



**GIIE**  
Grupo Interdisciplinario  
Ingeniería Electroquímica  
UdelaR



UNIVERSIDAD  
DE LA REPUBLICA  
URUGUAY

# Identificación y cuantificación de modos de degradación en baterías de litio-ion

Modelado del estado de salud

Federico Sica Palacio

Programa de Posgrado de Ingeniería de la Energía

Facultad de Ingeniería

Universidad de la República

Montevideo – Uruguay

Noviembre de 2023





**GIIE**  
Grupo Interdisciplinario  
Ingeniería Electroquímica  
UdelaR



UNIVERSIDAD  
DE LA REPUBLICA  
URUGUAY

# Identificación y cuantificación de modos de degradación en baterías de litio-ion

## Modelado del estado de salud

Federico Sica Palacio

Tesis de Maestría presentada al Programa de Posgrado de Ingeniería de la Energía, Facultad de Ingeniería de la Universidad de la República, como parte de los requisitos necesarios para la obtención del título de Magíster en Ingeniería de la Energía.

Directores:

Ph.D. Prof. Verónica Díaz

Ph.D. Prof. Erika Teliz

Director académico:

Ph.D. Prof. Verónica Díaz

Montevideo – Uruguay

Noviembre de 2023



Sica Palacio, Federico

Identificación y cuantificación de modos de degradación en baterías de litio-ion / Federico Sica Palacio. - Montevideo: Universidad de la República, Facultad de Ingeniería, 2023.

XXI, 232 p.: il.; 29,7cm.

Directores:

Verónica Díaz

Erika Teliz

Director académico:

Verónica Díaz

Tesis de Maestría – Universidad de la República, Programa de Ingeniería de la Energía, 2023.

Referencias bibliográficas: p. 177 – 183.

1. Baterías, 2. Litio-ion, 3. Modos de degradación, 4. Estado de salud. I. Díaz, Verónica, Teliz, Erika, . II. Universidad de la República, Programa de Posgrado de Ingeniería de la Energía. III. Título.



INTEGRANTES DEL TRIBUNAL DE DEFENSA DE TESIS

---

Ph.D. Prof. Andrea Calderón

---

Ph.D. Prof. Rita Humana

---

Ph.D. Prof. Clauda Lareo

Montevideo – Uruguay

Noviembre de 2023



## RESUMEN

En los últimos años, el aumento en la conciencia ambiental y la necesidad de descarbonizar la economía han impulsado el desarrollo de una amplia gama de dispositivos de almacenamiento de energía. Entre estos dispositivos, las baterías de litio-ion han emergido como una tecnología prominente y versátil, utilizada en dispositivos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento de energía renovable procedente de fuentes intermitentes como la energía eólica y solar. Esto ha generado un aumento significativo en la demanda de dichas baterías, siendo estas consideradas como una alternativa viable para impulsar la transición hacia una economía más sostenible. Sin embargo, este incremento en su ritmo de adopción plