$

$$SOH = \frac{R_{EOL} - R_{Current}}{R_{EOL} - R_{Nominal}} \times 100 \quad (2.3)$$

Acerca de las definiciones mencionadas acerca de la estimación del SoH, se puede mencionar que la relacionada a la capacidad solo considera la capacidad nominal de la batería en su BoL, mientras que para el caso de la estimación relacionada a la resistencia interna, además de conocer el valor nominal en su BoL, también se requiere conocer el valor de la resistencia interna en su EoL, para lo cual es necesario realizar una degradación completa a una batería, lo cual es un proceso extenso y menos práctico.

Cabe destacar que la definición del SoH, como indicador para conocer la degradación de una batería, y además para determinar el fin de la vida útil de una batería, es insuficiente desde un punto de vista energético riguroso. Generalmente se define como una regla heurística que cuando una batería alcanza el 80 % de su SoH, entonces esta alcanzó su término de vida. Además en términos de potencia, se dice que cuando la potencia máxima suministrada de una batería decrece a un 60 % de su valor inicial, entonces esta ha llegado por esta vía al término de su vida útil [13]. Por esta razón, es importante destacar que los esfuerzos se han realizado en vía a tener un indicador más certero, despreocupando el factor técnico/energético del decaimiento de la capacidad e incremento de la resistencia interna.

Las técnicas de estimación de la capacidad, pueden ser divididas en dos grandes grupos.

Entre estos se encuentran, los modelos electroquímicos y los modelo de circuito RC equivalente. Los modelos electroquímicos permiten modelar las reacciones químicas que suceden en el interior de la celda, por medio de ecuaciones en derivadas parciales. En estas ecuaciones se busca modelar la concentración de los iones de litio presentes tanto como en el electrolito, como en los electrodos. Los modelos de circuito RC equivalente, permiten modelar de forma genérica las dinámicas que ocurren en las celdas, utilizando elementos de circuitos como resistencias, condensadores e inductancias. En particular, los modelos de circuito RC, se expresan como modelos de espacio-estado, los cuales se vuelven más complejos al aumentar el número de elementos RC, y de la misma forma el cálculo computacional también se incrementa, haciendo más complicada la implementación en tiempo real.

Las técnicas de estimación de la resistencia interna, se dividen generalmente en dos grupos. El primero se concentra en estudiar la caída de voltaje que presenta la batería a una determinada perturbación de corriente, la cual está directamente relacionada con la resistencia interna, por la ley de Ohm. De esta forma para estados de carga específicos se puede comparar la caída de voltaje, comparando con eventos anteriores en el tiempo, considerando igualdad de condiciones para la temperatura y corriente. Dicha evolución se puede analizar para determinar el nivel de degradación presente, pero también las condiciones requeridas para la ejecución del método, pueden dificultar su implementación práctica. Por otra parte, se tienen los modelos basados en mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica, los cuales por su parte, permiten determinar parte de la dinámica interna de la batería, mediante un pequeño estímulo de corriente o voltaje.

Considerando la importancia creciente de los sistemas energéticos basados en baterías de ion-litio, se dispone como elemento fundamental la capacidad para realizar una estimación en línea del SoH de un celda de ion-litio. Los sistemas más simples de estimación del SoH en baterías de ion-litio, están basados en un proceso de estimación fuera de línea, los cuales principalmente consideran una descarga completa de la batería, lo cual es bastante lento y poco práctico. Existen otros métodos de estimación fuera de línea más elaborados, como el presentado en [58], en el cual se presenta un modelo de deterioro de la batería, utilizando un modelo de circuito equivalente, el cual tiene parámetros a ser estimados, como lo es la resistencia óhmica, dada por el proporcional de la caída de voltaje producto de la corriente que circula; la resistencia de polarización, dada por el cambio de amplitud de voltaje luego de una variación de potencial; el voltaje de circuito abierto, determinado del voltaje en estado permanente. Con estos parámetros, se utiliza una calibración fuera de línea con un filtro de Kalman extendido de cuarto orden. En el trabajo presentado en [13] también se utiliza el filtro de Kalman extendido para identificar la resistencia óhmica del modelo y determinar así el decrecimiento de la potencia máxima del sistema.

Los esfuerzos en la estimación en línea del SoH, han sido ejercidos de distinta forma, por diferentes autores. En [50], los autores remarcan la importancia de los modelos basados en el voltaje de circuito abierto (OCV) de las celdas, para la estimación del SoC, y el monitoreo del SoH. Además, se menciona que el OCV refleja el envejecimiento de la batería y la empobrecimiento del desempeño de las mismas. De la misma forma, se señala que dicha característica puede ser implementada de forma sencilla y robusta en un BMS. El método utilizado se denomina, incremental capacity analysis (ICA), el cual consiste en detectar cambios en el comportamiento de la celda, basado en la información asociada a la curva OCV

del ciclo de prueba inicial de la batería. En mayor detalle, el método se basa en diferenciar la capacidad cargada respecto al voltaje en bornes de la batería, de esta forma se transforma la curva de OCV, en una curva de incremento de capacidad con puntos particulares que permiten calcular la degradación. El problema de este método es su alta sensibilidad al ruido de medición de voltaje, el cual en la parte más plana de la curva OCV puede conducir a imprecisión y resultados indeseados, incluso después de un cuidadoso filtrado. Como solución a este problema se señala el uso de un equipo de alta precisión, con el punto en contra de que el método se vuelve menos práctico. En la Figura 2.11, se muestra un ejemplo de una curva de ICA, para una batería en diferentes etapas de envejecimiento.

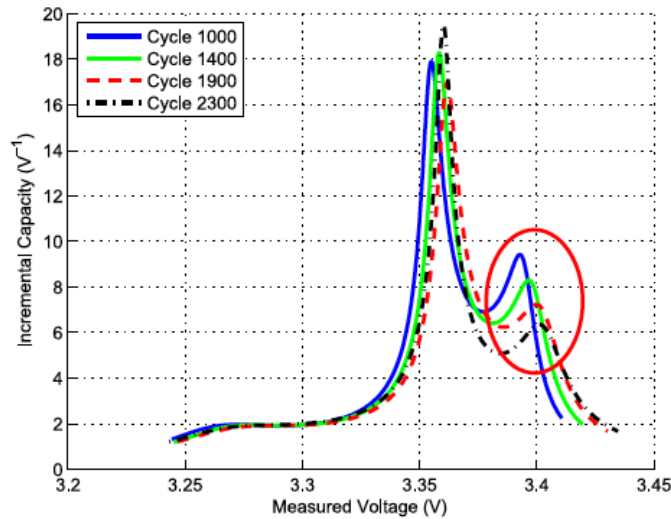


Figura 2.11: Incremental Capacity para diferentes puntos de degradación. [50]

En [16], se crítica el uso de ICA, con el argumento de que este método requiere una importante cantidad de información de carga de la batería, específicamente en el rango de voltaje desde los 3[V] hasta los 3.6[V], para su ejecución. Esta razón limita las posibilidades de aplicación de esta técnica, por tanto proponen otra metodología, para determinar el SoH de la batería en tiempo real. Este método se basa en la definición de una nueva variable V' , la cual se define como la unidad de caída de potencial por unidad de tiempo. De sus análisis realizados se determina que el SoH es lineal a $1/V'$ multiplicado por un factor dependiente del SoC. De esta forma es posible relacionar el cambio de voltaje en el tiempo con la estimación del SoH, con lo señalado en su trabajo con un margen de error máximo de 5%.

2.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (en inglés, Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), es una técnica reciente utilizada para comprender las propiedades eléctricas y dieléctricas de los materiales utilizados en las celdas de ion-litio. Esta técnica es también llamada como Espectroscopía de Impedancia AC, debido a la naturaleza de su implementación, basada en señales alternas. Se destaca por ser un método no destructivo que busca caracterizar las propiedades electroquímicas de las baterías, de esta forma entregando información cuantitativa acerca de los componentes individuales de la batería.

Las baterías de ion-litio, muestran una relación no lineal entre la corriente y el voltaje, sin embargo, el método EIS es aplicable a sistemas lineales. Por esta razón, para encontrar la respuesta en frecuencia en una batería, se aplica una pequeña señal de excitación tal que toda la curva no lineal de corriente/voltaje muestre un comportamiento pseudo-lineal. En esta pequeña región lineal, las propiedades no lineales de la batería pueden ser aproximadas como una curva de corriente/voltaje lineal.

Se dice que un sistema es lineal, cuando cumple con los dos criterios siguientes:

Si una entrada X al sistema produce una salida X , entonces una entrada $2X$ producirá una salida $2X$. En otras palabras, la magnitud de la salida del sistema es proporcional a la magnitud de la entrada del sistema.

Si una entrada X produce una salida X , y una entrada Y produce una salida Y , entonces una entrada $X+Y$ producirá $X+Y$.

Por estas razones si la señal no es lo suficientemente pequeña el sistema muestra las características no lineales y la condición de estado estacionario no es alcanzado. Sin embargo, en la condición de estado estacionario, la frecuencia de la pequeña señal AC puede ser modificada y la respuesta puede guardarse para ser analizada y calcular la impedancia compleja.

El método de EIS, puede realizarse tanto con una pequeña señal de voltaje de excitación, en el cual el modo de operación del equipo se denomina, Potenciostato; como con una pequeña señal de corriente de excitación, en la cual el modo de operación se denomina, Galvanostato. Generalmente las señales de excitación, son pequeñas señales sinusoidales, con lo cual el modo Galvanostato, asegura la conservación del estado de carga, ya que la integración en el largo plazo de la pequeña señal de corriente es cero. En cambio, para el modo Potenciostato, esta característica no se puede asegurar.

El equipo que efectúa las mediciones de EIS, inicialmente ajusta el voltaje interno, de forma que iguale al voltaje en circuito abierto que posee la batería, de tal forma que no exista un flujo de corriente hacia o desde la batería. Entonces una pequeña señal de excitación es aplicada sobre el voltaje antes mencionado. De esta forma, el supuesto de la pseudo-linealidad es válido. En la ecuación 2.4, se muestra una señal de excitación de voltaje.

$$V_t(j\omega t) = V_0 + \delta V(j\omega t) \quad (2.4)$$

La respuesta en corriente 2.5 es guardada y al terminar un ciclo, la acción es repetida para señales de excitación de diferente frecuencia.

$$I_t(j\omega t) = \delta I(j\omega t - j\phi) \quad (2.5)$$

Dado que se cuenta con la pequeña señal de perturbación de voltaje y la respuesta de la corriente, se puede calcular la impedancia compleja, según la frecuencia específica de la señal. Esta impedancia se muestra en 2.6.

$$Z(\omega) = \frac{\delta V(j\omega t)}{\delta I(j\omega t - j\phi)} \quad (2.6)$$

$$Z(\omega) = Z \cdot \exp(j\phi) \quad (2.7)$$

$$\exp(j\phi) = \cos(\phi) + j\sin(\phi) \quad (2.8)$$

$$Z(\omega) = Z \cdot (\cos(\phi) + j\sin(\phi)) \quad (2.9)$$

La impedancia es calculada para señales de excitación con diferentes frecuencias, que sean de interés en el espectro de análisis. Como la impedancia es un número complejo, con una parte real y una parte imaginaria, usualmente se construye un gráfico de Nyquist con la parte real de la impedancia en el eje X y la parte negativa de la impedancia en el eje Y, para mostrar los resultados.

El gráfico de Nyquist muestra la impedancia del sistema en función de la frecuencia, y es usado para estudiar las propiedades de las celdas, como la mostrada en la Figura 2.12. El eje Y es invertido debido a que la parte negativa de la impedancia, esto es, la parte asociada a los efectos capacitivos, tiene mayor relevancia que los efectos inductivos en la batería.

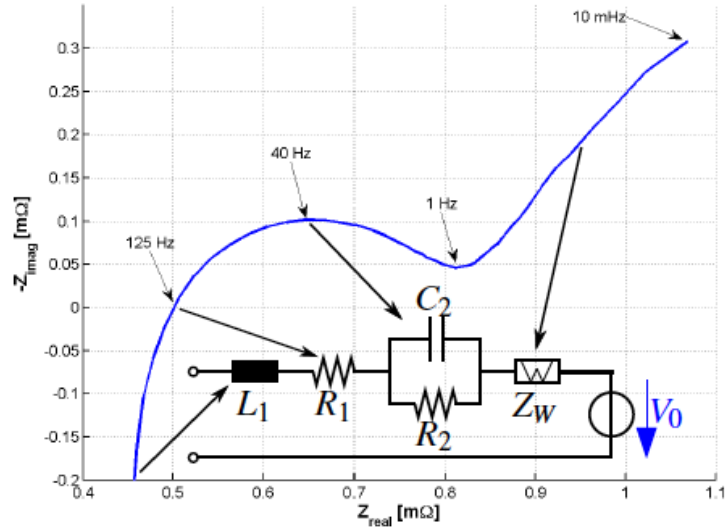


Figura 2.12: Gráfico de Nyquist con componentes eléctricos que modelan las distintas secciones de la curva. [23]

El espectro de impedancia está compuesto generalmente por 5 secciones distintas, en las cuales según la literatura, están relacionadas a diferentes procesos. En las altas frecuencias, el espectro de impedancia muestra un comportamiento inductivo; la intersección del espectro de impedancia con el eje real ($\text{Im}(Z) = 0$), se atribuye al efecto de la resistencia óhmica de la batería; la tercera sección es representada como un pequeño semi-círculo el cual es relacionado con la presencia de la capa SEI; el semi-círculo más grande, de la cuarta sección, está asociado con el proceso de transferencia de carga (en inglés, Charge Transfer Process) y la capacitancia de doble capa (en inglés, Double Layer Capacitance); la quinta sección, ubicada en las bajas frecuencias, corresponde al proceso de difusión. La Figura 2.13, muestra las diferentes secciones, con el detalle de sus puntos más relevantes.

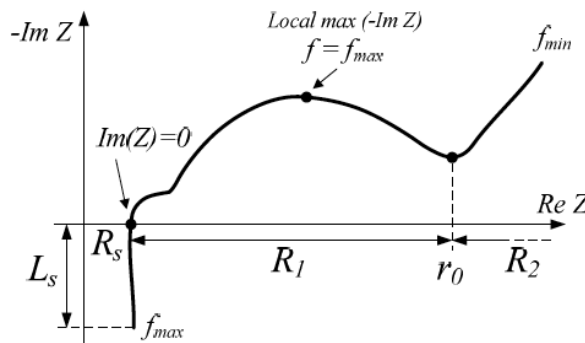


Figura 2.13: Gráfico de Nyquist de una batería de ion-litio. [41]

Los efectos de inductancias están relacionados a algunas propiedades propias de la batería, como también a los cables que salen de esta para realizar las mediciones. La resistencia óhmica está asociada a los efectos resistivos puros, ya sean internos, tales como de los colectores de los electrodos o externos, causado por los terminales o los cables de medición. El proceso de transferencia de carga, está asociada a la polarización que puede ser causada en el interior; la capacitancia de doble capa está relacionada a una pequeña aislación eléctrica que se produce entre los electrodos y el electrolito [42].

Dada la relevante información obtenida de las mediciones de EIS, numerosos han sido los esfuerzos por concretar este aporte en mejores estimadores de las variables más importantes relacionadas a las baterías de ion-litio. Entre estos indicadores, se destaca la relación de las mediciones de EIS con la estimación del SoC, en la que diferentes aportes se han hecho. En [54], los autores mencionan que realizar estimación del SoC, tomando en cuenta mediciones de EIS con un amplio espectro de frecuencias es demasiado complejo, por lo tanto proponen un modelo de impedancia inspirado en las curvas de Nyquist, el cual es ajustado con un filtro de Kalman fraccional según datos de voltaje y corriente, para estimar el SoC. En [19], [41], [48] y [51], se destaca el efecto del cambio en el SoC sobre la curva de Nyquist de una batería de ion-litio. En la Figura 2.14, se muestra que para la sección de bajas frecuencias, se tiene un desplazamiento hacia la derecha, a medida que cambia el SoC de la batería.

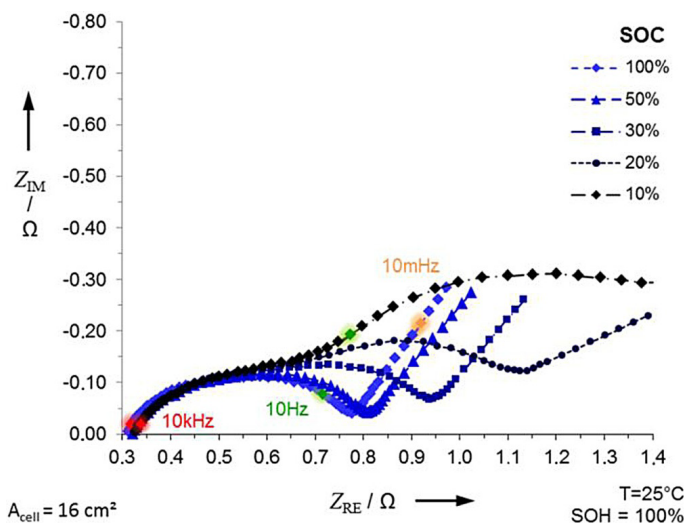


Figura 2.14: Influencia del SoC en las bajas frecuencias de mediciones de EIS. [51]

La temperatura es otra de las variables que ha sido ampliamente estudiada, con modelos asociados a mediciones de EIS. En [4], se propone un estimador de la temperatura para una frecuencia de excitación de una medición de impedancia. Dicho estimador, se propone como una gran ventaja sobre otros métodos, debido que se realiza como una estimación de temperatura sin un sensor, permitiendo tener con esta medida de impedancia, un promedio de la temperatura de la batería que no tendría un retardo en la transferencia de calor a la superficie. En [19], se menciona que la temperatura influye notablemente en las bajas frecuencias de las mediciones de EIS, mientras que para las altas frecuencias, las mediciones se conservan con cambios acotados.

En la Figura 2.15, se pueden apreciar los grandes cambios producidos en las bajas frecuencias a medida que cambia la temperatura, mientras que en las altas frecuencias existen cambios, pero estos mantienen un cambio más controlado.

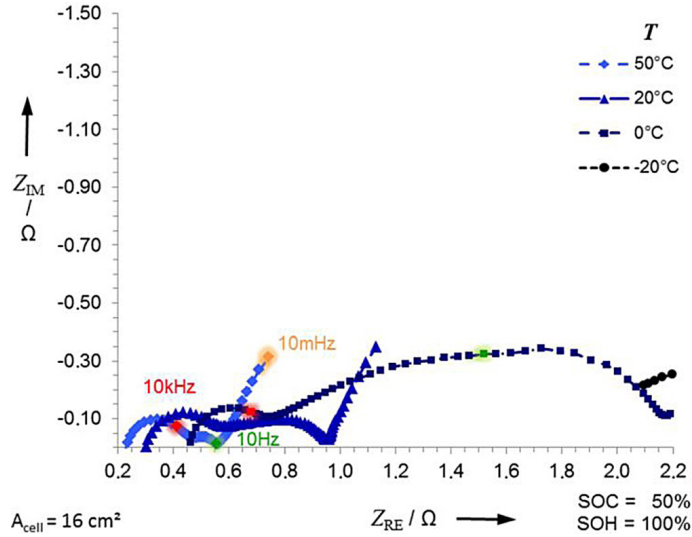


Figura 2.15: Influencia de la temperatura en las de mediciones de EIS. [51]

Debido a la complejidad de implementar un sistema de mediciones de EIS en tiempo real, dado por lo costoso del equipo necesario, aparte del tiempo requerido para realizar mediciones en un amplio espectro y con gran cantidad de mediciones a bajas frecuencias, que extienden naturalmente el tiempo de medición, es que varios autores han estudiado algunas frecuencias óptimas, que permitan estimar de forma más práctica las variables de interés, sin tener que realizar una medición en un rango tan amplio. En este sentido, se han realizado esfuerzos, como los demostrados en [28], en el cual se destaca el uso de una frecuencia de 500[Hz] en la medición de impedancia, como una herramienta para la detección de sobrecarga en baterías de ion-litio. En [29], los autores comentan que se observan cambios dramáticos en las mediciones de impedancia a 316[Hz] para detectar celdas que han sido sobrecargadas dentro de packs de baterías. Además se demuestra que la menor dependencia para diferentes SoC, y que además permitan determinar el estado de sobrecarga, se encuentra en el rango de las altas frecuencias, específicamente entre 100[Hz] y 500[Hz].

En [19] se destaca el hecho de que las curvas de Nyquist se ven influenciadas por el C-rate utilizado. Esto es, para mayores valores de C-rate, el espectro de impedancia se desplaza a la derecha, lo cual indica que existe un cambio en la resistencia interna de la celda. En [41] y [51], se muestra que la curva de Nyquist se desplaza a la derecha a medida que la degradación de la batería aumenta, por lo cual se determina una estrecha relación entre este hecho y el SoH de la batería. En la Figura 2.16, se muestran diferentes curvas de Nyquist, para la misma batería en diferentes SoH.

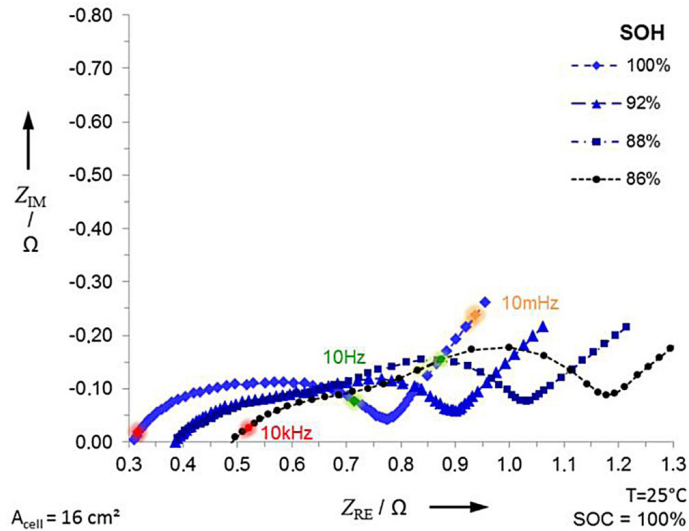


Figura 2.16: Relación de SoH de salud de una batería con el desplazamiento hacia la derecha de las curvas de Nyquist. [51]

Otros esfuerzos se han realizado, con el motivo de poder implementar de forma práctica la técnica de mediciones EIS. Entre estos se destaca el trabajo presentado en [23], en el cual se busca analizar la impedancia de un pack de batería de un auto eléctrico, a partir de un circuito excitador implementado en el mismo cargador eléctrico del vehículo y de esta forma poder realizar mediciones de EIS. El dispositivo consta de un microcontrolador y memoria que guardan y ejecutan el estímulo, además se cuenta con un amplificador, capaz de transmitir la corriente de excitación y finalmente se dispone de un filtro para atenuar el ruido de la conmutación del cargador y cualquier otro ruido de la batería.

La combinación de las mediciones de EIS, con diferentes propuestas de circuitos equivalente de las celdas de ion-litio, también han sido un terreno de exploración, en vías a obtener mejores estimadores de SoC y SoH. En [10] se utiliza un modelo de circuito equivalente ajustado con una medición de EIS, en el cual se obtienen los parámetros asociados al semi-círculo mayor generado en las mediciones, para después asumir dicha estructura constante en el tiempo, con el objetivo de simplificar el modelo para poder realizar una estimación en tiempo real. De esta forma, queda por calcular la resistencia en serie, la cual se estima a partir de un impulso rápido de corriente que evite las bajas frecuencias. Luego utilizando un filtro extendido de Kalman con un modelo de circuito basado en un conjunto de elementos RC, se determinan otros parámetros del modelo y se ajusta de acuerdo al desempeño alcanzado por el algoritmo según las variables de voltaje y corriente medidas.

2.5. Modelo de Circuito Equivalente

Un modelo de circuito equivalente es un modelo representativo de una batería de ion-litio, usado para simular las dinámicas características de una batería, utilizando resistencias, condensadores, fuentes de voltaje y otros componentes que forman un circuito. Este tipo de modelo ha sido ampliamente utilizado en estudios relacionados con vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento de energía. La importancia del estudio de estos modelos, radica en la simulación de estos sistemas, además de la apropiada administración que permiten en el uso de las baterías. Además, variados son los tipos de modelos, con ciertas modificaciones respecto a estos modelos típicos. Ventajas y desventajas están asociadas a la complejidad y dificultad en la estimación de sus parámetros, lo cual brinda flexibilidad en la elección del modelo más apropiado de acuerdo a la aplicación.

Los distintos elementos incluidos en los modelos de circuito equivalente, tienen un fundamento en las estructuras físicas y químicas propias de una batería de ion-litio. En la Figura 2.17, se muestran los distintos componentes que puede incluir un circuito equivalente. Además se detalla la principal asociación de estos elementos con las diferentes secciones de una batería de ion-litio. Las resistencias están asociadas a las pérdidas en forma de calor que se producen en las diferentes secciones, dada por la conductividad presente en estas. Los condensadores o elementos de fase constante (en inglés, Constant Phase Element, CPE), se utilizan para modelar los transientes ocurridos ante una perturbación del estado estacionario. Los elementos de fase constante, son componentes eléctricos no intuitivos, los cuales permiten modelar el comportamiento de condensadores no ideales. La impedancia de Warburg es otro de estos componentes, que permite modelar los fenómenos de difusión que ocurren a bajas frecuencias.

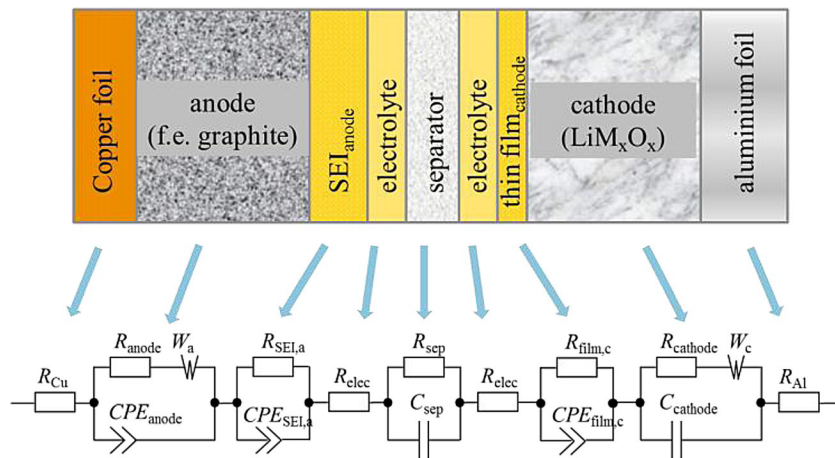


Figura 2.17: Descripción individual de los componentes de un circuito equivalente [51]

Los modelos de circuito equivalente presentan la capacidad de representar las dinámicas de las baterías, de una forma más eficiente, visto desde el punto de vista computacional, respecto a los complejos modelos electroquímicos de baterías. De esta forma, los diferentes modelos se ajustan de mejor forma a las distintas aplicaciones en la administración de los sistemas de energía.

Varios son los modelos de circuitos equivalentes más típicos, tales como, el modelo de resistencia interna, el modelo RC, el modelo Thevenin, el modelo PNGV, el modelo de polarización dual, entre otros [14].

El modelo de resistencia interna, ver Figura 2.18, solo considera una fuente de voltaje, que define el voltaje en circuito abierto de la batería. La resistencia interna y la fuente de voltaje son funciones del SoC, SoH y la temperatura. La ecuación 2.10 muestra el comportamiento del modelo.

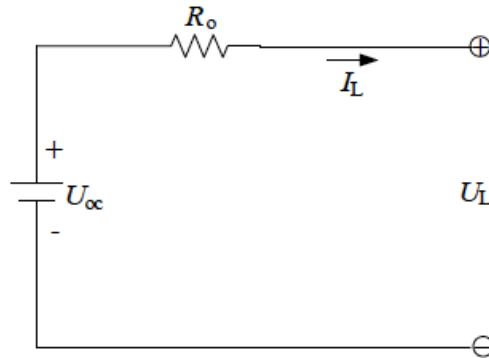


Figura 2.18: Diagrama esquemático del modelo de resistencia interna [14]

$$U_l = U_{oc} - I_L R_o \quad (2.10)$$

El modelo RC fue diseñado por la empresa SAFT Battery Company, en el cual se aprecia la presencia de dos condensadores y tres resistencias. El condensador C_c , es el más pequeño en capacitancia y se le denomina condensador de superficie. El condensador C_b , el cual es muy grande en capacitancia y representa la capacidad de la batería para acumular carga. En la Figura 2.19, se muestra un diagrama del circuito RC. El comportamiento eléctrico del circuito se aprecia en las ecuaciones 2.11 y 2.12.

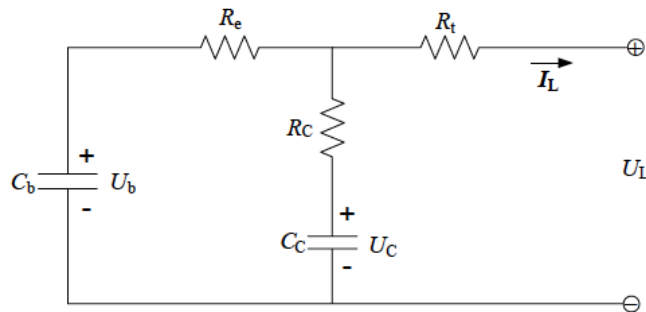


Figura 2.19: Diagrama esquemático del modelo RC [14]

$$\begin{bmatrix} \dot{U}_b \\ \dot{U}_C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{-1}{C_b(R_e+R_c)} & \frac{1}{C_b(R_e+R_c)} \\ \frac{1}{C_C(R_e+R_c)} & \frac{-1}{C_C(R_e+R_c)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_b \\ U_c \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{-R_c}{C_b(R_e+R_c)} \\ \frac{-R_e}{C_C(R_e+R_c)} \end{bmatrix} [I_L] \quad (2.11)$$

$$[U_L] = \begin{bmatrix} \frac{R_c}{(R_e+R_c)} & \frac{R_e}{(R_e+R_c)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_b \\ U_c \end{bmatrix} + \left[-R_t - \frac{R_e R_c}{(R_e+R_c)} \right] [I_L] \quad (2.12)$$

El modelo de Thevenin conecta en paralelo una red RC en serie con la resistencia en serie. Como se ve en la Figura 2.20, el modelo está compuesto de tres partes, el voltaje de circuito abierto, las resistencias y el condensador. Entre las resistencias, se cuenta con la resistencia ohmica (R_o) y la resistencia de polarización (R_{Th}). El condensador C_{Th} es utilizado para describir la respuesta transiente que puede ocurrir a cambios de corriente, durante la carga y descarga. El comportamiento eléctrico del modelo de Thevenin se expresa en las ecuaciones 2.13 y 2.14.

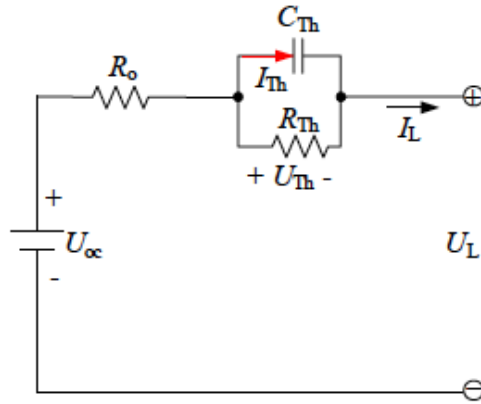


Figura 2.20: Diagrama esquemático del modelo de Thevenin [14]

$$\dot{U}_{Th} = \frac{U_{Th}}{R_{Th}C_{Th}} + \frac{I_L}{C_{Th}} \quad (2.13)$$

$$I_L = U_{oc} - U_{Th} - I_L R_o \quad (2.14)$$

El modelo PNGV se obtiene agregando un condensador al modelo de Thevenin. El condensador en serie está relacionado a los cambios que existen en el voltaje de circuito abierto al integrar la corriente de carga o descarga en la batería, esto es, cambiando el SoC. En la Figura 2.21, se muestra el diagrama del modelo PNGV. El comportamiento eléctrico del modelo PNGV se expresa en las ecuaciones 2.15, 2.16 y 2.17.

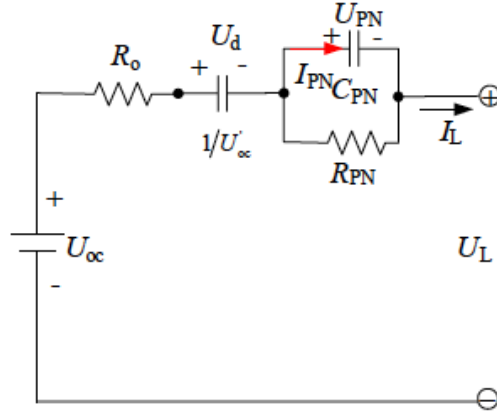


Figura 2.21: Diagrama esquemático del modelo PNGV [14]

$$\dot{U}_d = U'_{oc} I_L \quad (2.15)$$

$$\dot{U}_{PN} = \frac{U_{PN}}{R_{PN} C_{PN}} + \frac{I_L}{C_{PN}} \quad (2.16)$$

$$U_L = U_{oc} - U_d - U_{PN} - I_L R_o \quad (2.17)$$

El modelo de polarización dual está basado en análisis de las características de una batería de ion-litio, en los cuales se puede observar una clara polarización. Esta polarización puede ser simulada por el modelo de Thevenin hasta cierto punto, debido a que en el final de carga y descarga, este modelo presenta algunas imprecisiones. De esta forma, la polarización dual, redefine las características de polarización, incluyendo la polarización electroquímica y la polarización de concentración. En la Figura 2.22, se muestra el diagrama del modelo de polarización dual. Las ecuaciones 2.18, 2.19 y 2.20, muestran el comportamiento eléctrico del circuito.

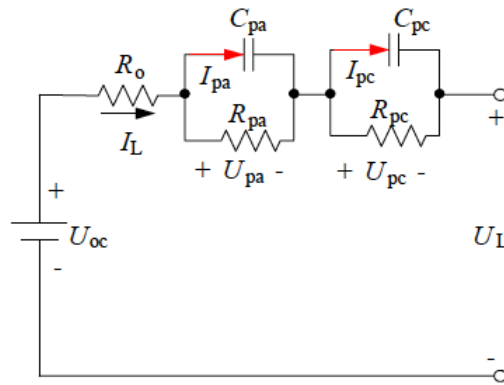


Figura 2.22: Diagrama esquemático del modelo de polarización dual [14]

$$U_{pa}^j = \frac{U_{pa}}{R_{pa}C_{pa}} + \frac{I_L}{C_{pa}} \quad (2.18)$$

$$U_{pc}^j = \frac{U_{pc}}{R_{pc}C_{pc}} + \frac{I_L}{C_{pc}} \quad (2.19)$$

$$U_L = U_{oc} - U_{pa} - U_{pc} - I_L R_o \quad (2.20)$$

Acerca de los análisis sobre distintos modelos de circuito equivalente, en [15], se utiliza el desempeño de diferentes modelos de circuito equivalente, los tienen diferente complejidad. Algunos de estos poseen redes RC como elementos principales y en otros se consideran elementos más complejos como lo son los elementos de fase constante y las impedancias de Warburg. Finalmente se obtiene que la precisión de los sistemas simples es considerable, aunque menor respecto a los más complejos, y se prefieren ya que disminuyen la complejidad computacional notablemente. En [51], se concluye que un sistema con 3 redes RC, es el modelo más simple y que determina de forma precisa el espectro de impedancia de la batería.

Un modelo de circuito equivalente basado en la extensión del modelo dual, que considera una impedancia de Warburg en serie con la resistencia de una rama RC, es como el que se muestra en la Figura 2.23, notando que la impedancia de Warburg puede ser simplificada con una aproximación dada por una cantidad finita de ramas RC. En este caso la impedancia de Warburg, es simplificada con una aproximación mediante dos ramas RC, dadas por $R4//C3$ y $R5//C4$, con el objetivo de facilitar el análisis físico en la evolución de los componentes. De la misma forma, componentes de fase constante son reemplazados por condensadores. Cabe notar que este modelo se destaca por su simplicidad pero a la vez por lo completo que es, de forma que puede asimilar las distintas secciones de frecuencia en las curvas obtenidas de un análisis de mediciones de EIS.

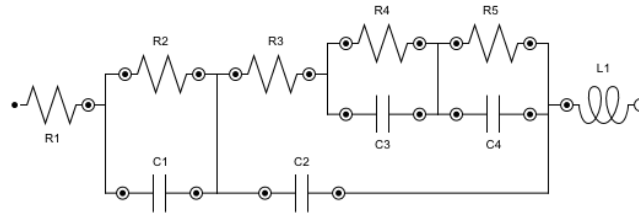


Figura 2.23: Modelo de circuito equivalente basado en el modelo de polarización dual, extendido y simplificado

2.6. Generación de Calor en Baterías de Ion-Litio

Las baterías de ion-litio son dispositivos de almacenamiento de energía que sufren de ciertas ineficiencias en los procesos de transferencia y almacenamiento de carga. Dichas ineficiencias están relacionadas a las pérdidas de energía por efecto Joule, producto de la resistividad eléctrica inherente a los materiales, interfaces y distintos elementos de la estructura propia de una celda de ion-litio. Además al existir variaciones de energía en las celdas, estas presentan cambios de entropía, los cuales están asociados a reacciones, que pueden ser tanto endotérmicas o exotérmicas. De esta forma, al cambiar el SoC de una batería, esta puede liberar o absorber energía en el proceso.

El modelo térmico de generación de calor de una batería de ion-litio, considera la generación de calor irreversible, asociado al efecto Joule; y la generación de calor reversible, asociado al cambio de entropía. La generación de calor producto del efecto Joule, está asociado al fenómeno de sobrepotencial que existe de la curva de voltaje de circuito abierto, respecto al voltaje en bornes de la batería. Esta diferencia de potencial, se genera debido a la presencia de una componente resistiva en la batería, la cual produce esta caída de potencial y libera calor de forma inevitable. La generación producto del cambio de entropía, está dada por los cambios de los niveles energéticos de la batería y es propia para cada batería, según su distinta composición química.

Acerca del cambio de entropía, en [46] se detalla las diferentes curvas del cambio de entropía según el SoC, para baterías de distinta composición química. En la Figura 2.24, se muestran las diferentes curvas.

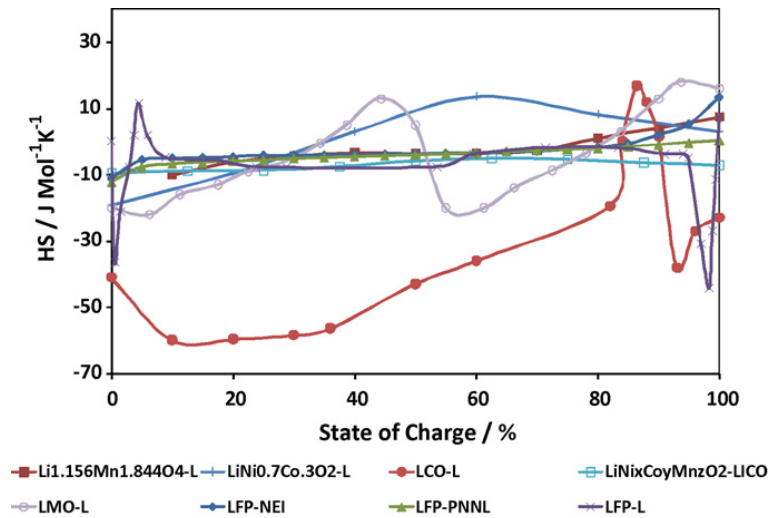


Figura 2.24: Comparación de cambio de entropía para baterías de ion-litio de diferente composición química [46]

En 2.21, se muestra la ecuación asociada a la generación de calor por efecto Joule, en donde i es la corriente eléctrica, u es el voltaje en bornes de la batería, U_0 es el voltaje de circuito abierto y R_{int} es la resistencia interna de la batería. En 2.22, se muestra la ecuación asociada a la generación de calor reversible, en donde T es la temperatura de la batería, ΔS es el cambio de entropía, n es el número de electrones transferidos en la reacción de

intercalación en los electrodos y F es la constante de Faraday [5]. De esta forma, el calor total generado está dado por la expresión 2.23.

$$Q_{Joule} = i(u - U_0) = iR_{int}^2 \quad (2.21)$$

$$Q_{rev} = iT \frac{\Delta S}{nF} \quad (2.22)$$

$$Q_{total_generado} = Q_{Joule} + Q_{rev} \quad (2.23)$$

Aparte de la generación de calor, las baterías tienen tres formas de disipación de esta forma de energía. La disipación de calor por convección está dada por el transporte de la energía dado por el movimiento de masas a diferente temperatura. La disipación de calor por conducción es debido a la transferencia de energía debido al traspaso de energía cinética de las moléculas que están en contacto con otro cuerpo. La disipación de calor por radiación está dada por la emisión de ondas electromagnéticas que transportan parte de la energía generada. Cada una de estas formas de disipación tiene asociado un coeficiente de disipación de calor. Integrando las formas de disipación de calor con los dos tipos de generación de calor mencionados anteriormente, la expresión que representa la dinámica de la temperatura de la batería, se muestra en la ecuación 2.24 según el trabajo en [5], en donde T_{cell} es la temperatura de la celda, m es la masa de la celda, C_p es la capacidad calórica específica de la celda, A es la superficie de la celda, T_{amb} es la temperatura ambiente y α , λ y ε , son los coeficientes de convección, conducción y radiación, respectivamente.

$$\frac{dT_{cell}}{dt} = \frac{1}{mC_p} \left[i \left((u - U_0) + \frac{T_{cell} \Delta S}{F} \right) - A \left(\alpha(T_{cell} - T_{amb}) + \lambda(T_{cell} - T_{amb}) + \varepsilon(T_{cell}^4 - T_{amb}^4) \right) \right] \quad (2.24)$$

De acuerdo al trabajo mostrado en [21], se presenta otro modelo de estimación de la temperatura de una batería de ion-litio, basado en una representación de espacio de estado, la cual se muestra en 2.25. En este caso, también se propone un modelo en el cual la temperatura ambiente es conocida y las dimensiones de la batería son del modelo 26650. Además en 2.26, se muestran las matrices A, B, C y D del modelo de espacio de estados. En la Tabla 2.1, se muestra el detalle de los parámetros utilizados en el modelo.

$$\begin{aligned} \dot{x} &= Ax + Bu \\ y &= Cx + Du \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned}
A &= \begin{bmatrix} \frac{-48\alpha h}{R(24K_t+Rh)} & \frac{-15\alpha h}{(24K_t+Rh)} \\ \frac{-320\alpha h}{R^2(24K_t+Rh)} & \frac{-120\alpha h(4K_t+Rh)}{R^2(24K_t+Rh)} \end{bmatrix} \\
B &= \begin{bmatrix} \frac{\alpha}{K_t V_b} & \frac{48\alpha h}{R(24K_t+Rh)} \\ 0 & \frac{320\alpha h}{R^2(24K_t+Rh)} \end{bmatrix} \\
C &= \begin{bmatrix} \frac{-24K_t-3Rh}{24K_t+Rh} & \frac{-(120RK_t+15R^2h)}{8(24K_t+Rh)} \\ \frac{24K_t}{24K_t+Rh} & \frac{15RK_t}{48K_t+2Rh} \end{bmatrix} \\
D &= \begin{bmatrix} 0 & \frac{4Rh}{24K_t+Rh} \\ 0 & \frac{Rh}{24K_t+Rh} \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{2.26}$$

con $\alpha = \frac{K_t}{\rho c_p}$

Parámetros	Símbolo	Valor	Unidad
Densidad	ρ	1824	kg/m ³
Coefficiente de Calor Específico	c_p	825	J/KgK
Conductividad Térmica	K_t	0.488	W/mK
Radio	R	12.93e-3	m
Altura	L	65.15e-3	m
Volumen	V_b	3.42e-3	m ³
Temperatura Ambiente	T_{amb}	298.15	K

Tabla 2.1: Parámetros de modelo de estimación de la temperatura de una batería de ion-litio, presentado en [21]

2.7. Principal Component Analysis

La idea central del análisis de componentes principales (en inglés, Principal Components Analysis, PCA), es reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos, consistente en un gran número de variables interrelacionadas, al mismo tiempo en que se mantiene la mayor variación posible en este conjunto. Esto se logra transformando los datos a un nuevo conjunto de variables, llamadas componentes principales, las cuales están no correlacionadas y que además están ordenadas de tal forma que la primera componente retiene la mayor variación presente en todas las variables originales.

Suponiendo que X es un vector de p variables aleatorias, y las varianzas de esas p variables aleatorias, al igual que la estructura de la covarianza y correlaciones entre estas p variables son de interés. Se tiene que, a menos que la cantidad de variables sea pequeña, no es muy simple mirar todas las varianzas, correlaciones o covarianzas. De esta forma, mirar unas pocas variables ($\ll p$) que mantengan la mayor cantidad de información dada por las varianzas, correlaciones o covarianzas es de gran ayuda.

El primer paso, es buscar una función lineal $\alpha_1^\top x$ de los elementos de X que tenga máxima varianza, donde α_1 es un vector de p constantes $\alpha_{11}, \alpha_{12}, \dots, \alpha_{1p}$ y $^\top$ denota el transpuesto, así que esto se puede escribir como se muestra en la Ecuación 2.27.

$$\alpha_1^\top x = \alpha_{11}x_1 + \alpha_{12}x_2 + \dots + \alpha_{1p}x_p = \sum_{j=1}^p \alpha_{1j}x_j \quad (2.27)$$

Lo siguiente es buscar una función $\alpha_2^\top x$ no correlacionada con $\alpha_1^\top x$ que tenga máxima varianza, y así en adelante, hasta obtener la k -ésima función lineal $\alpha_k^\top x$ tal que tenga máxima varianza y no esté correlacionada con $\alpha_1^\top x, \alpha_2^\top x, \dots, \alpha_{k-1}^\top x$. La k -ésima variable, corresponde a la k -ésima componente principal. Se pueden obtener hasta p componentes principales, pero se desea en general que la mayor variación esté concentrada por una cantidad m de componentes principales, con $m \ll p$.

Para obtener la forma de las componentes principales, considerar primero $\alpha_1^\top x$; donde α_1 maximiza $\text{var}[\alpha_1^\top x] = \alpha_1^\top \Sigma \alpha_1$, donde Σ representa la matriz de covarianzas de X . Con esta condición, es sencillo notar que el máximo no es alcanzado por un valor finito de α_1 , por lo tanto una restricción debe ser impuesta. La restricción usada es $\alpha_1^\top \alpha_1 = 1$. Para maximizar $\alpha_1^\top \Sigma \alpha_1$ sujeto a $\alpha_1^\top \alpha_1 = 1$, el procedimiento estándar es usar la técnica de los multiplicadores de Lagrange. De esta forma, el problema de optimización queda como se muestra en la Ecuación 2.28.

$$\alpha_1^\top \Sigma \alpha_1 - \lambda(\alpha_1^\top \alpha_1 - 1) \quad (2.28)$$

Donde λ es un multiplicador de Lagrange. Diferenciando 2.28 respecto a α se obtiene, $\Sigma \alpha_1 - \lambda \alpha_1 = 0$ o equivalentemente $(\Sigma - \lambda I_p) \alpha_1 = 0$. Se tiene que I_p es la matriz identidad de dimensión p . De esta forma λ es un valor propio de Σ y α_1 es el correspondiente vector propio.

Para decidir cual de los p vectores propios genera $\alpha_1^\top x$ con máxima varianza, se debe notar que la cantidad a ser maximizada es $\alpha_1^\top \Sigma \alpha_1 = \alpha_1^\top \lambda \alpha_1 = \lambda \alpha_1^\top \alpha_1 = \lambda$, así λ debe ser lo más grande posible. De esta forma, α_1 es el vector propio correspondiente al valor propio de Σ más grande.

La segunda componente principal, $\alpha_2^\top x$, maximiza $\alpha_2^\top \Sigma \alpha_2$ sujeto a estar no correlacionado a $\alpha_1^\top x$ o equivalentemente sujeto a $\text{cov}[\alpha_1^\top x, \alpha_2^\top x] = 0$. Donde $\text{cov}[x, y]$ denota la covarianza entre las variables x e y .

De lo anterior se tiene que $\text{cov}[\alpha_1^\top x, \alpha_2^\top x] = \alpha_1^\top \Sigma \alpha_2 = \alpha_2^\top \Sigma \alpha_1 = \alpha_2^\top \lambda_1 \alpha_1 = \lambda_1 \alpha_2^\top \alpha_1 = \lambda_1 \alpha_1^\top \alpha_2$, así que cada una de estas expresiones es igual a cero.

Entonces el problema de optimización queda escrito como se muestra en la Ecuación 2.29.

$$\alpha_2^\top \Sigma \alpha_2 - \lambda(\alpha_2^\top \alpha_2 - 1) - \phi \alpha_2^\top \alpha_1 \quad (2.29)$$

Donde λ y ϕ son multiplicadores de Lagrange. Diferenciando respecto a α_2 se tiene, $\Sigma \alpha_2 - \lambda \alpha_2 - \phi \alpha_1 = 0$. Multiplicando α_1^\top por la izquierda se tiene, $\alpha_1^\top \Sigma \alpha_2 - \lambda \alpha_1^\top \alpha_2 - \phi \alpha_1^\top \alpha_1 = 0$. Dado que los dos primeros dos términos son cero y $\alpha_1^\top \alpha_1 = 1$ se tiene que $\phi = 0$, por lo tanto $\Sigma \alpha_2 - \lambda \alpha_2 = 0$ o equivalentemente $(\Sigma - \lambda I_p) \alpha_2 = 0$. De esta forma, se tiene que λ es un valor propio de Σ y α_2 es un vector propio.

Como ya se mencionó, se puede mostrar que de la tercera, cuarta, ... , p -ésima componente principal se tienen los vectores $\alpha_3, \alpha_4, \dots, \alpha_p$ que son los vectores propios de Σ , además de sus valores propios $\lambda_3, \lambda_4, \dots, \lambda_p$ siendo estos cada vez menores.

2.8. Partial Least Squares Regression

La regresión de mínimos cuadrados parciales (en inglés, Partial Least Squares Regression, PLSR), es una técnica que combina características del análisis de componentes principales y regresión lineal múltiple. El objetivo es predecir un conjunto de variables dependientes de un conjunto de variables independientes o también llamados predictores. Esta predicción se realiza extrayendo de los predictores un conjunto ortogonal de factores, llamadas variables latentes, las cuales tienen la mejor capacidad de predicción [1].

Por notación se supone que se tienen n observaciones de las p variables independientes, las cuales se guardan en una matriz de $n \times p$ elementos, denotada por X . Además se tienen las n observaciones de las k variables dependientes que se guardan en una matriz de $n \times k$ variables, denotada como Y .

PLS y PCA tienen la similitud de descomponer las variables bajo análisis en sistemas ortogonales que en el caso de PCA busca determinar las componentes que explican de mejor forma X en cuanto a su variabilidad. Por otra parte, PLS busca determinar las componentes de X que predigan de mejor forma Y . Específicamente, se busca un conjunto de componentes que desarrolle una descomposición simultánea de X e Y con la restricción de que estas componentes expliquen de la mejor forma la covarianza entre X e Y . De esta forma PLS, descompone X e Y en un conjunto de factores ortogonales y un conjunto específicos de cargas (en inglés, *loadings*).

$$X = TP^T \quad \text{donde } T^T T = I \quad I : \text{Matriz Identidad} \quad (2.30)$$

T es llamada Score matrix y P es llamada Loading matrix.

$$Y = TC^T \quad (2.31)$$

Las columnas de $T = \{t_1, t_2, \dots, t_h\}$ son los vectores latentes, donde h es el número de componentes latentes. Cuando este número es igual al rango de X estos representan una descomposición exacta de X . Además C corresponde a una matriz de pesos de las variables dependientes.

Los vectores latentes pueden ser elegidos de muchas formas. De hecho cualquier conjunto de vectores ortogonales en el espacio de X puede ser usado como la matriz definida T . Debido a esto, PLS busca dos conjuntos de pesos denotados por w y c , tal que formen una combinación lineal de las columnas de X e Y y a la vez estas dos combinaciones lineales tengan máxima covarianza. Específicamente se busca un par de vectores definidos por 2.32,

$$t = Xw \quad u = Yc \quad (2.32)$$

con las restricciones $w^T w = 1$, $t^T t = 1$ y $t^T u$ es máximo. Cuando el primer vector latentes es encontrado, es restado en X e Y y el proceso es iterado hasta que X queda como una

matriz de ceros.

Para el caso de una respuesta singular, esto es, Y es un vector de n observaciones, no tiene sentido calcular componentes en un espacio unidimensional. Es por esto, que para la h -ésima componente, el peso w_h puede ser directamente calculado como función de Y . Así el algoritmo diseñado para una respuesta singular es llamado PLS1.

Algorithm 1: PLS1

Input : $E_0 = X, f_0 = y$

Output: W, c, T, P

```
1 for  $h = 1, \dots, H$  do
2    $w_h = E_{h-1}^\top f_{h-1} / \|E_{h-1}^\top f_{h-1}\|;$ 
3    $t_h = E_{h-1} w_h / (w_h^\top w_h);$ 
4    $c_h = f_{h-1}^\top t_h / (t_h^\top t_h);$ 
5    $p_h = E_{h-1}^\top t_h / (t_h^\top t_h);$ 
6    $E_h = E_{h-1} - t_h p_h^\top;$ 
7    $f_h = f_{h-1} - c_h t_h;$ 
8 end
```

Capítulo 3

Metodología e Implementación de las Pruebas Experimentales

En el presente capítulo, se muestra el diseño de la metodología aplicada en el trabajo, en conjunto con el desarrollo e investigación de las herramientas utilizadas, con el fin de que las pruebas realizadas conserven la mayor prolijidad posible.

3.1. Diseño de Perfil de Descarga

Para la realización del ciclado de la batería se requiere determinar la corriente de descarga, el tiempo de muestreo y las condiciones de término de los ciclos de descarga. Acerca de la corriente de descarga, esta se establece al doble de la corriente nominal ($2C$), con el fin de tener una degradación acelerada y por ende reducir el largo período de degradación que presentan normalmente las baterías en valores de descarga menores. En el diseño del perfil, se mantiene este valor como norma general, pero cabe destacar que el perfil no es constante y presenta otros valores, con el objetivo de obtener información adicional de la batería, en términos de resistencia interna. El tiempo de muestreo se fija en una muestra por segundo, debido a que los cambios que se desean medir no requieren de una frecuencia de muestreo mayor. El perfil de descarga es diseñado tomando en cuenta lo extenso que puede llegar a ser una descarga en particular, con el objetivo de que el perfil alcance cubrir todo el rango de descarga de la batería. Esto es, en cada segundo se indica al equipo SMU, la corriente de descarga requerida, asegurándose que existan todos los valores necesarios antes de que ocurra la condición de término de una prueba, dada por el voltaje de corte de la batería, que para el caso particular de la batería Panasonic CGR18650CG es de 3 volts.

La batería dispuesta al experimento fue probada en unos ciclos iniciales en los cuales se determinó que su capacidad nominal es de 2200[mAh], por lo cual su corriente nominal se establece en 2.2[A]. El método de carga utilizado consiste en el protocolo clásico de carga para baterías de ion-litio, el cual consta de una primera fase de carga a corriente constante, la cual se establece a la mitad de la corriente nominal, en este caso, este valor es de 1.1[A].

Luego de que la batería alcance el valor máximo de carga, esto es $4.2[V]$, se procede a cargar la batería manteniendo el voltaje de carga constante, pero disminuyendo la corriente de carga hasta alcanzar un 10% del valor de carga nominal, en este caso $0.11[A]$. Cuando la corriente de carga alcanza dicho límite, se establece que la batería se encuentra cargada en un 100% de su capacidad.

El diseño del protocolo de descarga consta en varias partes, las cuales tienen un propósito y se detallan a continuación. En la primera fase del protocolo, se determina realizar 10 ciclos de descarga a corriente nominal, esto con el objetivo de consolidar la creación de la SEI de buena forma, ya que se conoce que esta es en gran parte influenciada en los primeros ciclos de una batería de ion-litio y puede tener efectos importantes en la vida útil de la batería [2]. Posterior a estos primeros 10 ciclos de *acomodamiento* de la batería, se procede a ingresar a una nueva fase de 10 ciclos. Estos nuevos 10 ciclos serán repetidos durante la extensión completa del ciclado. Los primeros dos ciclos de esta fase, presentan su descarga a corriente nominal con pulsos dobles a la mitad de la corriente nominal, en los estados de carga correspondientes al 70%, 50% y 30%. Los pulsos dobles consisten en bajar a 0.5 de la corriente nominal durante 60 segundos, luego se vuelve a corriente nominal durante 60 segundos y nuevamente se baja a 0.5 de la corriente nominal durante 60 segundos, para finalmente continuar con el perfil normalmente a corriente nominal. En la Figura 3.1, se muestra el perfil recién explicado para tener un mejor entendimiento. Siguiendo a los dos primeros ciclos se prosigue con dos ciclos de descarga con una corriente constante dos veces la nominal. El quinto ciclo de la fase, presenta una descarga con una corriente dos veces la nominal con pulsos dobles a corriente nominal, en los estados de carga correspondientes al 70% y 30%. Los pulsos dobles consisten en bajar a corriente nominal durante 60 segundos, luego se vuelve a corriente dos veces la nominal durante 60 segundos y nuevamente se baja a corriente nominal durante 60 segundos, para finalmente continuar con el perfil normalmente a dos veces la corriente nominal. En la Figura 3.2, se muestra el perfil recién explicado para tener un mejor entendimiento. En la parte final de esta fase, se tienen 5 ciclos a corriente constante con un valor de dos veces la corriente nominal. De esta forma, este protocolo de 10 ciclos se extiende durante el periodo de degradación de la batería.

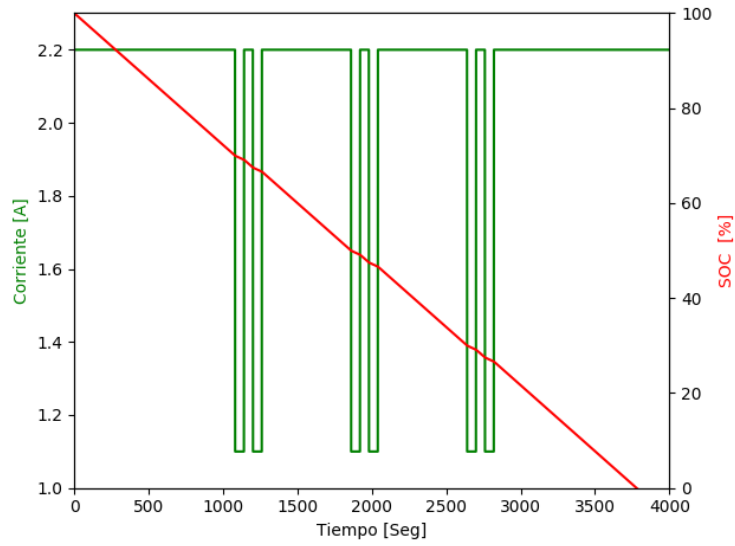


Figura 3.1: Perfil para ciclos 1C con pulsos a 0.5C en 70%, 50% y 30% del SOC

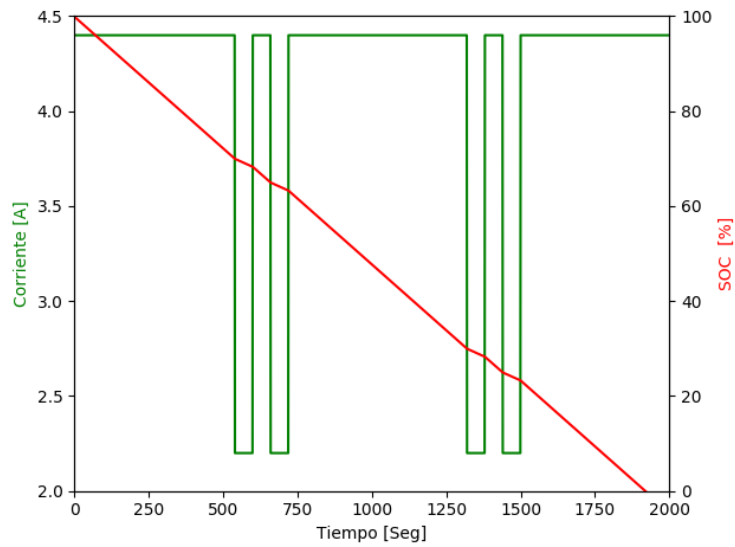


Figura 3.2: Perfil para ciclos 2C con pulsos a 1C en 70%, y 30% del SOC

3.2. Automatización de Ciclado en SMU

El equipo encargado de realizar la carga y descarga de la batería, además de tomar las mediciones de voltaje y corriente es la SMU. Específicamente, el equipo a utilizar es de la compañía Keithley Instruments, el modelo 2460 SourceMeter. Ver Figura 3.3. Acerca de sus características principales, presenta una pantalla táctil capacitiva de 5.^{ei}nterfaz de usuario (GUI), además otorga una potencia máxima de 100 [W], con valores eléctricos máximos, en voltaje de 105 [V] y en corriente de 7 [A]. Por otra parte, se cuenta con una precisión de 0.012 % y resolución de 6 dígitos. Para una simple comunicación con un computador, cuenta con un puerto USB, para la transmisión de información en tiempo real.



Figura 3.3: Imagen de SMU 2460 SourceMeter, de la compañía Keithley Instruments

El equipo cuenta con una configuración de 4 cables, para proveer de corriente y voltaje apropiado, y al mismo tiempo poder medir estas variables. El manual del equipo provee de un ejemplo de descarga y carga de batería con corriente constante, el cual está realizado bajo un tipo de código llamado TSP (Test Script Processor). Además la misma compañía ofrece un software gratuito, llamado Test Script Builder, para poder crear distintos códigos, modificarlos y también para poder conectar el computador que procesa el código con la SMU.

Debido a que el ejemplo presentado en el manual de uso del equipo es poco flexible, se tiene que realizar un código personalizado para realizar las labores requeridas. Las modificaciones que deben realizarse, son principalmente asociadas a tener un perfil de descarga variable. Esta tarea se puede efectuar tomando un vector que contenga todos los valores de corriente necesarios dado el perfil, y de esta forma presentarlos al módulo que determina la corriente en cada instante. Dicha tarea no es directa, ya que el programa no tiene la capacidad de acceder a una estructura de datos que contenga todos los valores, como puede ser una hoja de cálculo de Excel, sino que debe tomar dichos valores de un buffer, construido con una estructura y sintaxis específica. Esta estructura y sintaxis se resuelve desarrollando un código en Python que toma los datos de corriente de un archivo Excel y escribe en formato de texto el código específico, para cada valor de este arreglo. De esta forma, primero se construye el arreglo de corriente de los perfiles que se van a utilizar, luego se ejecuta el código Python que traduce esta información a TSP para que pueda ser leído por el programa y se copia esta información al comienzo del código TSP, el cual contiene todos los valores de corriente en cada instante.

Otra modificación corresponde a fijar el protocolo de carga CC-CV de la batería. Cabe destacar que el equipo por si solo desciende automáticamente la corriente de carga cuando se

alcanza el voltaje entregado por la fuente. De esta forma, es necesario fijar la corriente límite, que establece que la batería se encuentra completamente cargada, al 10 % de la corriente de carga.

En resumen, el código completo que realiza todas las operaciones y mediciones necesarias, se divide en varias secciones.

- Inicialización del programa
- Inicialización de variables globales del sistema
- Inicialización de variables específicas del código
- Estructuración de perfil en buffer
- Bucle de Carga/Descarga
- Escritura de variables en archivo .csv
- Apagado de sistema

3.3. Ajuste de Parámetros para Pruebas de EIS

Para las pruebas de EIS, efectuadas por el equipo PGSTAT302N, de la compañía Metrohm Autolab, se utiliza el programa computacional Nova 2, de la misma compañía. El programa ofrece las opciones relacionadas a EIS, denominadas como "Frequency Response Analysis" (Análisis de respuesta en frecuencia), la cual puede ser ejecutada en su forma Potenciostática o Galvanostática. Debido a que la batería en estudio presenta una baja resistencia ohmica, pequeñas variaciones de voltaje, pueden representar grandes variaciones en corriente, se decide por utilizar el modo Galvanostático. En la Figura 3.4, se puede apreciar la ventana principal del programa a utilizar para las mediciones.

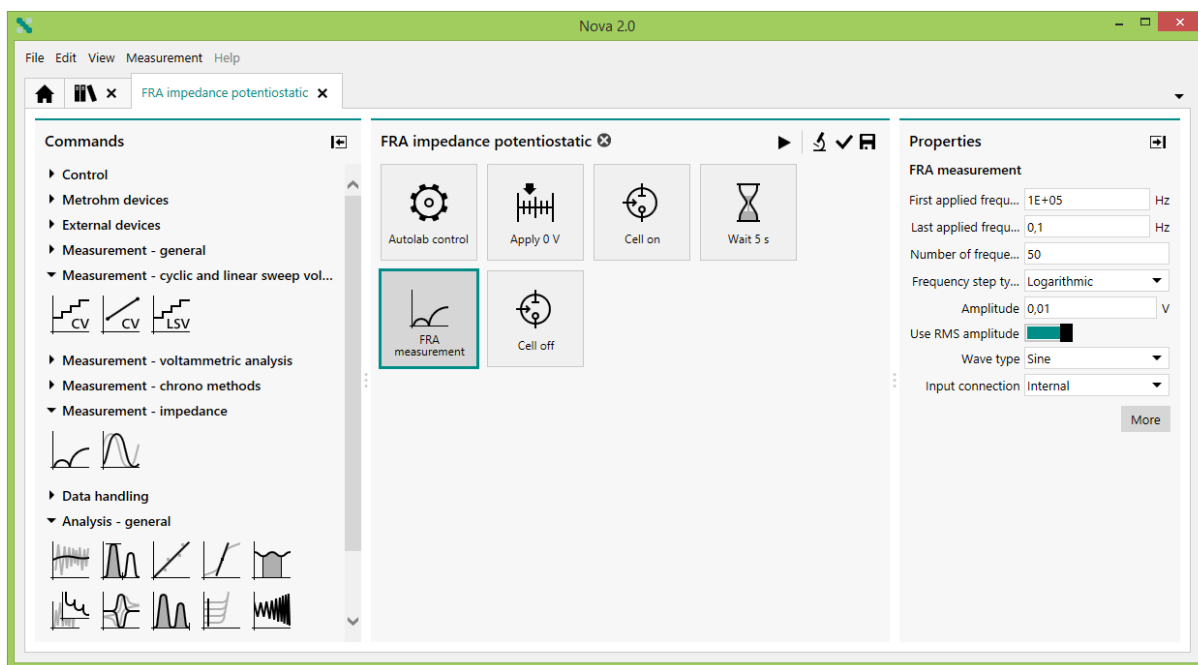


Figura 3.4: Ventana principal de ajuste de parámetros para medición de EIS

Los parámetros a ajustar que ofrece el programa se detalla en la siguiente lista. Ver Figura 3.5.

- Primera Frecuencia Aplicada
- Última Frecuencia Aplicada
- Número de Frecuencias por Década
- Tipo de Pasos para Frecuencias
- Amplitud de Corriente
- Tipo de Onda

FRA measurement

First applied frequency Hz

Last applied frequency Hz

Number of frequencies per decade

Frequency step type

Amplitude V

Use RMS amplitude

Wave type

Input connection

Figura 3.5: Propiedades principales de Análisis de respuesta en frecuencia para medir impedancia

Del estado del arte, se conoce que la primera frecuencia aplicada está en el orden de las decenas a centenas de [kHz]. La última frecuencia aplicada está en el orden de unidades y decenas de [mHz]. El número de frecuencias por década es un factor que influye en la densidad de puntos que se obtiene de una medición, la cual repercute en la cantidad de tiempo utilizado en toda la operación. El tipo de pasos para las frecuencias, puede ser del tipo de número de frecuencias por década, de forma lineal, etc. Se determina el tipo de pasos para frecuencias en número de frecuencias por década, ya que no presenta un mayor efecto en el desempeño de las mediciones. La amplitud de corriente tiene un trade-off con el nivel de ruido de las mediciones y con la linealidad que estas presentan. Esto es, si se determina una amplitud de corriente demasiado baja, existe ruido notable en las mediciones, en cambio si la amplitud de corriente es demasiado alta, se pierde la linealidad del punto en el cual se realizan las mediciones. Los fenómenos recién mencionados se ejemplifican en las Figuras 3.6 y 3.7, respectivamente.

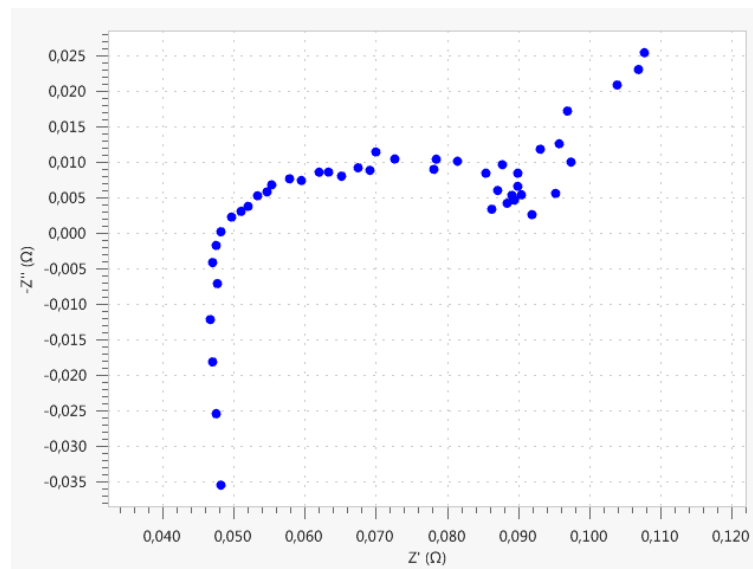


Figura 3.6: Presencia de ruido debido a una baja amplitud de corriente

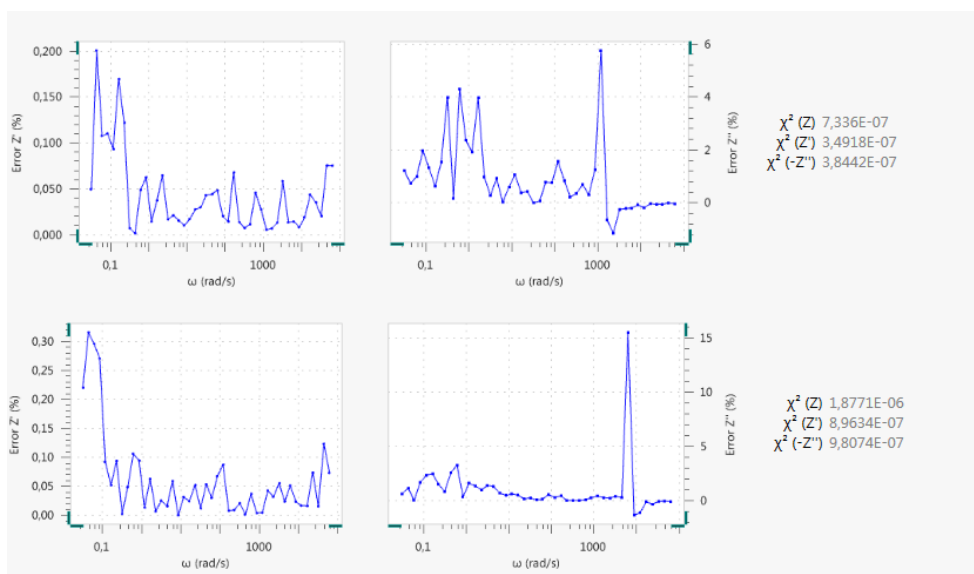


Figura 3.7: Pérdida de linealidad en el proceso de medición debido a una alta amplitud de corriente

Cómo se muestra en la Figura 3.7, la curva de Nyquist parece tener un comportamiento correcto, ya que la gráfica muestra una línea sin ruido y aparentemente estándar a las curvas de Nyquist de baterías de ion-litio. Sin embargo, si se utiliza una corriente de excitación elevada, se obtiene un análisis en una región muy amplia en la cual no se conserva la linealidad buscada al imponer una corriente de excitación muy por debajo de la corriente nominal de la batería. Para poder medir este efecto, se utiliza la prueba de Kronig-Kramers, dispuesta por el programa Nova 2, el cual es usado para comprobar que los datos medidos cumplen con los supuestos de la transformación de Kronig-Kramers, los cuales son los siguientes.

- Linealidad: La respuesta es lineal y la perturbación es pequeña
- Estabilidad: El sistema no cambia en el tiempo
- Causalidad: La respuesta sólo está relacionada a la señal de excitación.

Las relaciones Kronig-Kramers son propiedades matemáticas las cuales conectan la parte real e imaginaria de cualquier función compleja. Esto es, si el sistema investigado cambia en el tiempo, debido a degradación, temperatura, desequilibrio en el estado inicial, etc., la prueba falla. Dicha falla de la prueba Kronig-Kramers usualmente significa que los datos no pueden ser ajustados de forma apropiada utilizando el método de circuito equivalente. De esta forma, la prueba sirve para determinar si el sistema es estable en el tiempo y lineal. La estabilidad y linealidad son un pre-requisito para el ajuste de circuitos equivalentes. Si el sistema cambia en el tiempo, los puntos medidos en un comienzo del experimento no coincidirán con los medidos al final del experimento. Dado que los problemas de estabilidad son más probable de ser observados en el rango de bajas frecuencias, la implementación de la espectroscopía de impedancia electroquímica usualmente comienza con un barrido en las altas frecuencias hacia las bajas frecuencias.

Durante el test Kronig-Kramers, los puntos de los datos experimentales son ajustados usando un modelo de circuito especial el cual satisface las relaciones Kronig-Kramers. Si los datos medidos pueden ser representados por este circuito, entonces los datos deben satisfacer

los supuestos de Kronig-Kramers. El circuito especial utilizado en la prueba es una serie de circuitos RC. Por defecto, el número de subcircuitos RC, es igual al número de puntos de los datos. Si existe la posibilidad de el conjunto de datos medidos fuese muy ruidoso, entonces el número de subcircuitos puede ser reducido para evitar el sobreajuste.

El resultado del test, es la suma de los cuadrados de los residuos relativos. En cada caso los cuadrados de la parte real e imaginaria son reportados (En resumen X^2 es la suma de la parte real e imaginaria). De esta forma, valores altos indican baja calidad de datos. Por otro lado, un bajo valor usualmente indican un buen ajuste. Qué se considera alto o bajo, depende del número y del valor de los puntos del conjunto de datos. Como regla del pulgar, valor menores a 10^{-6} usualmente significan un excelente ajuste, entre 10^{-5} y 10^{-6} son aceptables, entre 10^{-4} y 10^{-5} son marginales y para valor mayores a estos los resultados son malos. En la Figura 3.8 se muestra el resultado de un ejemplo de ajuste de una curva utilizando la prueba de Kronig-Kramers, con un valor apropiado de corriente de excitación.

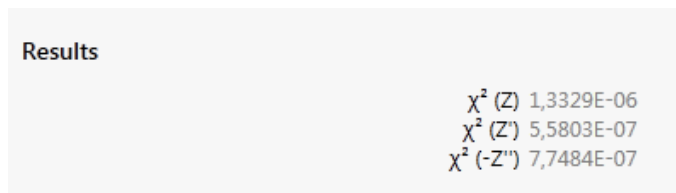


Figura 3.8: Ejemplo de un resultado aceptable de la prueba Kronig-Kramers

Existen otras propiedades que pueden ser ajustadas para mejorar relación señal a ruido y asociadas al muestreo empleado en la medición. De estas se muestran las más relevantes en la siguiente lista

- Maximum integration time: Equivale al tiempo, en segundos, durante el cual la señal AC es grabada para ser analizada. Un tiempo de integración alto aumenta el tiempo del barrido pero mejora la relación señal a ruido. El valor por defecto es 0.125 [s].
- Minimum integration cycles: Define el número de ciclos mínimos necesarios para guardar al información de la señal AC. El valor mínimo es de un ciclo y el máximo es de 16. Integrar sobre un número alto de ciclos aumenta el tiempo del barrido, pero también mejora la relación de señal a ruido. Este valor debe ser un entero y el valor por defecto es de 1.
- Number of cycles to reach steady state: Define el número de ciclos a ser aplicados entre dos frecuencias consecutivas antes de comenzar a tomar datos de la señal AC. El valor por defecto es 10.
- Maximum time to reach steady state: Define el tiempo máximo entre dos frecuencias consecutivas antes de guardar la información de la señal AC. El valor máximo es de 3000 [s]. El valor por defecto es 1.

3.4. Ajuste de Modelos de Circuitos Equivalentes

El programa Nova 2 posee distintas herramientas de análisis para los datos obtenidos de las distintas mediciones. Entre estas herramientas, se encuentra una llamada "Fit and Simulation", la cual consiste en a partir de datos obtenidos resumidos en las curvas de Nyquist, aproximar parámetros de circuitos propuestos por el usuario determinando el error entre el ajuste y los datos reales.

Los parámetros principales de la herramienta Fit and Simulation se detallan en la siguiente lista. Ver Figura 3.9.

- **Circuit description:** Especifica el circuito equivalente dispuesto ya sea en forma de comando o utilizando la interfaz gráfica.
- **Maximum number of iterations:** Define el número de iteraciones realizadas en el ajuste. El valor por defecto es 300.
- **Maximum change in X^2 (scaled):** Define el criterio de convergencia. El ajuste termina cuando el cambio absoluto en la propiedad sea menor a este valor. El valor por defecto es 0.001.
- **Max iterations without improvement:** Define una segunda condición de término para el ajuste. Este número define el número máximo de iteraciones que son permitidas donde el valor no mejore. Cuando este valor es alcanzado, el ajuste se detiene. El valor por defecto es 50.
- **Fitting style:** Define si el cálculo del ajuste se realiza sobre los valores de impedancia o la admitancia.
- **Use weight factor:** Este conmutador puede ser utilizado para definir si se utilizará un factor de pesos en los cálculos. Si los factores de pesos son utilizados, cada punto es multiplicado por un peso igual al inverso del cuadrado del módulo de la impedancia. Si esta opción no es seleccionada, todos los puntos tienen el mismo peso, i. e. el inverso de la raíz cuadrada del promedio del módulo de la impedancia.
- **Fit or Simulation:** Define el método de cálculo, ya sea de ajuste o de simulación. Usando el método de ajuste, el programa intenta encontrar los valores más apropiados en el circuito equivalente, comenzando de sus condiciones iniciales y valores de restricción definidos por el usuario. El método de simulación simplemente calcula los valores de impedancia del circuito equivalente, tal como lo define el usuario.
- **Measurement data format:** Define el tipo de dato, ya sea de impedancia o admitancia.

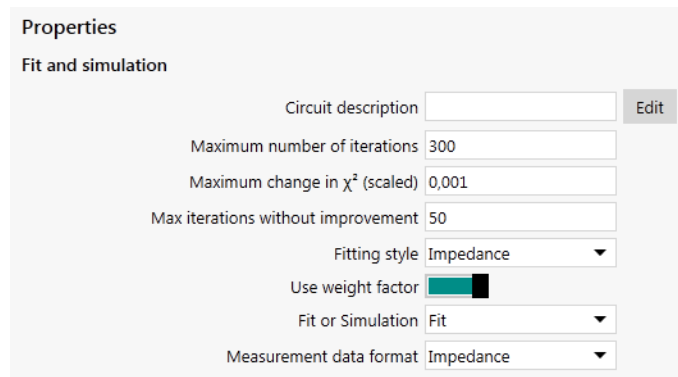


Figura 3.9: Propiedades principales de herramienta Fit and Simulation

En la Figura 3.10, se muestra un ejemplo del uso de la interfaz gráfica para la construcción de circuitos definidos por el usuario. Además se permite establecer las condiciones iniciales de cada componente y los límites superiores e inferiores en los cuales el ajuste puede explorar.

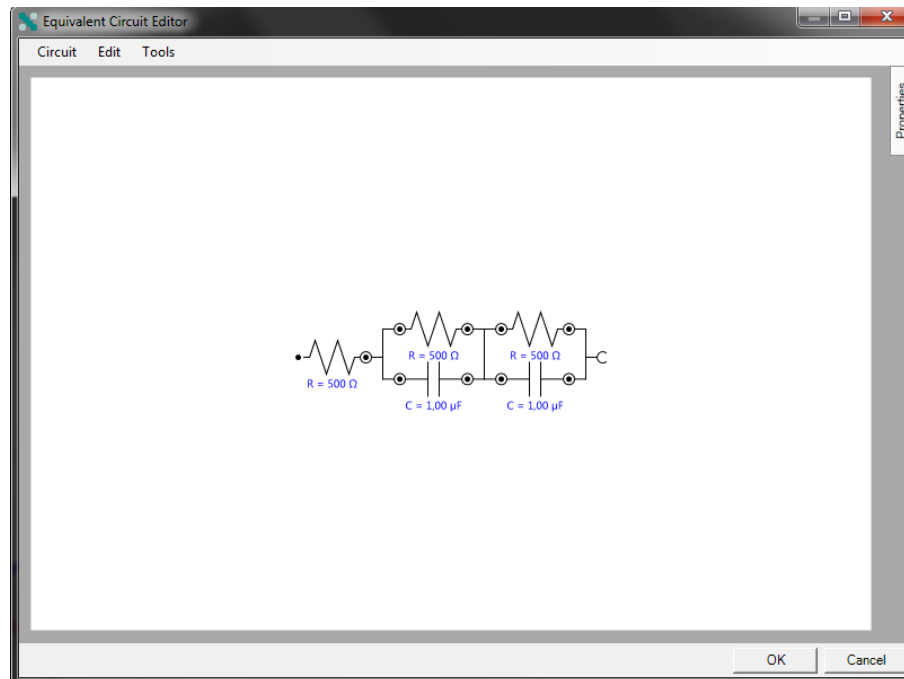


Figura 3.10: Ejemplo de circuito propuesto para ser ajustado en herramienta Fit and Simulation

3.5. Puesta en Funcionamiento de Cámara de Temperatura

De modo de aislar los posibles efectos ambientales, ya sean de temperatura y humedad, se hace uso de una cámara de temperatura, modelo EZT-570i, de la compañía Cincinnati Sub-Zero. En la Figura 3.11, se muestra la cámara de temperatura. La cámara posee una interfaz gráfica sencilla que permite establecer los puntos de referencia, tanto como para temperatura, como para humedad. La interfaz gráfica está dispuesta en una pantalla táctil en el frente de la cámara, por lo cual es fácil de modificar o monitorear los valores que miden los sensores. La Figura 3.12 muestra un ejemplo de esta interfaz gráfica de usuario.



Figura 3.11: Cámara de temperatura EZT-570i, de la compañía Cincinnati Sub-Zero

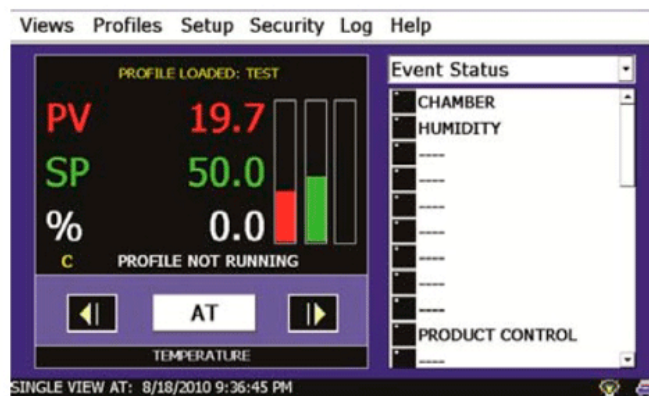


Figura 3.12: Interfaz gráfica de cámara de temperatura EZT-570i

La temperatura se fija en 25°C por ser un estándar en otro tipo de investigaciones realizadas con baterías de ion-litio. Debido a este factor, se observa en el manual de la cámara de temperatura, un gráfico que muestra la región estándar de funcionamiento que presenta la cámara para ciertos valores de temperatura y humedad. Ver Figura 3.13, en la cual se muestra dicho dominio. Por tanto, tomando en consideración esta información se decide utilizar un 50% de humedad relativa de forma que no sea un valor alto ni bajo, y además esté dentro de este rango estándar de funcionamiento.

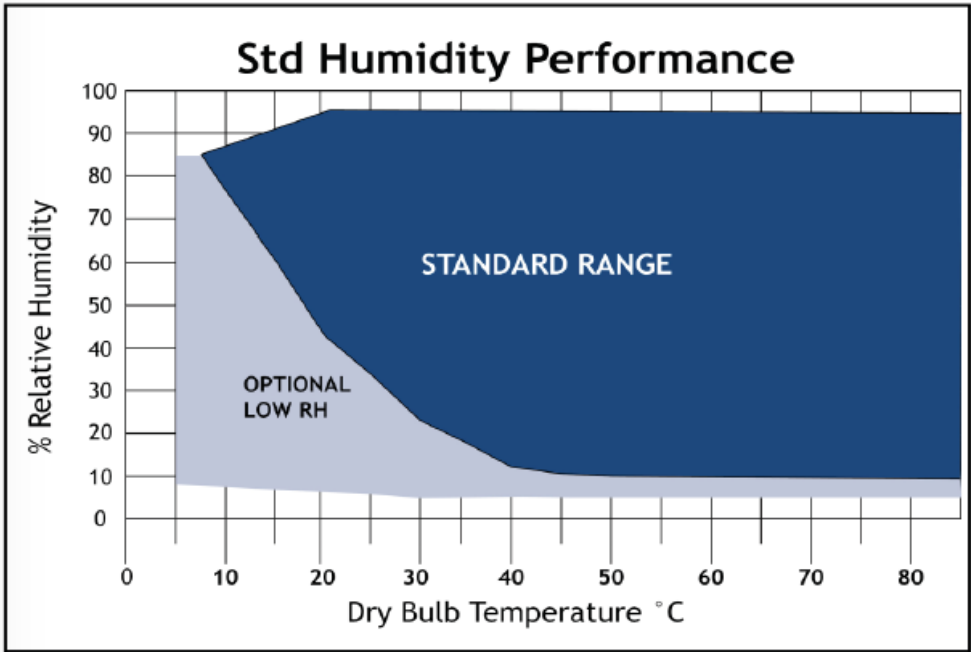


Figura 3.13: Región estándar de funcionamiento para control de temperatura y humedad

Capítulo 4

Análisis y Discusión de Resultados

4.1. Degradación de la batería y decaimiento de la capacidad total

El proceso de degradación de la batería, se llevó a cabo siguiendo el protocolo diseñado de forma específica para este estudio. El ciclado de la batería tiene una duración total aproximada de 5 meses; cabe notar que durante los primeros 4 meses se realizaron los ciclos respectivos de forma casi ininterrumpida. Posteriormente, se realizaron otras pruebas externas a este trabajo en las cuales se requería de una batería degradada. Estas pruebas fueron realizadas luego de 580 ciclos de carga/descarga y es importante notar que dichas pruebas conservaban cierta similitud en los rangos de corriente exigida para no dañar la batería en exceso y perder la línea de trabajo de este estudio. Por otro lado, la cantidad de ciclos empleada en este estudio externo fue de 20 ciclos, por tanto en los resultados, no se cuenta con datos de capacidad ni de resistencia interna, pero se asume la continuidad desde el ciclo 601 hasta el ciclo final, 770. Este último período de ciclos tiene una extensión de aproximadamente un mes, lo cual completa los 5 meses de ciclos de carga/descarga.

A medida que la batería es ciclada, se generan distintos fenómenos en el interior de esta que producen que la cantidad de carga que pueda almacenar sea menor. De la misma forma la eficiencia cambia a medida que la degradación crece y por esta razón los ciclos de descarga se acortan. En la Figura 4.1, se muestra la evolución de la capacidad entregada en cada ciclo, separando los ciclos a 1C y 2C. Se puede notar que de los ciclos a 1C, en un comienzo de la vida útil de la batería se tiene una rápida degradación, con una característica exponencial, que luego se estabiliza aproximadamente luego de 10 ciclos, tomando una caída con una característica más lineal. También se pueden apreciar pequeñas regeneraciones de la capacidad en algunos ciclos. Para los ciclos realizados a 2C, se tiene la combinación de ciclos que presentan pulsos y otros que son constante, sin embargo, no se aprecia una diferencia notable entre estos dos tipos de descargas, sino que solo se observa una decaimiento lineal para este tipo de pruebas. Es importante notar que debido a una falla imprevista de la cámara de temperatura, dentro de la cual se desarrolló el ciclado, se tienen ciclos con un descenso de la capacidad bastante relevante, el cual es producto de que la cámara de temperatura en algunos

momentos se desestabilizó e hizo descender la temperatura de forma indeseada, ya que las pruebas se realizaron a 25 °C, y por este motivo al enfriar la batería, la capacidad desciende de forma temporal en estos ciclos. El origen de este problema no pudo ser identificado, pero asumiendo que el descenso de la capacidad entregada es temporal y como se puede apreciar en las curvas, esta capacidad es recobrada cuando la celda experimenta una temperatura constante a 25 °C.

Comparando los ciclos de descarga a 1C y 2C, es simple notar que los ciclos a 2C presentan una menor capacidad entregada respecto a los ciclos a 1C, como es esperado, puesto que al aumentar la corriente a 2C, la impedancia interna de la batería también se incrementa, por lo cual el voltaje en bornes de la batería disminuye, de esta forma, la batería alcanza el voltaje de corte antes, respecto a un ciclo realizado a 1C. Por otra parte, generalmente se considera el punto correspondiente al 80 % de la capacidad nominal de la batería, como el momento en el cual la batería llega al término de su vida útil. Según esta regla heurística, este punto se alcanza en el ciclo 551. A pesar de que dicha definición se aplica para descargas a corriente nominal, el término de vida útil de la batería para descargas a 2C se alcanza en el ciclo 190. De esta forma, se puede notar la gran diferencia en la capacidad entregada para distintos valores de corriente de descarga. Otro punto a destacar, es que el decaimiento de la capacidad es similar para ambos casos. Tomando para el caso de 1C, el primer ciclo más cercano al primer ciclo a 2C (ciclo: 11) y el último ciclo (ciclo: 761) el decaimiento es de 18 %. Mientras que para el caso de 2C, el primer ciclo (ciclo: 13) y el último ciclo más cercano al último ciclo a 1C (ciclo: 763), el decaimiento es de 20 %.

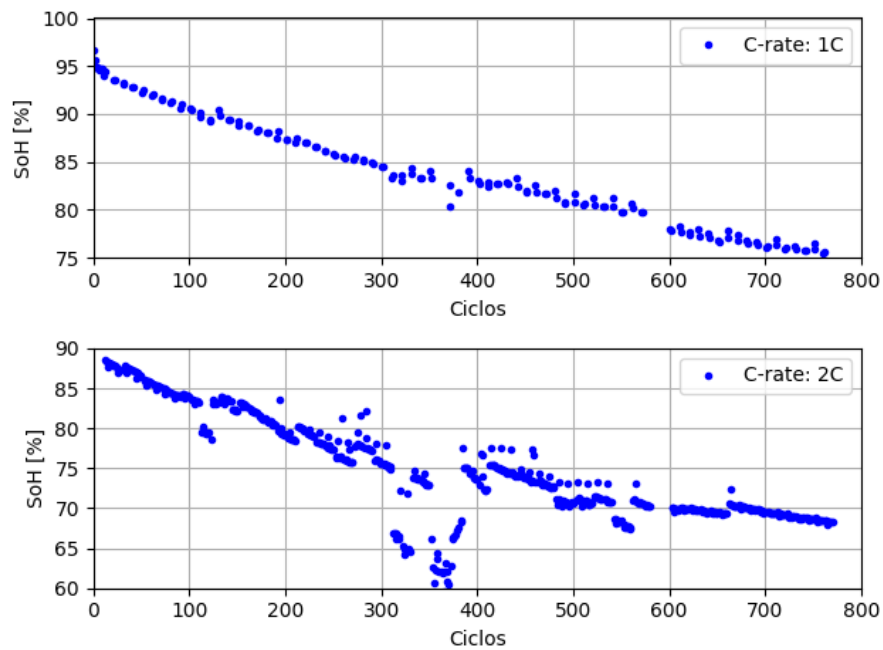


Figura 4.1: Decaimiento de la capacidad para los ciclos a 1C y 2C

4.2. Evolución de la resistencia interna en el ciclado

El protocolo de descarga fue diseñado de forma que se pueda calcular la resistencia interna de la batería para los ciclos a 1C y 2C, con pulsos de corriente en el perfil de descarga. La resistencia interna medida en los ciclos a 1C, se realiza en los ciclos 11, 12, 21, 22, etc. Para los ciclos a 2C, la resistencia interna es medida en los ciclos 15, 25, 35, etc. La forma de calcular la resistencia interna mediante el uso de pulsos, se basa en el trabajo desarrollado en [35], el cual se referencia en el marco teórico.

En los ciclos a 1C, la resistencia interna es calculada en el 70, 50 y 30 % del SoC, respecto a la capacidad nominal de la batería. A medida que la batería se degrada, estos valores de SoC no coinciden con el verdadero SoC, debido a que estos valores son calculados extrayendo la cantidad de carga específica para llegar a estos niveles en el caso de capacidad nominal de la batería. De esta forma cuando la batería se degrada, al extraer la misma cantidad de carga especificada anteriormente, conlleva a realizar esta medición en otro punto del SoC. Este procedimiento se realiza de esta forma, debido a la complejidad práctica que sería estimar el SoC en el programa que carga el perfil de descarga en la SMU, y por esta razón, los puntos en donde se calcula la resistencia interna son estáticos y vienen dado por la carga que se ha extraído en cada ciclo. En los ciclos a 2C, la resistencia interna es calculada en el 70 y 30 % del SoC nominal.

La resistencia interna se ve afectada al igual que la capacidad por los problemas originados por el descenso de la temperatura en la cámara de temperatura en algunos ciclos. Estos datos han sido extraídos debido a que generan una distorsión de la tendencia normal de la resistencia interna para cada caso.

En la Figura 4.2, se puede apreciar la evolución de la resistencia interna para las pruebas a 1C y 2C, además de los distintos puntos de SoC. También se puede ver la ausencia de los datos en los cuales la temperatura de la cámara tuvo un efecto temporal negativo en la celda. Además se puede ver que la resistencia interna es mayor para los ciclos a 2C que los ciclos a 1C. Debido a que los ciclos a 2C son más cortos, la resistencia interna a 30 % del SoC nominal no es posible ser calculado en los ciclos más avanzados, debido a la descarga concluye antes de que los pulsos puedan ser realizados completamente.

Acerca de los valores de la resistencia interna en cada caso, se puede notar que no existe una diferencia notable para distintos valores de corriente. Incluso la resistencia interna medida en 70 % del SoC nominal, presenta una diferencia despreciable entre los ciclos a 1C y 2C. Para valores medidos en 30 % del SoC, la resistencia interna para ciclos a 2C es mayor entre 5 y 10 [m Ω] respecto a la resistencia interna para ciclos a 1C. El incremento experimentado desde la primera medición de resistencia interna hasta la última, en 70 % del SoC nominal, es de aproximadamente un 25 %, y para un 30 % del SoC nominal, es de aproximadamente un 60 %.

El ajuste lineal de las curvas de la resistencia interna para las descargas a 1C y 2C, es considerado para otros cálculos debido a la falta de información en algunos ciclos. Además el valor de la resistencia interna en otros SoC nominales, diferentes a 70 % y 30 %, son calculados haciendo un ajuste con los valores obtenidos de estos SoC nominales, haciendo un ajuste lineal

entre ellos. De esta forma, se puede conocer de forma aproximada la resistencia interna en todo momento, para los diferentes ciclos.

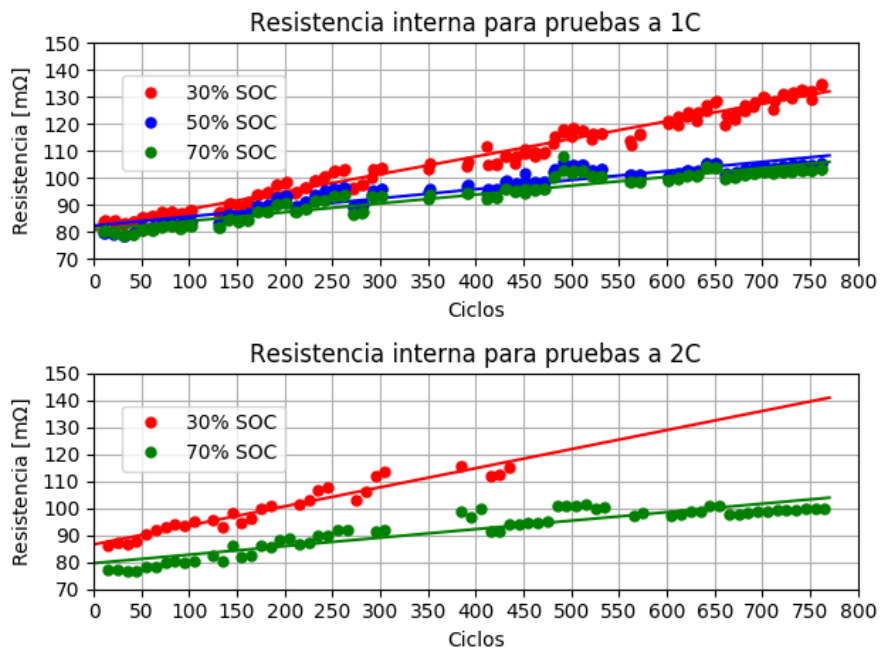


Figura 4.2: Evolución de la resistencia interna para los ciclos a 1C y 2C

4.3. Evolución de la curva de Nyquist en la degradación

Como parte del protocolo del ciclado de la batería de ion-litio, se estableció realizar una medición de espectroscopía de impedancia electroquímica con la batería en reposo en el 100 % de su SoC y cada 20 ciclos, comenzando este proceso después de los primeros 10 ciclos, esto es, en el ciclo 10, 30, 50, etc. Esta metodología se llevó a cabo hasta el ciclo 440, en el cual se produjo una falla crítica en la cámara de temperatura, teniendo que ser detenido por completo el ciclado, para ser posteriormente reanudado. Debido a este inconveniente la siguiente medición de EIS fue realizada en el ciclo 460 y así sucesivamente se realizaron las mediciones cada 20 ciclos.

En la Figura 4.3, se puede apreciar la evolución de la curva de Nyquist obtenida en cada medición de EIS, en los ciclos recién mencionados. Como se ve, existe un desplazamiento hacia la derecha a medida que la batería experimenta una mayor cantidad de ciclos. Dicho desplazamiento en el eje correspondiente a la parte real de la impedancia, es decir, la parte resistiva, guarda relación con la pérdida de eficiencia que experimenta la batería a medida que se degrada, producto de que se eleva la resistencia interna de esta. Además cabe destacar de esta evolución, que el desplazamiento es mayor para las bajas frecuencias respecto a las altas frecuencias.

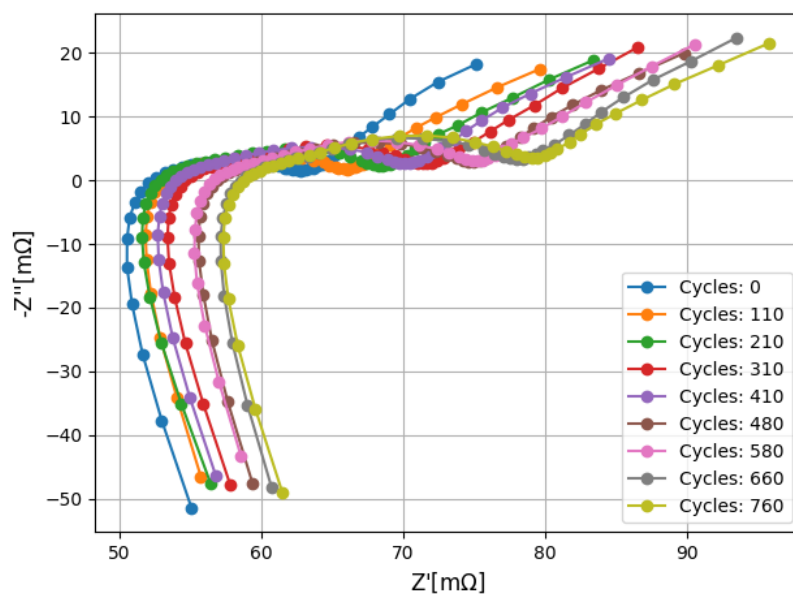


Figura 4.3: Evolución de la curva de Nyquist en función de los ciclos

La Figura 4.4, muestra la evolución de la parte real pura de las curvas de Nyquist, esto es, el punto de cruce por el eje X, de cada curva. Se puede notar que la parte real pura aumenta a medida que el SoH de la batería disminuye. La tendencia se observa con algunos puntos que contradicen una curva estrictamente creciente, lo cual puede ser atribuido a un ruido de medición, debido a que al realizar las mediciones EIS, los cables del equipo deben ser conectados y desconectados a la batería de ion-litio en cada ocasión, con lo cual se puede producir un mejor o peor contacto en diferentes mediciones, lo cual puede inducir ruido en el orden de los miliohms. Este ruido podría ser minimizado si el equipo de medición de EIS

estuviese siempre conectado a la batería.

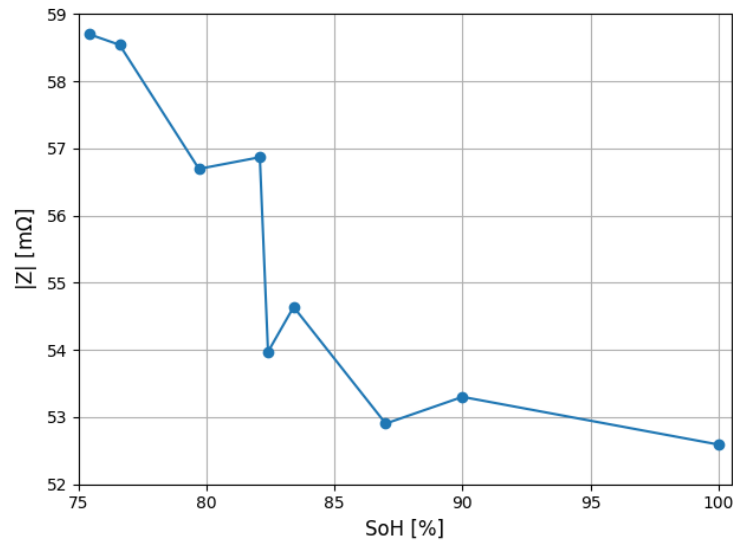


Figura 4.4: Evolución de parte real pura de las curvas de Nyquist en función del SoH

Dado que para una medición en particular de EIS, se tiene un barrido de diferentes frecuencias de excitación con la cual se obtiene la impedancia en cada punto, es interesante conocer como cambia la medición de impedancia a distintos valores de SoC. En la Figura 4.5, se puede ver la diferencia en impedancia en distintos puntos de SoC, utilizando una frecuencia de 1[kHz] y 0.1[Hz]. Se puede notar que la frecuencia más alta presenta una menor dependencia del SoC respecto a la baja frecuencia, lo cual es deseable en este estudio debido a que la intención es obtener un indicador que esté correlacionado con el SoH y no con el SoC.

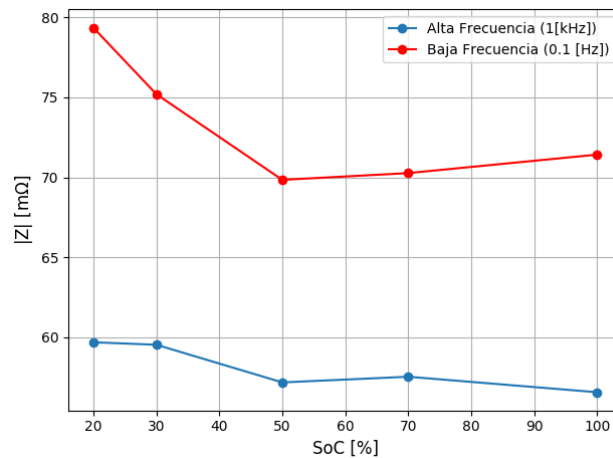


Figura 4.5: Dependencia del módulo de la impedancia con la frecuencia de excitación utilizada en distintos SoC

En la Figura 4.6, se muestra la dependencia entre el SoC y la frecuencia de excitación, para una batería de ion-litio nueva y una degradada. Se puede apreciar que para una batería nueva, no existe una gran diferencia al utilizar una frecuencia alta o baja, en los distintos puntos de SoC. Sin embargo, para una batería degradada, la frecuencia más baja, presenta una mayor dependencia del SoC.

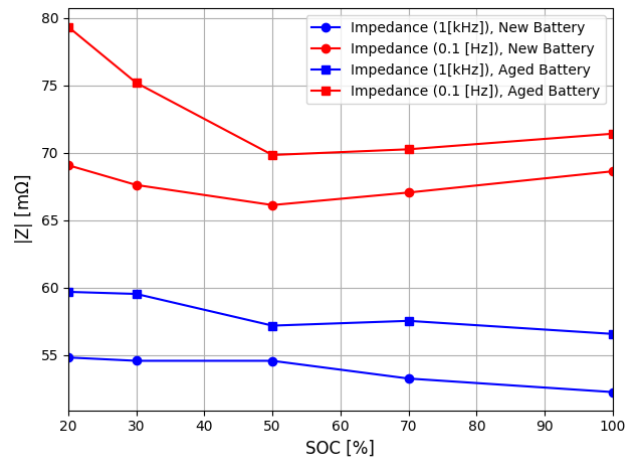


Figura 4.6: Comparación de dependencia de la frecuencia de excitación utilizada en distintos SoC entre una batería nueva y una degradada

4.4. Evolución de Parámetros de Modelo de Circuito Equivalente en la Degradación

El modelo de circuito equivalente utilizado es el presentado en la Sección 2.5, correspondiente al modelo de polarización dual extendido, con parámetros simplificados. En la Figura 4.7, se puede apreciar la simulación del ECM con sus parámetros ajustados mediante el software Nova 2, notando que a pesar de que el modelo presenta una elevada complejidad y además sus componentes han sido simplificados, se tiene una buena aproximación a los datos empíricos obtenidos de la medición de EIS. Los puntos circulares de color azul corresponden a la medición de EIS realizada posterior a los 770 ciclos y la línea roja corresponde a la simulación del circuito ajustado por el programa.

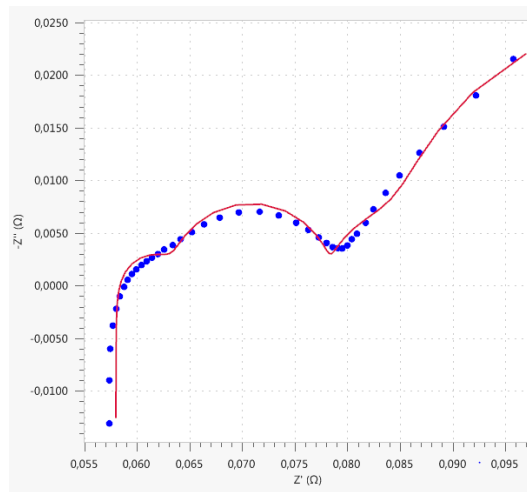


Figura 4.7: Simulación de ECM ajustado sobre datos experimentales

En la Figura 4.8, se puede observar la evolución de los componentes R1 y R2 según el número de ciclos experimentados por la batería. R1 corresponde a la resistencia en serie del circuito, y presenta una relación creciente con el número de ciclos, demostrando el efecto de aumento de la resistencia interna de la batería a medida que la batería se degrada. Por otro lado R2, presente en la primera rama RC del circuito, demuestra un comportamiento más estático respecto a la degradación de la batería.

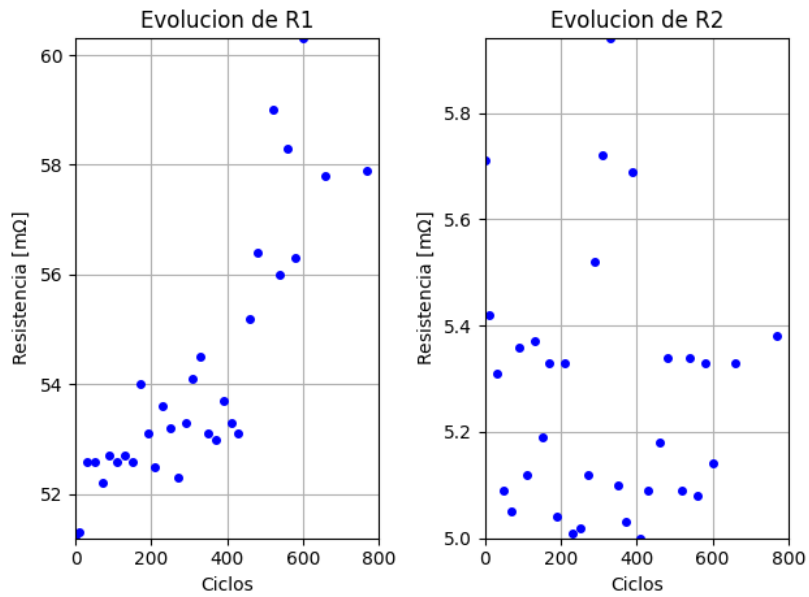


Figura 4.8: Evolución de R1 y R2 en el ciclado

En la Figura 4.9, se observa que tanto R3 como R4, muestran una relación directa con la degradación de la batería a medida que avanzan los ciclos. Cabe destacar que la mayor variación la presenta R3, teniendo un aumento de más de un 150 %, entre la primera y última medición. En cambio, R4 presenta un aumento de aproximadamente un 40 %.

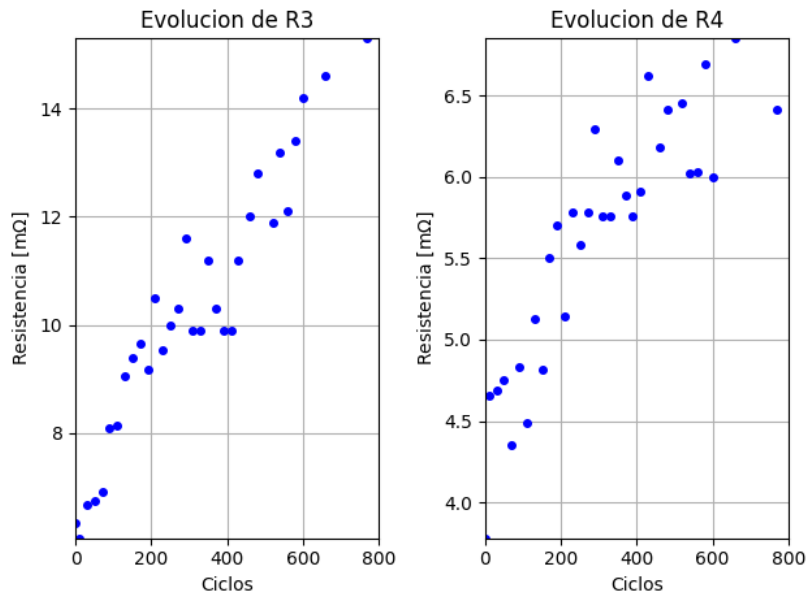


Figura 4.9: Evolución de R3 y R4 en el ciclado

En la Figura 4.10, se puede apreciar la evolución que presentan los parámetros C1 y C2. En ambos casos, se advierte que en una primera fase de la degradación, estos componentes presentan una directa relación con este fenómeno. Sin embargo, cuando se profundiza en la degradación estos componentes tienden a presentar una estabilización.

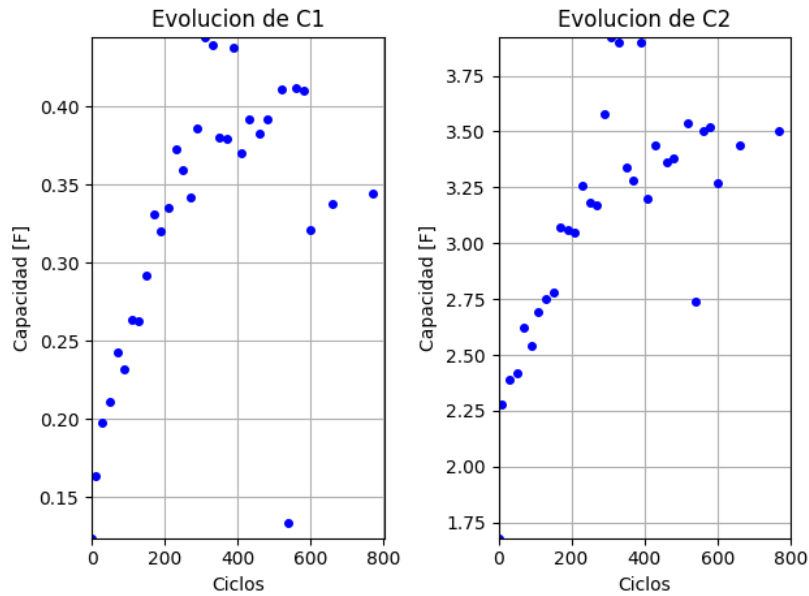


Figura 4.10: Evolución de C1 y C2 en el ciclado

En la Figura 4.11, se muestra la evolución de C3 y C4, la cual en ambos casos se puede observar que estos componentes no presentan directamente relación con la degradación de la batería a medida que aumentan los ciclos.

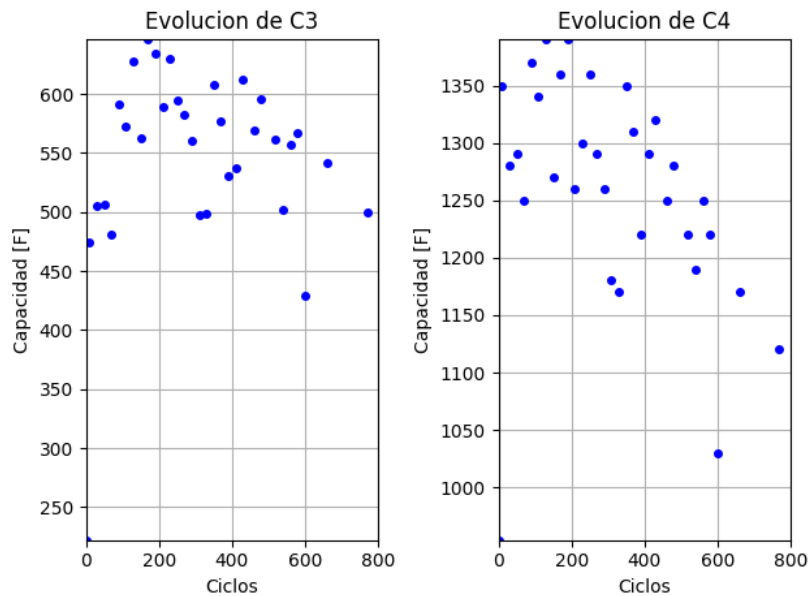


Figura 4.11: Evolución de C3 y C4 en el ciclado

En la Figura 4.12, se advierte que tanto R5 y L1, no tienen una una relación directa con el incremento en la degradación de la batería. L1 demuestra un pequeño decaimiento a medida que avanzan los ciclos, pero no es una característica a considerar, en función de obtener un parámetro relacionado con la degradación de la batería.

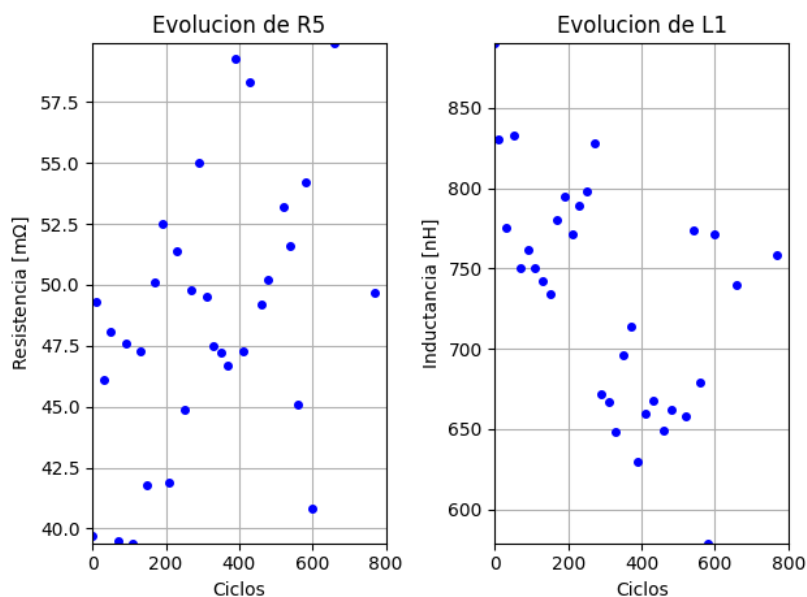


Figura 4.12: Evolución de R5 y L1 en el ciclado

Con el objetivo de determinar componentes correlacionadas con el SoH de la batería, se propone estudiar la evolución de las constantes de tiempo de las ramas RC incluidas en el ECM. Es por esta razón que se calcula la evolución según la cantidad de ciclo de las componentes Tau1 (R2//C1), Tau2 (R3//C2), Tau3 (R4//C3) y Tau4 (R5//C4).

En la Figura 4.13, se muestra la evolución de las componentes Tau1 y Tau2, observándose una relación directa de ambas componentes con la degradación de la batería. Es importante notar que Tau2, revela una tendencia más uniforme que Tau1 a medida que se avanza en los ciclos.

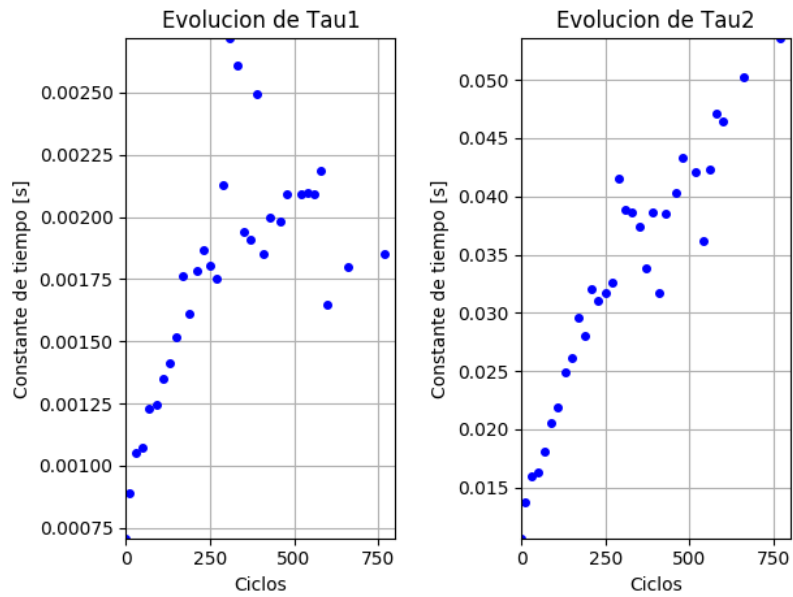


Figura 4.13: Evolución de tau1 y tau2 en el ciclado

En la Figura 4.14, se muestra la evolución de las componentes Tau3 y Tau4. Por un lado Tau3 muestra un crecimiento acelerado en el comienzo de la degradación de la batería, para llegar a una fase lineal más estable y con un crecimiento menor. Por otra parte, Tau4 denota un comportamiento estático a medida que la batería experimenta una mayor cantidad de ciclos.

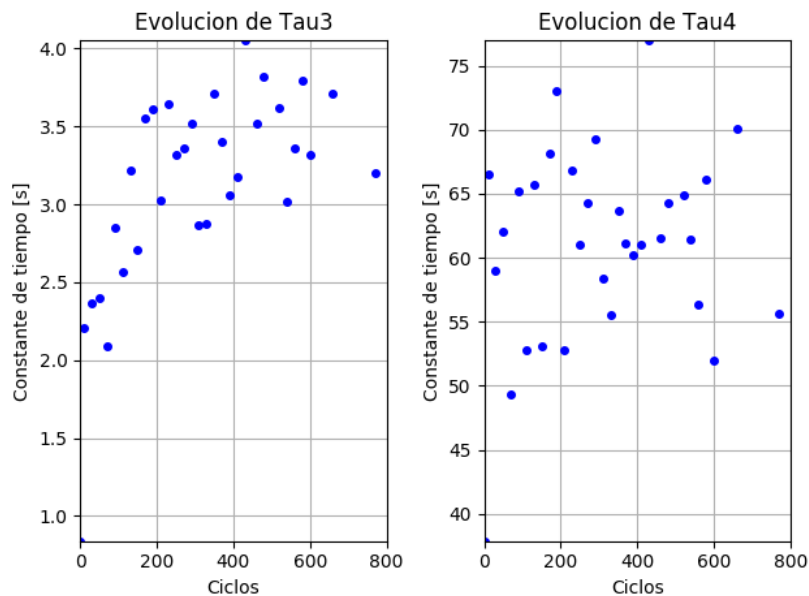


Figura 4.14: Evolución de tau3 y tau4 en el ciclado

Con motivo de generar otra componente a analizar que guarde posible relación con la degradación de la batería, se propone sumar todas las resistencias, como si por el circuito circulara una corriente constante, de esta forma anulando las demás componentes. Así, es como se obtiene la resistencia total del circuito y en la Figura 4.15, se muestra la evolución de esta variable. Un poco fuera de lo esperado, la resistencia total tiene un crecimiento que tiene relación con la degradación, pero con un nivel de ruido importante, lo cual puede ser un problema más que una solución, en vista a estimar de buena forma el SoH de la batería.

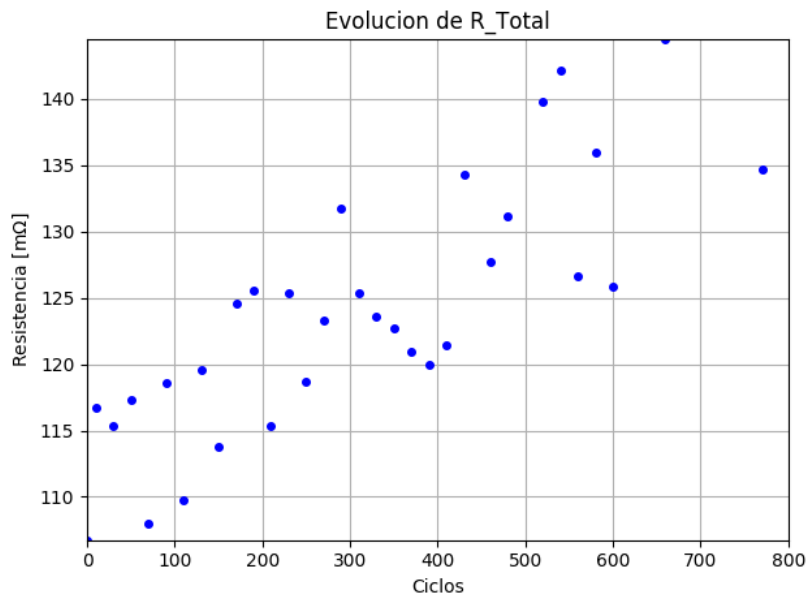


Figura 4.15: Evolución de resistencia interna total en el ciclado

4.5. Análisis de componentes principales de frecuencias de excitación

De los resultados obtenidos por las mediciones de EIS, se realiza un análisis de la impedancia obtenida por cada frecuencia de excitación, en cada ciclo de medición. El resumen de las frecuencias de excitación utilizadas cada 20 ciclos, se detalla en la Tabla 4.1. En esta se puede apreciar que las mediciones se realizaron tomando 7 frecuencias por décadas, desde los 10 [kHz] hasta los 5 [mHz].

	Frecuencias de excitación						
kHz	10	7.191	5.171	3.718	2.674	1.923	1.382
Hz	994	715	514	370	265	191	137
	98	71	51	36	26	19	13
	9.8	7.07	5.08	3.65	2.62	1.89	1.35
mHz	977	703	505	363	261	188	135
	97	69	50	36	26	18	13
	9	7	5				

Tabla 4.1: Frecuencias de excitación utilizadas en mediciones de EIS

El objetivo del análisis de componentes principales sobre estas frecuencias, es determinar un conjunto pequeño de frecuencias que explique la máxima variabilidad de los datos. De esta forma, acotando a un número reducido de frecuencias, estas pueden ser determinadas como características para ser usadas posteriormente en un modelo de estimación del SoH de la batería de ion-litio. Además la reducción de la dimensionalidad, es útil en la construcción de un dispositivo físico capaz de excitar una batería para monitorear el SoH en tiempo real con alguna frecuencia específica, en contraste, con los equipos que permiten realizar estas labores en un ambiente de laboratorio, que por lo demás son demasiado grandes para una implementación práctica, además de costosos.

En la Figura 4.16, se muestra la varianza acumulada explicada según el número de componentes utilizadas. Se puede notar que con una componente ya se tiene un 96 % de la varianza de los datos, lo cual indica que las frecuencias presentan una alta dependencia, sin mostrar información muy diferente unas con otras. Esto es esperable luego de visualizar la evolución de las curvas de Nyquist, en las cuales se aprecia que la forma de estas curvas no cambia considerablemente, sino más bien existe un desplazamiento en el eje correspondiente a la parte resistiva de la impedancia de la batería. Además, con 2 componentes se tiene el 99 % de la varianza, lo cual permite reducir prácticamente toda la información en este número de componentes, sin tener una ganancia sustancial agregando más componentes en el análisis.

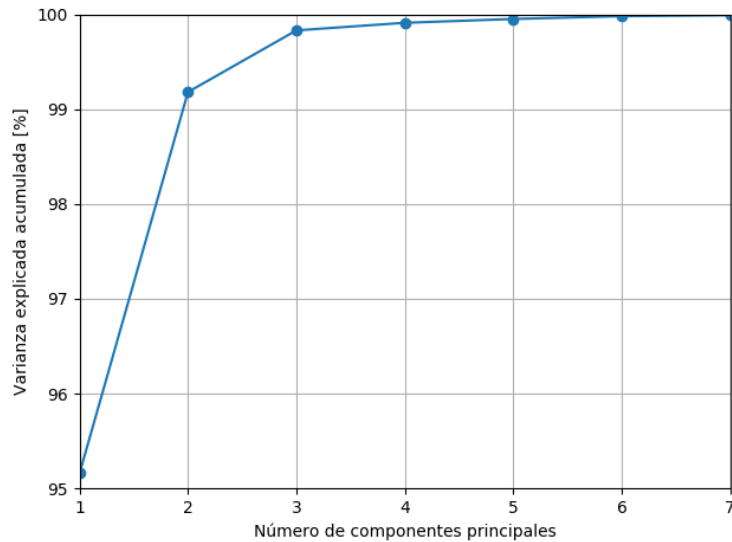


Figura 4.16: Varianza acumulada según el número de componentes

Debido a que 2 componentes concentran prácticamente toda la varianza de los datos, se utiliza este número de componente para visualizar el *Loading Plot* y *Score Plot* de PCA sobre estas variables. En la Figura 4.17, se muestra el *Loading Plot* de los datos, observando dos conjuntos de frecuencias que tienen una alta influencia en la primera componente principal. Se tiene un conjunto de bajas frecuencias y uno de altas frecuencias. El conjunto de bajas frecuencias, está compuesto por las frecuencias, 1.89 [Hz], 2.62 [Hz] y 3.65 [Hz]. El conjunto de altas frecuencias está compuesto por las frecuencias, 1382 [Hz] y 1923 [Hz].

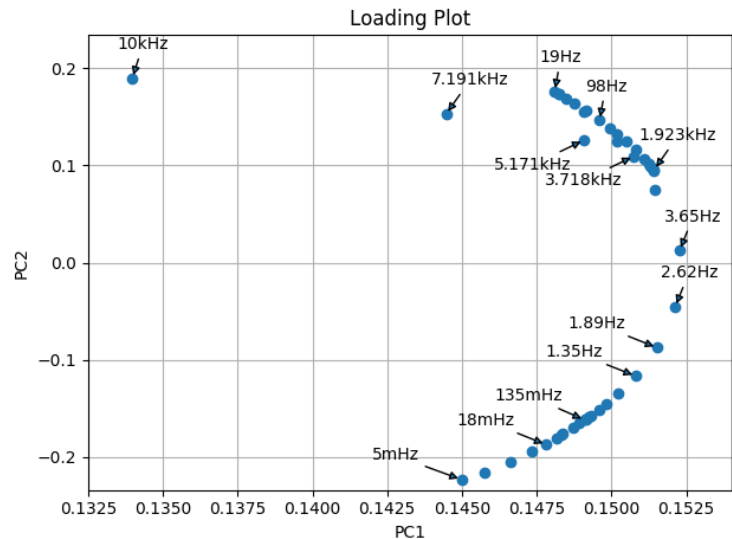


Figura 4.17: Loading plot de las frecuencias de excitación utilizadas en el cálculo de la impedancia de la batería

En la Figura 4.18, se muestra el *Score Plot*, de los datos proyectados en las dos componentes principales, de forma tal de observar como se distribuyen en el espacio y notar posibles *outliers*. Se puede notar que los datos se encuentran concentrados de manera relativamente uniforme y con una mayor tendencia sobre la primera componente principal respecto a la segunda, lo cual indica que son representativos para el análisis correspondiente.

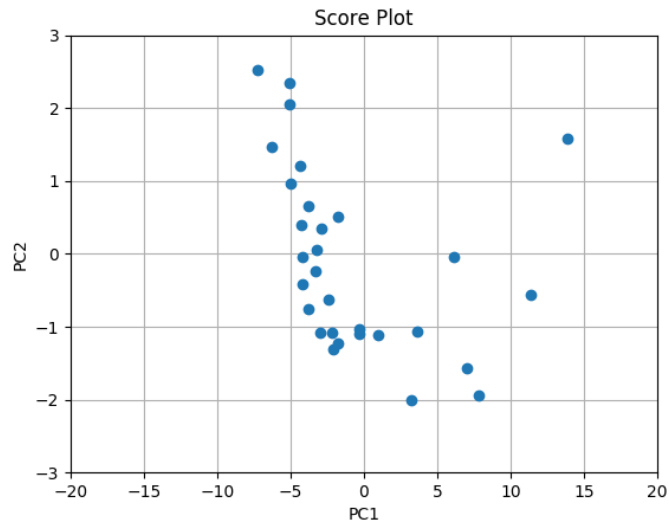


Figura 4.18: Score plot de las frecuencias de excitación utilizadas en el cálculo de la impedancia de la batería

4.6. Análisis con PLSR de frecuencias utilizadas en mediciones de EIS

El análisis con el método de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR), permite tratar con el problema de la fuerte correlación existente en los datos explicativos del modelo que se desea obtener. En este caso los predictores a utilizar en la obtención de un modelo que permita estimar el SoH, están dados por las frecuencias de excitación utilizadas en las mediciones de EIS. La variable de respuesta, es la pérdida de capacidad de la batería en los ciclos en que fueron medidas las variables explicativas. Debido a que la degradación de la batería posee la tendencia de aumentar con el número de ciclos, la pérdida de la capacidad tiene la misma característica. Cabe destacar que el análisis se hace con dos componentes, debido a que el análisis de componentes principales, demuestra que con dos componentes se tiene prácticamente casi la totalidad de la varianza de los datos.

En la Figura 4.19, se tienen el *Loading Plot* y *Score Plot* de la ejecución del algoritmo de PLS, utilizando todas las muestras y todos los predictores. En la Figura 4.19 (a), se tiene el *Loading Plot*, en donde se puede apreciar que no todos los predictores son marcados, por motivos de visualización. Se puede notar que no existe una marcada correlación entre la variable de respuesta y las variables explicativas, pero estas últimas poseen una distribución similar a la presentada en el análisis de componentes principales. Además se aprecia que las variables que tienen una mayor contribución en la primera componente, son las frecuencias 3.65 [Hz], 2.62[Hz], 1.89[Hz], 1.35 [Hz]. En la Figura 4.19 (b), se tiene el *Score Plot*, en la que se puede ver la tendencia de los datos de entrada y salida proyectados en las direcciones obtenidas con las dos primeras componentes. Se puede apreciar que de la variable de respuesta, las muestras número 25 y 26 salen de la tendencia, pudiendo ser consideradas como *outliers*.

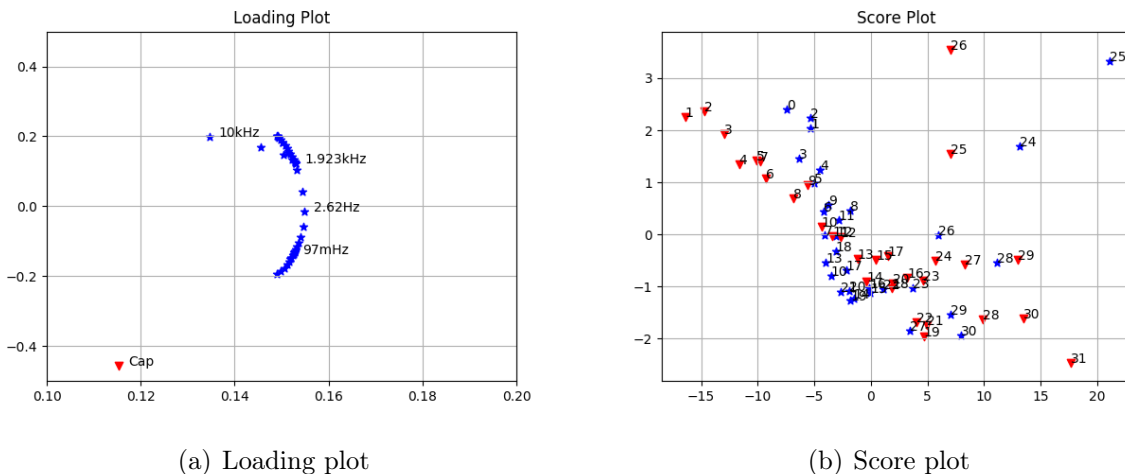


Figura 4.19: PLSR de frecuencia de excitación

Posteriormente a remover los *outliers*, se obtiene un nuevo *Loading Plot* y *Score Plot*, los cuales se muestran en la Figura 4.20. Se puede apreciar en la Figura 4.20 (a), que la variable de salida, se ha acercado al conjunto de las variables explicativas, lo cual demuestra que al quitar los *outliers*, aumenta la correlación entre estas variables. En la Figura 4.20 (b), se tiene que el *Score Plot*, conserva una tendencia más limitada de los datos, lo cual permite realizar un análisis con información más robusta.

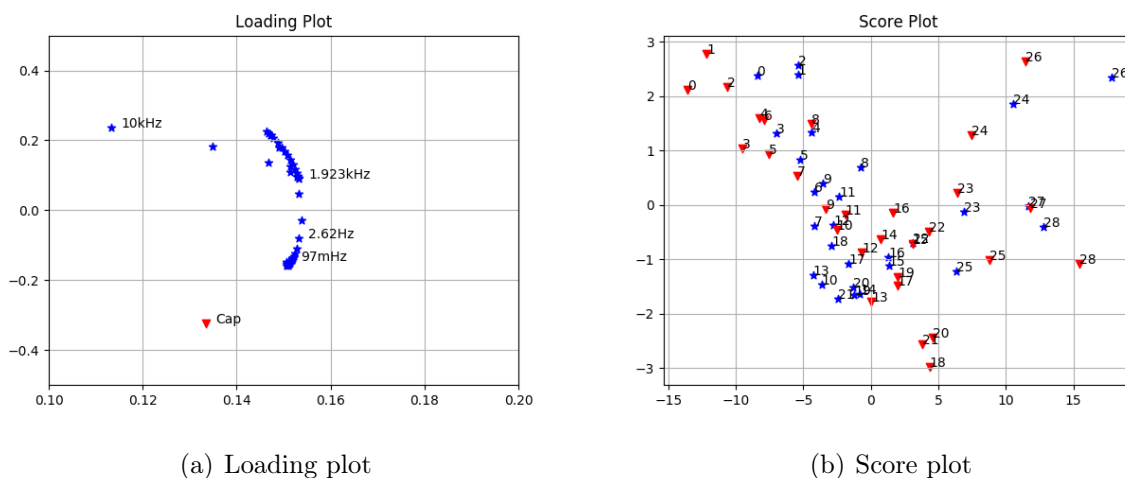


Figura 4.20: PLSR de frecuencia de excitación, sin *outliers*

Con la intención de obtener un modelo que dependa de la menor cantidad de variables, y además que tenga un apropiado desempeño en la estimación del SoH de la batería, se realiza una búsqueda exhaustiva de los dos predictores que mejor ajusten la degradación de la batería. Cabe mencionar que de los *Loading Plots* obtenidos, se infiere que las frecuencias más pequeñas tienen una mayor correlación con la salida, pero frecuencias muy bajas serían muy difícil de implementar de forma práctica, debido a que involucrarían mediciones de impedancia que requerirían de minutos para completarse. Además se conoce que las impedancias calculadas con frecuencias más bajas tienen una mayor dependencia del SoC, lo cual dificultaría el proceso de estimación del SoH. Es por esto, que de los coeficientes de determinación obtenidos para cada par de frecuencias contiguas mostrados en la Tabla 4.2, se obtienen dos conjuntos de predictores que presentan un buen ajuste, uno a frecuencias del orden de unidades de Hertz y otro en el orden de las centenas de Hertz. Estudiando las frecuencias vecinas de los pares de frecuencias que presentan un mejor ajuste en la degradación, se determina finalmente que los pares de frecuencias 265 [Hz] - 191 [Hz] y 2.62 [Hz] - 1.89 [Hz], presentan el mejor ajuste posible tanto como para altas y bajas frecuencias, respectivamente.

[Hz]	R^2	[Hz]	R^2	[mHz]	R^2
10000 / 7910	0.66	51 / 36	0.73	977 / 703	0.88
5171 / 3718	0.66	26 / 19	0.52	505 / 363	0.90
2674 / 1923	0.65	13 / 9.8	0.69	261 / 188	0.86
1382 / 994	0.84	7.07 / 5.08	0.86	135 / 97	0.88
715 / 514	0.84	3.65 / 2.62	0.93	69 / 50	0.88
370 / 265	0.88	1.89 / 1.35	0.89	35 / 26	0.87
191 / 137	0.86			18 / 13	0.87
98 / 71	0.86			9 / 7	0.88

Tabla 4.2: Coeficiente de determinación obtenido según par de frecuencias utilizadas en un modelo de regresión lineal

En la Figura 4.21 (a), se muestra el *Loading Plot*, dado por los predictores de las frecuencias 191[Hz] y 265 [Hz]. Se puede notar que no existe una cercanía importante entre los predictores y la variable de respuesta, pero de todas formas tienen un aporte relevante en la primera componente. Acerca del *Score Plot* que se muestra en la Figura 4.21 (b), se observa que los datos se mantienen cercanos al origen.

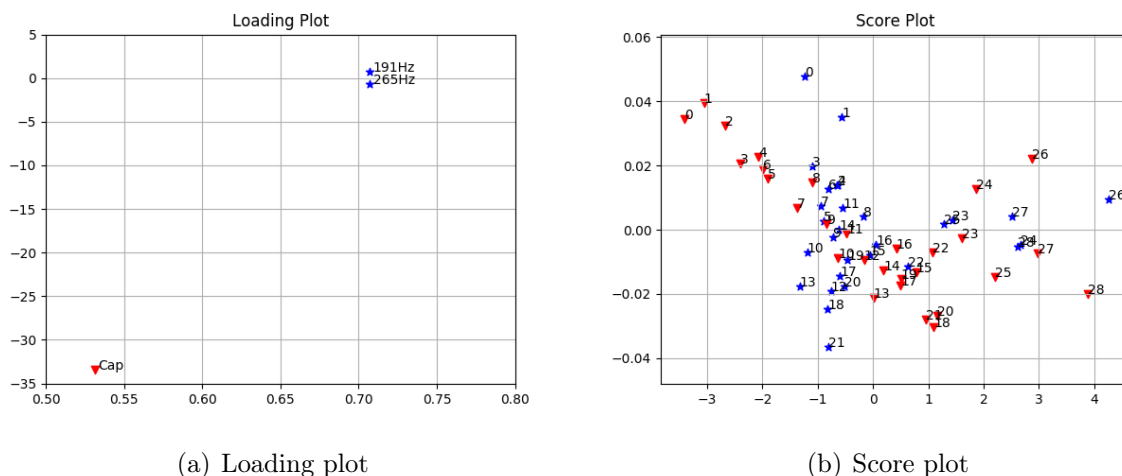


Figura 4.21: PLSR de conjunto reducido de frecuencias de excitación

El modelo resultante del ajuste con las frecuencias 191 [Hz] y 265 [Hz], está dado por la Ecuación 4.1.

El ajuste obtenido con estos parámetros se muestra en la Figura 4.22. El coeficiente de determinación obtenido es ($R^2 : 0,89258$).

$$CAP_{RED} = (\alpha \cdot X^T) \cdot c + d \quad (4.1)$$

Donde,

- CAP_{RED} es la capacidad reducida estimada.
- $\alpha : [\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n]$, es el vector de coeficientes y n es el número de predictores.
- $X : [X_1, X_2, \dots, X_n]$, es el vector de predictores.
- c y d son factores de normalización.

En este caso los parámetros de ajuste del modelo son los siguientes,

- $\alpha = [23,98849, -23,23731]$
- $X = [265[Hz], 191[Hz]]$
- $c = 4,79$
- $d = 14,64$

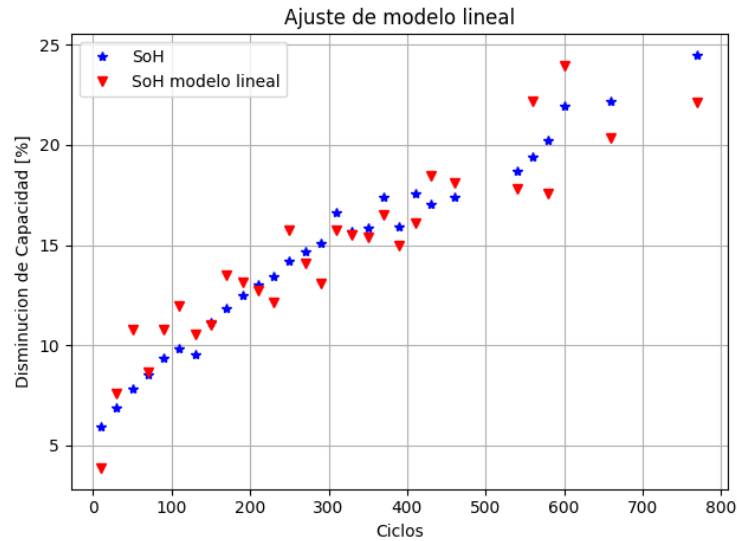


Figura 4.22: Ajuste lineal de conjunto reducido de frecuencias de excitación con coeficientes obtenidos de PLSR

En el caso del uso de predictores basados en las frecuencias 1.89 [Hz] y 2.62 [Hz] se tiene el *Loading Plot* que se muestra en la Figura 4.23 (a). En comparación con el caso anterior se puede observar que existe una mayor cercanía entre los predictores y la variable de respuesta. Acerca del *Score Plot* que se muestra en la Figura 4.23 (b), se observa que los datos se mantienen cercanos al origen.

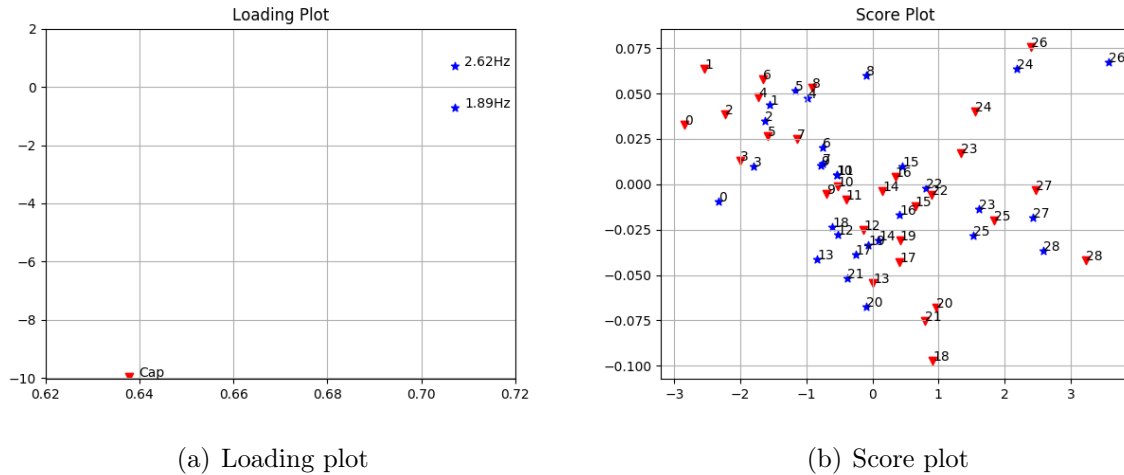


Figura 4.23: PLSR de conjunto reducido de frecuencias de excitación

El modelo resultante del ajuste con las frecuencias 1.89 [Hz] y 2.62 [Hz], está dado por la Ecuación 4.1.

El ajuste obtenido con estos parámetros se muestra en la Figura 4.24. El coeficiente de determinación obtenido es ($R^2 : 0,947656$).

En este caso los parámetros de ajuste del modelo son los siguientes,

- $\alpha = [-6,59808, 7,5]$
- $X = [2,62[Hz], 1,89[Hz]]$
- $c = 4,79$
- $d = 14,64$

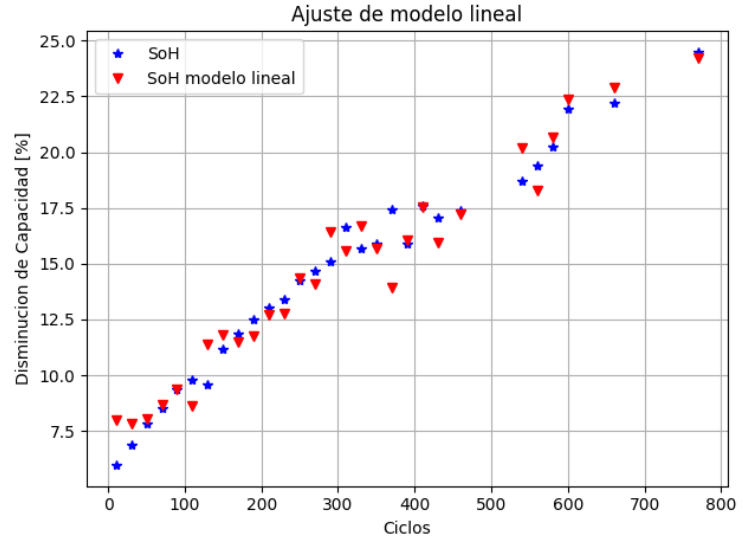


Figura 4.24: Ajuste lineal de conjunto reducido de frecuencias de excitación con coeficientes obtenidos de PLSR

4.7. Análisis con PLSR de parámetros de modelo de circuito equivalente

De la misma forma en que se realizó el análisis con PLSR sobre los datos de frecuencias de excitación, se realiza el análisis para los datos de la evolución de los parámetros del modelo de circuito equivalente, obtenidos del ajuste de las curvas de Nyquist. En este caso los predictores son los componentes del modelo, además de las constantes de tiempo propuestas (Tau1, Tau2, Tau3, Tau4) y la resistencia total del circuito (R-Total).

En la Figura 4.25 (a), se muestra el *Loading Plot*, presentando todos los predictores asociados al modelo de circuito equivalente y la variable de respuesta. Se puede apreciar que R3 y Tau2, presentan la mayor correlación con la variable de respuesta. Además R1, R4 y R-Total, también demuestran una cierta correlación con la pérdida de la capacidad. Estos resultados hacen sentido con el hecho de que estas variables poseen un fuerte tendencia al alza a medida que aumentan la cantidad de ciclos. Por otro lado, variables tales como C3, C4, L1 y R5, que no presentan una fuerte influencia en la primera componente, además de estar alejadas de la variable de respuesta, muestra relación con la evolución que presentan estas variables a medida que aumenta la degradación. Estas variables tienen un comportamiento menos relacionado con la degradación y en algunos casos no presentan ninguna relación. Estos hechos sustentan y validan el análisis realizado y demostrado por el *Loading Plot*. En la Figura 4.25 (b), se muestra el *Score Plot*, en el cual se puede apreciar la tendencia de los datos, a medida que se avanza en el ciclado. Observando la tendencia, se puede apreciar que las muestras 14, 18 y 20, presentan un comportamiento fuera de la normal evolución de los datos y por esta razón se remueven del análisis. Estas muestras pueden estar influenciadas por los ciclos en los cuales la batería sufrió una baja de temperatura y por esta razón existen puntos que escapan a la disposición normal de los datos. Por otra parte, las muestras 28 y 30 también muestran un comportamiento lejano al conjunto de datos, pero estos se mantienen debido a que son los últimos datos y forman parte de las últimas curvas de Nyquist calculadas.

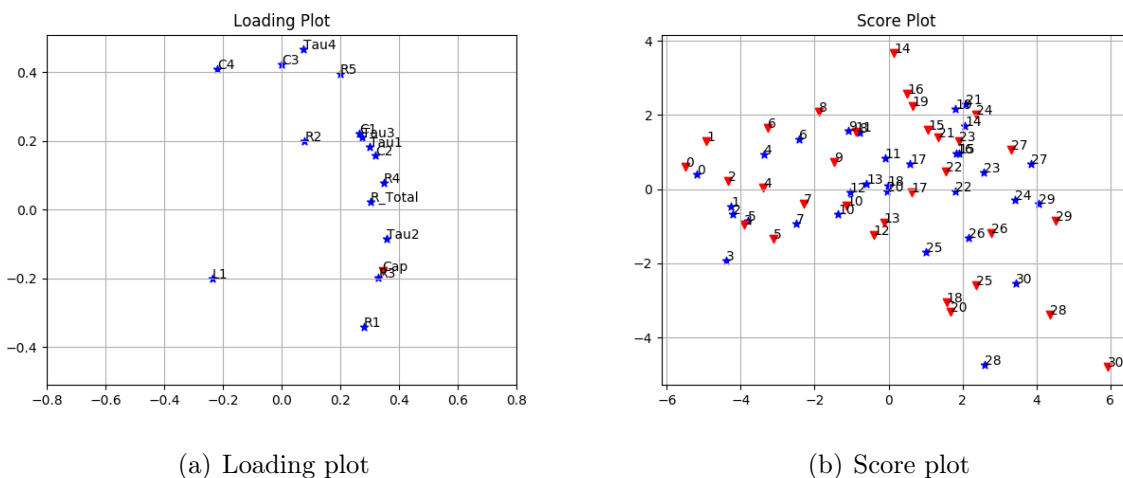


Figura 4.25: PLSR de parámetros de modelo de circuito equivalente

Luego de remover las muestras mencionadas, se obtiene un nuevo *Loading Plot* y *Score Plot*. Se puede apreciar en la Figura 4.26 (a), que el *Loading Plot*, no presenta una modificación relevante. Por otra parte en la Figura 4.26 (b), se muestra el *Score Plot*, el cual denota una mejor concentración de los datos, destacando de igual forma los valores extremos del conjunto de datos.

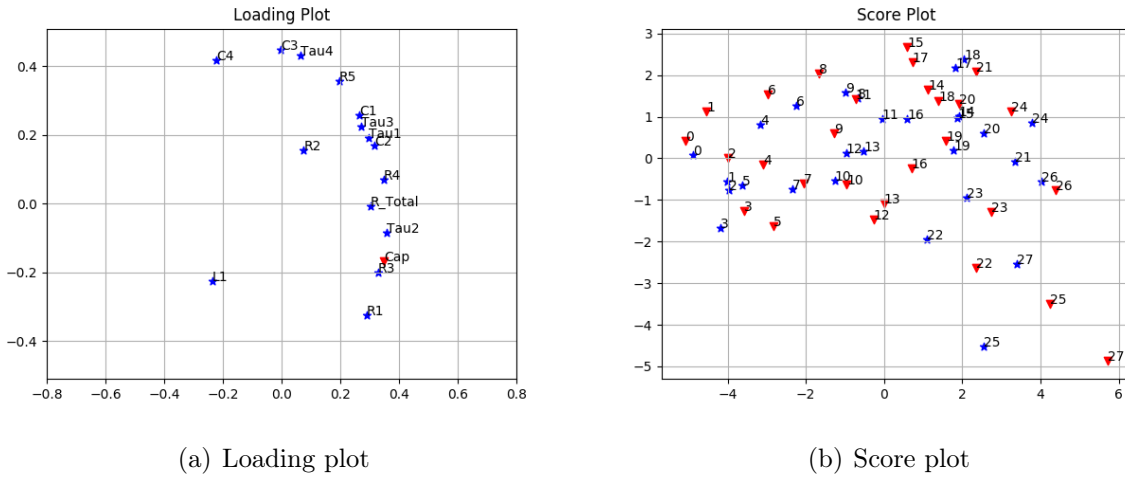


Figura 4.26: PLSR de parámetros de modelo de circuito equivalente, sin outliers

Con el objetivo de obtener un modelo que sea capaz de estimar el SoH en base a parámetros del modelo de circuito equivalente, es que se propone reducir el número de predictores a las variables más correlacionadas con la disminución de la capacidad. Los predictores seleccionados son Tau2, R1 y R3.

Al realizar la reducción del número de predictores, se obtienen nuevas gráficas asociadas al *Loading Plot* y *Score Plot*.

En la Figura 4.27 (a), se muestra el *Loading Plot*, en donde se puede apreciar la alta correlación existente entre R3 y la disminución de la capacidad. Además se mantiene el hecho de que R1 es la variable menos correlacionada con la variable de respuesta.

En la Figura 4.27 (b), se muestra el *Score Plot*, el cual no posee variaciones considerables respecto a los resultados anteriores.

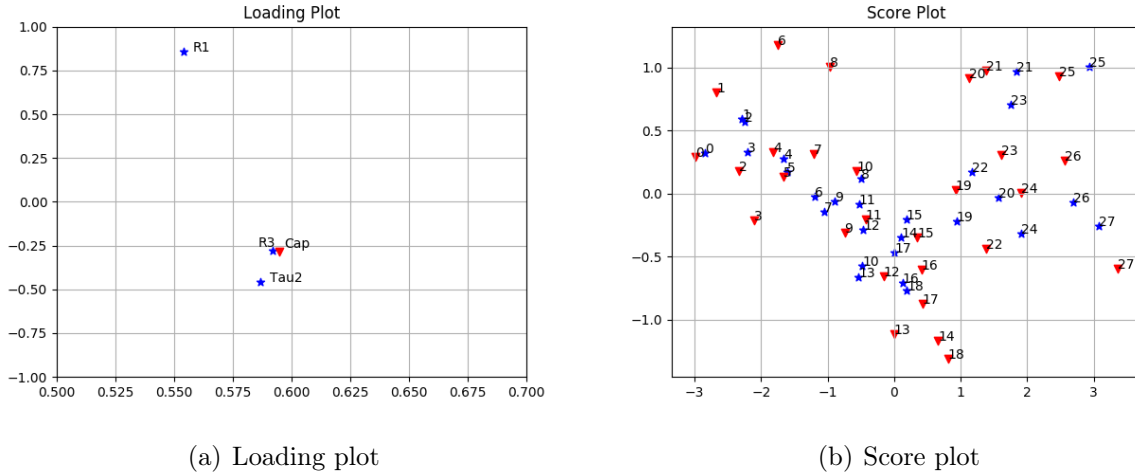


Figura 4.27: PLSR de conjunto reducido de parámetros de modelo de circuito equivalente

El modelo resultante del ajuste del algoritmo de PLSR, está dado por la Ecuación 4.1.

El ajuste obtenido con estos parámetros se muestra en la Figura 4.28. El coeficiente de determinación obtenido es ($R^2 : 0,9794$), lo cual denota que las características aplicadas en el modelo conservan una gran explicabilidad sobre la salida.

En este caso, los parámetros de ajuste del modelo son los siguientes,

- $\alpha = [0,08277, 0,41040, 0,52163]$
- $X = [R1, R3, Tau2]$
- $c = 4,92$
- $d = 14,68$

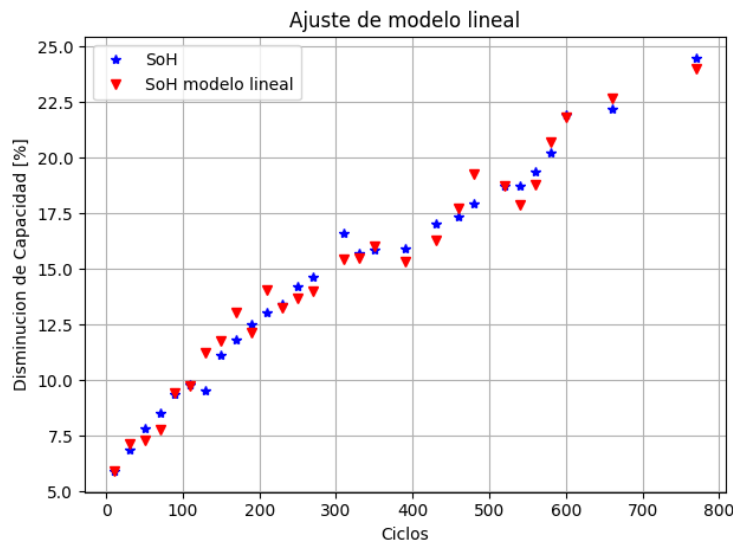


Figura 4.28: Ajuste lineal de conjunto reducido de parámetros de modelo de circuito equivalente con coeficientes obtenidos de PLSR

4.8. Evolución del calor generado por la celda y energía entregada a la carga, en el ciclado

El calor generado por la celda, se encuentra directamente relacionado con la resistencia interna que presenta la batería. De resultados previos, se puede notar que la resistencia interna aumenta a medida que la batería experimenta más ciclos. Con esta información, además de las mediciones de resistencia interna en los SoC 30% y 70%, realizadas en los ciclos predefinidos, es que se propone ajustar una recta en cada ciclo con el objeto de conocer la resistencia interna para cualquier SoC y para cualquier ciclo. De esta forma, considerando el ajuste de la resistencia interna en estos dos SoC en función del ciclo y además el ajuste para cualquier SoC en cada ciclo determinado, se puede calcular en todo momento las pérdidas asociadas al efecto Joule que sufre la batería.

Debido a que el tiempo de muestreo es de 1 segundo, se puede calcular la energía disipada por la batería por efecto Joule, integrando la potencia calculada en cada intervalo de muestreo, resultando de este cálculo la energía perdida en [$W \cdot s$ o Joules].

Sumando la energía total disipada dentro de un ciclo, se obtienen los resultados que se muestran en la Figura 4.29. Se puede apreciar el calor generado separando por casos los ciclos a 1C y 2C. Además se muestra la evolución porcentual del calor generado en cada caso, respecto al primer resultado. Por un lado, se puede notar que la cantidad de calor generado por la celda, en los ciclos a 2C es considerablemente mayor respecto de los ciclos a 1C. En cambio, la generación de calor aumenta en los ciclos a 1C, mientras tanto para los ciclos a 2C, se mantiene constante. Esto se puede explicar de acuerdo a que la resistencia interna aumenta de forma similar en ambos casos, pero los ciclos a 2C, poseen una duración bastante menor respecto a los ciclos a 1C.

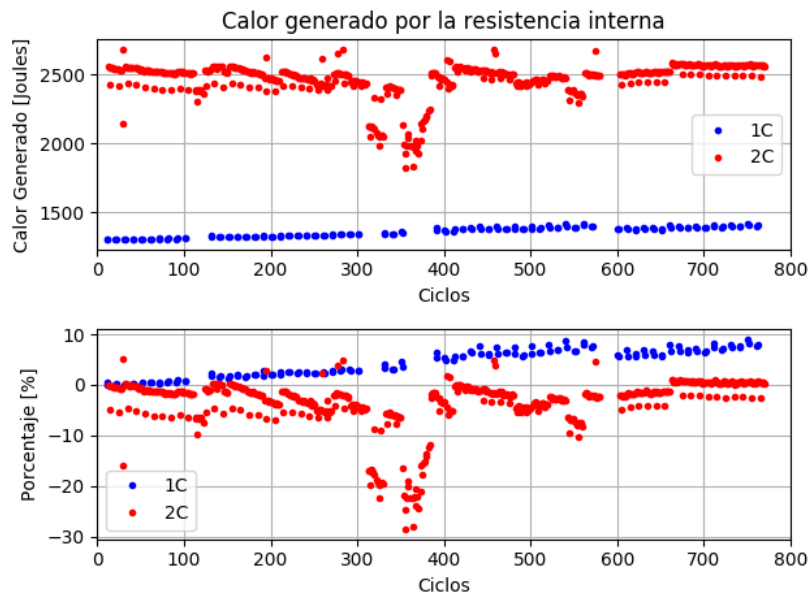


Figura 4.29: Evolución del calor generado por la celda para las pruebas a 1C y 2C

Por otra parte, es interesante conocer la energía entregada por la batería en cada ciclo, para conocer el cambio que genera la corriente de salida. En la Figura 4.30, se puede ver la evolución de la energía entregada por la batería en cada ciclo, para los casos que presentan corriente a 1C y 2C. Además se muestra la evolución porcentual de la energía entregada para cada caso, respecto al primer resultado. La energía consumida por la carga en cada caso, presenta la tendencia a disminuir a medida que se avanzan en los ciclos y para ambos casos de corriente, se presenta un descenso similar. Esto se encuentra intrínsecamente relacionado con la degradación de la batería. De todas formas, cabe destacar que la energía entregada por la batería a una tasa de 2C, es significativamente menor respecto a la proporcionada a 1C. Esto tiene relación con el hecho de que la energía perdida en la resistencia interna es mayor para tasas de corriente más elevadas, y además la caída de potencial producto de la resistencia interna es mayor cuando la corriente es mayor, por tanto la descarga concluye en un punto anterior.

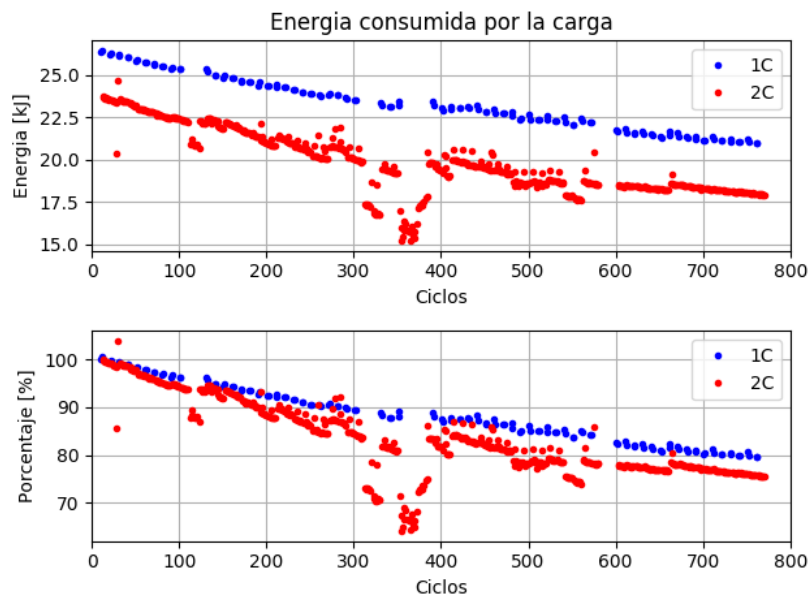


Figura 4.30: Evolución de la energía entregada a la carga en las pruebas a 1C y 2C

De los resultados obtenidos de la evolución de la energía disipada como calor por la resistencia interna, se propone estudiar la proporción entre esta variable y el tiempo total del ciclo, ya que este factor está relacionado con la evolución de la temperatura de la celda. Suponiendo que se genera una cantidad de calor constante en dos ciclos, pero uno de ellos es más corto que el otro, entonces suponiendo condiciones iguales de transferencia de calor en ambos casos, se tiene que la temperatura en el ciclo más corto es más elevada, ya que la celda debe disipar la misma cantidad de calor en un tiempo inferior. En la Figura 4.31, se muestra la evolución de esta proporción, en la cual se aprecia para ambos casos que la tasa de generación de calor aumenta de manera similar. Cabe destacar que la evolución de un 30% para el caso de los ciclos a corriente a 2C es mayor que el caso a 1C, puesto que el primero comienza en un punto de la proporción más elevado.

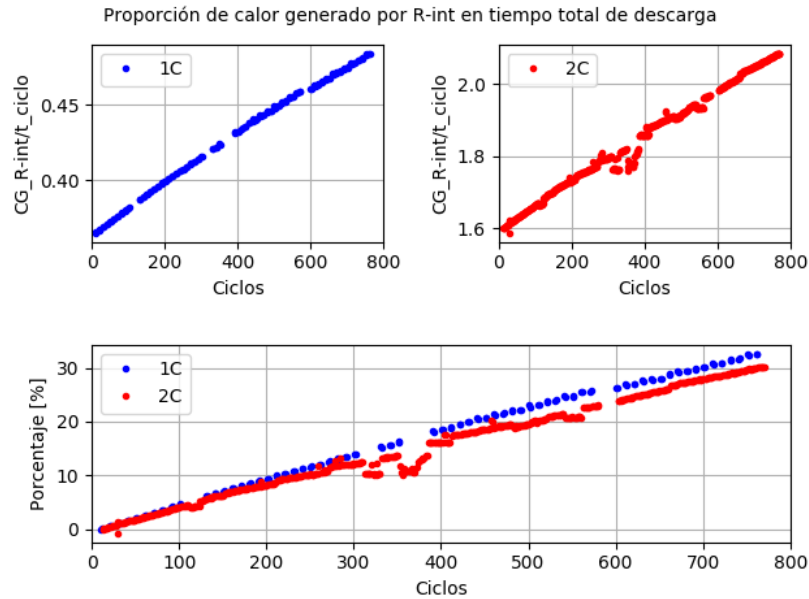


Figura 4.31: Evolución de la proporción de calor generado por la resistencia interna normalizado por el tiempo total de descarga a 1C y 2C

Finalmente, de los datos de la evolución de la proporción de calor generado en el tiempo en cada ciclo, y el decaimiento de la capacidad, se puede mostrar que ambos factores están intrínsecamente relacionados, como se muestra en la Figura 4.32. La ventaja de considerar la proporción de calor que se genera en contraste con el decaimiento de la capacidad, en vista a determinar el estado de salud de una batería de ion-litio, se refleja en dos elementos importantes.

La proporción de calor generado en cada ciclo tiene directa relación con el incremento de temperatura experimentado por la batería, lo cual de acuerdo a factores de ventilación propias de una aplicación específica, pueden llevar a la batería a operar en condiciones inseguras desde el punto de vista térmico. Por otra parte, la proporción de calor generado tiene directa relación con la eficiencia que demuestra la batería, considerando que la capacidad disminuye de acuerdo a la pérdida de esta eficiencia. De esta forma, se puede postular el incremento porcentual de la proporción de generación de calor, como el determinante para definir el término de la vida útil de una batería de ion-litio.

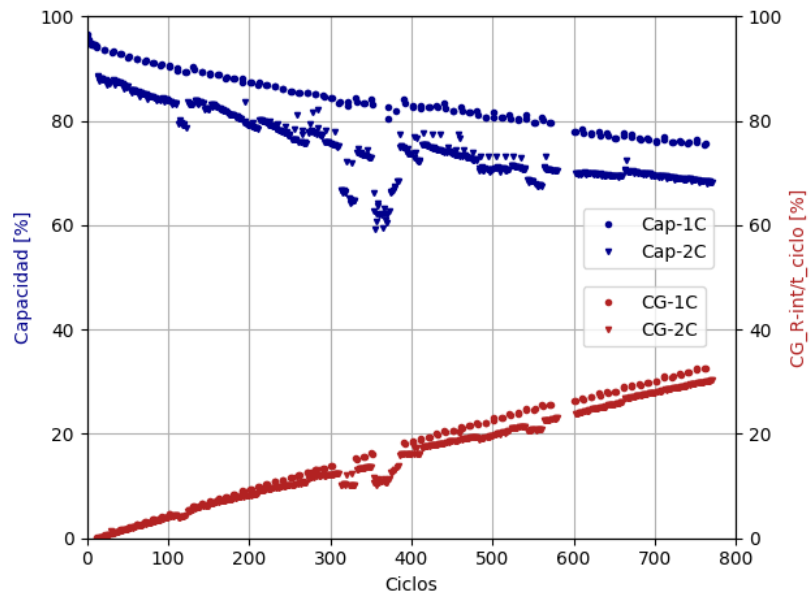


Figura 4.32: Evolución de la capacidad y de la proporción de calor generado en el tiempo por la resistencia interna

4.9. Resultados de modelo de estimación de temperatura

El calor generado por la resistencia interna de la celda eleva la temperatura de la batería, de acuerdo a distintos parámetros relacionados con las características físicas y químicas de la celda, además de las características del ambiente en el cual esta se encuentra. En vista a conocer la influencia del calor generado sobre el incremento en la temperatura, se utiliza un modelo de estimación de la temperatura propuesto en [21], utilizando como entrada al modelo el calor generado por la celda en cada momento, además de ajustar el coeficiente de convección, el cual puede variar dependiendo de las condiciones ambientales en las cuales se encuentre la celda. En este caso, como la batería estuvo en una cámara de temperatura a 25°C , con una magnitud de ventilación específica experimentada por la batería, se fija el valor del coeficiente de convección con mejor desempeño establecido en $100 \text{ [W}/(\text{m}^2\text{K})]$. Los demás parámetros asociados a las características físicas y químicas se establecieron manteniendo las propuestas en [21], debido a que en diferentes trabajos no existe una variación importante entre estas variables y realizar un estudio en particular para este caso, demanda un esfuerzo que sobrepasa el objetivo del trabajo. Por otra parte, las variables físicas fueron modificadas para el estudio de una batería 18650.

El ajuste para una batería nueva y una degradada fue realizada a 1C en cada caso, comparando con la medición de temperatura en la superficie de la celda con un sensor de temperatura ZX-Thermometer. Un Arduino y Matlab, fueron utilizados en la adquisición de los datos experimentales de temperatura. En la Figura 4.33 (a), se muestra la comparación del modelo de temperatura con la medición experimental a través del sensor de temperatura y un filtrado de la señal obtenida. Se puede notar que el error máximo entre la estimación del modelo y las mediciones es de 0.5°C . En la Figura 4.33 (b), se muestra el caso de una batería degradada, con las mismas condiciones del caso anterior y se puede apreciar una evolución similar en la temperatura, con un rango de error máximo de 0.5°C en la temperatura terminal del ciclo. Por otra parte, se puede destacar que la batería no presenta un aumento considerable de la temperatura producto de la degradación para este caso.

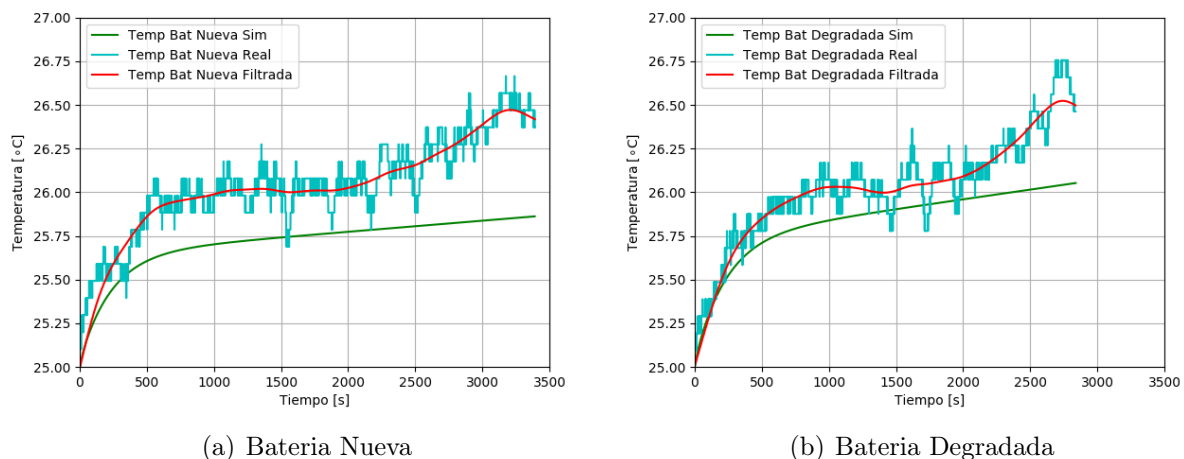
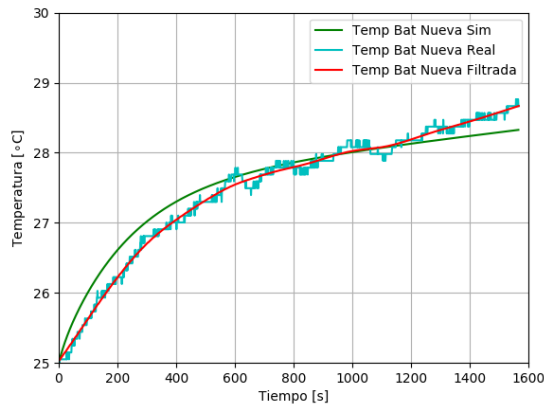
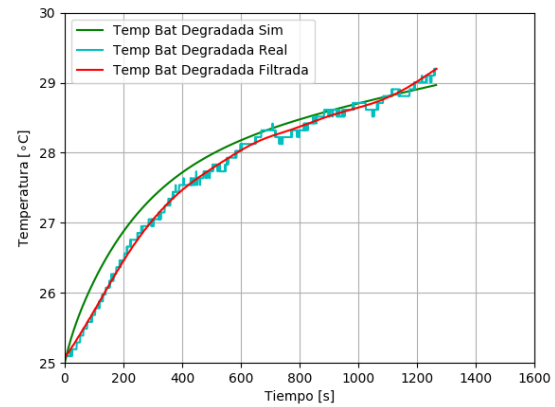


Figura 4.33: Comparación entre temperatura estimada con temperatura medida de celda prueba a 1C

En la Figura 4.34 (a), se muestra la comparación de temperatura para una batería nueva con una descarga constante a 2C. Se puede apreciar que el ajuste es bastante cercano a la medición experimental de la temperatura en la superficie de la celda, obteniéndose un error máximo de 0.4°C en la temperatura final del ciclo. En la Figura 4.34 (b), se muestra la comparación de temperatura para una batería degradada con una descarga constante a 2C. El resultado es similar al caso anterior, notando que la temperatura terminal del ciclo presenta un error de 0.3° entre el modelo y la mediciones realizadas.



(a) Batería Nueva



(b) Batería Degradada

Figura 4.34: Comparación entre temperatura estimada con temperatura medida de celda prueba a 2C

4.10. Evolución de temperatura final de descarga en el ciclado

Con el modelo utilizado en la Sección 4.9, se procede a calcular la temperatura terminal de cada ciclo. Para los ciclos a 1C, se muestra la evolución de esta estimación en la Figura 4.35. Se puede apreciar que el incremento de la temperatura en este caso es bastante acotado, siendo de 0.3°C entre el ciclo número 11 y el ciclo 761. Esto se puede relacionar con el hecho de que la cámara de temperatura mueve una gran cantidad de aire, lo cual no permite que la temperatura se eleve mucho y por lo tanto mantiene la temperatura de la celda a una temperatura cercana a la establecida.

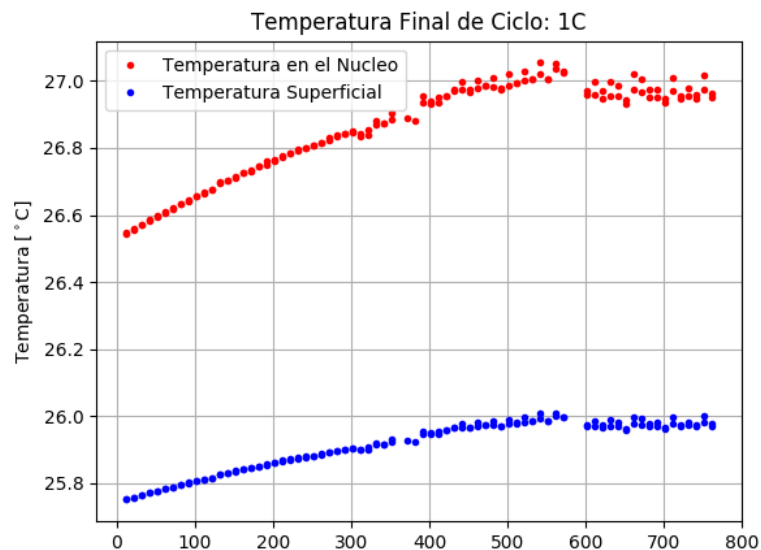


Figura 4.35: Evolución de temperatura final de descarga para pruebas a 1C

En la Figura 4.36, se muestra la evolución de la temperatura terminal de los ciclos realizados a 2C. En este caso se puede apreciar que la evolución es mayor, siendo esta de 1.3°C entre el ciclo número 13 y el ciclo 770. Esto se relaciona del hecho que la cámara de temperatura también tiene una fuerte influencia en amortiguar el alza de la temperatura de la celda, pero también es importante destacar que el efecto Joule es proporcional al cuadrado de la corriente, entonces la liberación de calor también aumenta en forma considerable.

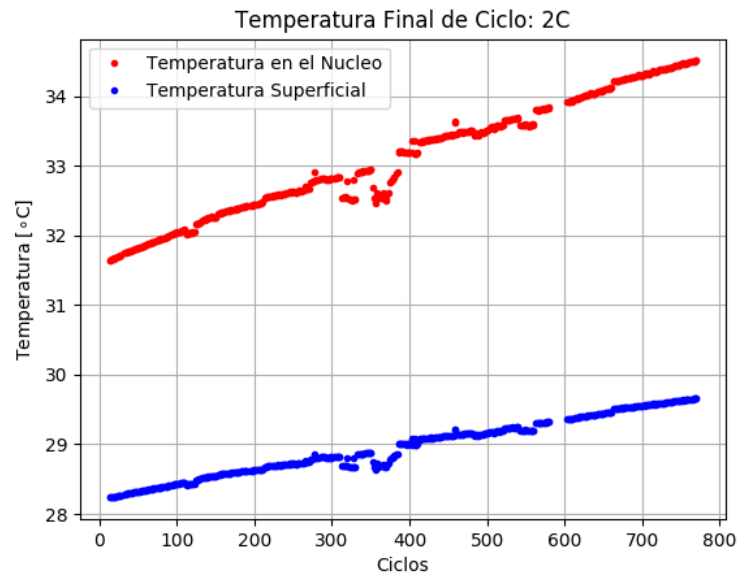


Figura 4.36: Evolución de temperatura final de descarga para pruebas a 2C

Conclusiones

Acerca de la parte práctica de este estudio y del análisis realizado de los resultados obtenidos, se puede concluir que se pueden obtener indicadores del estado de salud de una batería de ion-litio, con un buen desempeño utilizando un modelo lineal basado en la selección de variables específicas.

En el caso del modelo lineal basado en el análisis de la impedancia interna dada por frecuencias de excitación en las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica, se concluye que dos conjuntos de frecuencias permiten ajustar de forma precisa la evolución del estado de salud de una celda de ion-litio. El primer conjunto de frecuencias se basa en el par de frecuencias, 191[Hz] y 265[Hz], y utilizando PLSR se obtiene un modelo de regresión lineal con un coeficiente de determinación de 0.89. El segundo par de frecuencias seleccionadas con el mejor desempeño son, 1.89[Hz] y 2.62[Hz], utilizando el mismo método se obtiene un coeficiente de determinación de 0.94. De esta forma, se deriva que la utilización de estas frecuencias específicas en el cálculo de la impedancia interna de la batería, tienen una mayor relación con el estado de salud de una batería de ion-litio y de esta forma pueden ser utilizadas como indicadores para desarrollar un estimador en línea del estado de salud.

Además, del análisis realizado en el modelo lineal basado en la evolución de parámetros de un modelo de circuito equivalente, se obtiene que la utilización de los parámetros R1, R3 y Tau2 en un modelo lineal, presentan el mejor desempeño resultante del ajuste utilizando PLSR, obteniendo el modelo de regresión lineal un coeficiente de determinación de 0.9794. Cabe destacar que la obtención de estos indicadores, está dado por el ajuste paramétrico de un modelo de circuito equivalente sobre las curvas de Nyquist completas obtenidas después de cierta cantidad de ciclos. Por esta razón, es que al incluir información de todas las frecuencias disponibles en el barrido de cada medición, es que este modelo presenta un mejor desempeño respecto a los modelos basados en frecuencias específicas de excitación. Por la misma razón, por la cual este método comparte la virtud de aprovechar todas las frecuencias dadas en la curva de Nyquist, es que además no puede ser aplicado en línea, sino que solamente puede ser utilizado cuando la batería se encuentra en reposo y con un 100 % de su estado de carga. De esta forma, se propone el uso de este modelo cuando la estimación no requiera ser en línea y se disponga de la cantidad de tiempo necesaria, para efectuar la medición de espectroscopía de impedancia electroquímica.

En relación a la evolución de la parte resistiva de la impedancia interna de la batería a medida que aumenta la degradación propia de la utilización, con la cual se asocia el incremento de la generación de calor dado por el efecto Joule, se tiene que a pesar de que este incremento

no es considerable en las condiciones de prueba efectuadas en este estudio, la acumulación de este calor en el tiempo, tiene una consideración importante al momento de definir el término de la vida útil de una batería. En ambos casos de ciclos con tasas de corriente a 1C y 2C, se tiene que la generación de calor total en cada ciclo no es considerable, pero cabe notar que los ciclos se acortan en una gran proporción, por tanto el mismo calor generado debe ser liberado en un menor tiempo, lo cual lleva a la celda a experimentar temperaturas más elevadas a medida que crece la degradación. El aumento de la temperatura está dado por diferentes factores, señalando como factor principal, el coeficiente de transferencia de calor por convección.

Bibliografía

- [1] Hervé Abdi. Partial least squares regression and projection on latent structure regression (pls regression). *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2(1):97–106, 2010.
- [2] Seong Jin An, Jianlin Li, Claus Daniel, Debasish Mohanty, Shrikant Nagpure, and David L Wood. The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (sei) and its relationship to formation cycling. *Carbon*, 105:52–76, 2016.
- [3] Pankaj Arora, Ralph E White, and Marc Doyle. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(10):3647–3667, 1998.
- [4] HPGJ Beelen, LHJ Raijmakers, MCF Donkers, PHL Notten, and HJ Bergveld. A comparison and accuracy analysis of impedance-based temperature estimation methods for li-ion batteries. *Applied Energy*, 175:128–140, 2016.
- [5] Ralf Benger, Heinz Wenzl, Hans Peter Beck, Meina Jiang, Detlef Ohms, and Gunter Schaedlich. Electrochemical and thermal modeling of lithium-ion cells for use in hev or ev application. *World Electric Vehicle Journal*, 3(1):342–351, 2009.
- [6] Jeffrey W Braithwaite, Angelo Gonzales, Ganesan Nagasubramanian, Samuel J Lucero, Diane E Peebles, James A Ohlhausen, and Wendy R Cieslak. Corrosion of lithium-ion battery current collectors. *Journal of the electrochemical society*, 146(2):448–456, 1999.
- [7] M Broussely, Ph Biensan, F Bonhomme, Ph Blanchard, S Herreyre, K Nechev, and RJ Staniewicz. Main aging mechanisms in li ion batteries. *Journal of power sources*, 146(1):90–96, 2005.
- [8] Michel Broussely. Aging mechanisms and calendar-life predictions in lithium-ion batteries. *Advances in Lithium-Ion Batteries*, pages 393–432, 2002.
- [9] Soo Seok Choi and Hong S Lim. Factors that affect cycle-life and possible degradation mechanisms of a li-ion cell based on licoo 2. *Journal of Power Sources*, 111(1):130–136, 2002.
- [10] Dinh Vinh Do, Christophe Forgez, Khadija El Kadri Benkara, and Guy Friedrich. Impe-

- dance observer for a li-ion battery using kalman filter. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 58(8):3930–3937, 2009.
- [11] Electropaedia. Lithium battery failures. [en linea]. http://www.mpoweruk.com/lithium_failures.htm/, [Consulta: 24 de Agosto de 2017].
- [12] Electropaedia. Battery life and death. [en linea]. <http://www.mpoweruk.com/life.htm/>, [Consulta: 25 de Agosto de 2017].
- [13] Dai Haifeng, Wei Xuezhe, and Sun Zechang. A new soh prediction concept for the power lithium-ion battery used on hevs. *Vehicle Power and Propulsion Conference, 2009. VPPC'09. IEEE*, pages 1649–1653, 2009.
- [14] Hongwen He, Rui Xiong, and Jinxin Fan. Evaluation of lithium-ion battery equivalent circuit models for state of charge estimation by an experimental approach. *Energies*, 4(4):582–598, 2011.
- [15] Xiaosong Hu, Shengbo Li, and Huei Peng. A comparative study of equivalent circuit models for li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 198:359–367, 2012.
- [16] Shyh-Chin Huang, Kuo-Hsin Tseng, Jin-Wei Liang, Chung-Liang Chang, and Michael G Pecht. An online soc and soh estimation model for lithium-ion batteries. *Energies*, 10(4):512, 2017.
- [17] F Huet. A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries. *Journal of power sources*, 70(1):59–69, 1998.
- [18] Petros A Ioannou and Jing Sun. *Robust adaptive control*, volume 1. PTR Prentice-Hall Upper Saddle River, NJ, 1996.
- [19] JesperLebæk Jespersen, Anders E Tønnesen, K Nørregaard, L Overgaard, and F Elefsen. Capacity measurements of li-ion batteries using ac impedance spectroscopy. *World Electric Vehicle Journal*, 3:13–16, 2009.
- [20] Peter Keil, Simon F Schuster, Christian von Luders, Holger Hesse, Raghavendra Arunachala, and Andreas Jossen. Lifetime analyses of lithium-ion ev batteries.
- [21] Youngki Kim, Shankar Mohan, Jason B Siegel, Anna G Stefanopoulou, and Yi Ding. The estimation of temperature distribution in cylindrical battery cells under unknown cooling conditions. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 22(6):2277–2286, 2014.
- [22] C Kishiyama, M Nagata, T Piao, J Dodd, P Lam, H Tsukamoto, and LLC Quallion. Improvement of deep discharge capability for lithium ion batteries. *Proc. Electrochem. Soc.*, 28:252–259, 2004.
- [23] Reinhold Koch, Robert Kuhn, Ilya Zilberman, and Andreas Jossen. Electrochemical impedance spectroscopy for online battery monitoring-power electronics control. *Power Electronics and Applications (EPE'14-ECCE Europe), 2014 16th European Conference*

on, pages 1–10, 2014.

- [24] Seongjun Lee, Jonghoon Kim, Jaemoon Lee, and BH Cho. State-of-charge and capacity estimation of lithium-ion battery using a new open-circuit voltage versus state-of-charge. *Journal of power sources*, 185(2):1367–1373, 2008.
- [25] Bei LI, Yao-nan Wang, Liang-hong Wu, and Zheng-long Chen. A new method of fuzzy soc estimation for dynamic battery using terminal voltage. *Journal of Hunan University (natural sciences)*, 9:009, 2009.
- [26] Chengtao Lin, Quanshi Chen, Junping Wang, Wenhua Huang, and Yanchao Wang. Improved ah counting method for state of charge estimation of electric vehicle batteries. *Journal-Tsinghua University*, 46(2):247, 2006.
- [27] David Linden and Thomas B Reddy. Handbook of batteries. 3rd. 2002.
- [28] Corey T Love and Karen Swider-Lyons. Impedance diagnostic for overcharged lithium-ion batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 15(4):A53–A56, 2012.
- [29] Corey T Love, Maheboob BV Virji, Richard E Rocheleau, and Karen E Swider-Lyons. State-of-health monitoring of 18650 4s packs with a single-point impedance diagnostic. *Journal of Power Sources*, 266:512–519, 2014.
- [30] Yu-Tao Luo, Bin Xie, and Xiao-Chan He. Parameter identification and soc estimation of lithium-ion battery pack used in electric vehicles. *Journal of South China University of Technology*, 40(12):79–85, 2012.
- [31] Hossein Maleki and Jason N Howard. Effects of overdischarge on performance and thermal stability of a li-ion cell. *Journal of power sources*, 160(2):1395–1402, 2006.
- [32] Qiang Miao, Lei Xie, Hengjuan Cui, Wei Liang, and Michael Pecht. Remaining useful life prediction of lithium-ion battery with unscented particle filter technique. *Microelectronics Reliability*, 53(6):805–810, 2013.
- [33] Baohua Mo, Jingsong Yu, Diyin Tang, and Hao Liu. A remaining useful life prediction approach for lithium-ion batteries using kalman filter and an improved particle filter. *Prognostics and Health Management (ICPHM), 2016 IEEE International Conference on*, pages 1–5, 2016.
- [34] GA Nazri and G Pistaoie. Li-ion batteries for ev, hev and other industrial applications. *Lithium Batteries, Science and Technology*, 2004.
- [35] Daniel Pola. An improved prognosis strategy with temperature dependent state-space model for the analysis of the state-of-health and state-of-charge in lithium-ion batteries. *Master of Science Thesis*, 2014.
- [36] Ravishankar Rao, Sarma Vrudhula, and Daler N Rakhmatov. Battery modeling for energy aware system design. *Computer*, 36(12):77–87, 2003.

- [37] Pritpal Singh, Craig Fennie, and David Reisner. Fuzzy logic modelling of state-of-charge and available capacity of nickel/metal hydride batteries. *Journal of Power Sources*, 136(2):322–333, 2004.
- [38] MC Smart, BV Ratnakumar, L Whitcanack, K Chin, M Rodriguez, and S Surampudi. Performance characteristics of lithium ion cells at low temperatures. *IEEE aerospace and electronic systems magazine*, 17(12):16–20, 2002.
- [39] Robert Spotnitz. Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 113(1):72–80, 2003.
- [40] Thomas Stockley, Kary Thanapalan, Mark Bowkett, Jonathan Williams, and Mark Hathway. Advanced eis techniques for performance evaluation of li-ion cells. *World Congress*, 19:8610–8615, 2014.
- [41] Daniel I Stroe, Maciej Swierczynski, Ana I Stan, Vaclav Knap, Remus Teodorescu, et al. Diagnosis of lithium-ion batteries state-of-health based on electrochemical impedance spectroscopy technique. *Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE), 2014 IEEE*, pages 4576–4582, 2014.
- [42] K Thanapalan, M Bowkett, J Williams, M Hathway, and T Stockley. Advanced eis techniques for performance evaluation of li-ion cells. *IFAC Proceedings Volumes*, 47(3):8610–8615, 2014.
- [43] TD Tran, JH Feikert, RW Pekala, and K Kinoshita. Rate effect on lithium-ion graphite electrode performance. *Journal of applied electrochemistry*, 26(11):1161–1167, 1996.
- [44] Battery University. How to store batteries. [en linea]. http://batteryuniversity.com/learn/article/how_to_store_batteries/, [Consulta: 30 de Agosto de 2017].
- [45] J Vetter, P Novak, MR Wagner, C Veit, K-C Möller, JO Besenhard, M Winter, M Wohlfahrt-Mehrens, C Vogler, and A Hammouche. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of power sources*, 147(1):269–281, 2005.
- [46] Vilayanur V Viswanathan, Daiwon Choi, Donghai Wang, Wu Xu, Silas Towne, Ralph E Williford, Ji-Guang Zhang, Jun Liu, and Zhenguo Yang. Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on li-ion battery thermal management. *Journal of Power Sources*, 195(11):3720–3729, 2010.
- [47] Chao-Yang Wang, Guangsheng Zhang, Shanhai Ge, Terrence Xu, Yan Ji, Xiao-Guang Yang, and Yongjun Leng. Lithium-ion battery structure that self-heats at low temperatures. *Nature*, 529(7587):515, 2016.
- [48] Li Wang, Jishi Zhao, XM He, Jian Gao, JJ Li, Chunrong Wan, and Changyin Jiang. Electrochemical impedance spectroscopy (eis) study of $\text{lini}_1/3\text{co}_1/3\text{mn}_1/3\text{o}_2$ for li-ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7(1):345–353, 2012.
- [49] Nicolas Watrin, Benjamin Blunier, and Abdellatif Miraoui. Review of adaptive systems for lithium batteries state-of-charge and state-of-health estimation. *Transportation*

Electrification Conference and Expo (ITEC), 2012 IEEE, pages 1–6, 2012.

- [50] Caihao Weng, Jing Sun, and Hui Peng. A unified open-circuit-voltage model of lithium-ion batteries for state-of-charge estimation and state-of-health monitoring. *Journal of Power Sources*, 258:228–237, 2014.
- [51] Uwe Westerhoff, Kerstin Kurbach, Frank Lienesch, and Michael Kurrat. Analysis of lithium-ion battery models based on electrochemical impedance spectroscopy. *Energy Technology*, 4(12):1620–1630, 2016.
- [52] How Stuff Works. How lithium-ion batteries work. [en línea]. <http://electronics.howstuffworks.com/everyday-tech/lithium-ion-battery1.htm/>, [Consulta: 10 de Agosto de 2017].
- [53] Jie Xu, Mingyu Gao, Zhiwei He, Jianbin Yao, and Hongfeng Xu. Design and study on the state of charge estimation for lithium-ion battery pack in electric vehicle. *Artificial Intelligence and Computational Intelligence, 2009. AICI'09. International Conference on*, 3:316–320, 2009.
- [54] Jun Xu, Chunting Chris Mi, Binggang Cao, and Junyi Cao. A new method to estimate the state of charge of lithium-ion batteries based on the battery impedance model. *Journal of power sources*, 233:277–284, 2013.
- [55] Luo Yu-Tao, Bao-jue Zhang, and Zhao Ke-Gang. Soc estimation of power battery pack based on neural network [j]. *Chinese Journal of Power Sources*, 11:024, 2007.
- [56] Qi Zhang and Ralph E White. Capacity fade analysis of a lithium ion cell. *Journal of Power Sources*, 179(2):793–798, 2008.
- [57] SS Zhang, K Xu, and TR Jow. Study of the charging process of a licoo 2-based li-ion battery. *Journal of Power Sources*, 160(2):1349–1354, 2006.
- [58] Yuan Zou, Xiaosong Hu, Hongmin Ma, and Shengbo Eben Li. Combined state of charge and state of health estimation over lithium-ion battery cell cycle lifespan for electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 273:793–803, 2015.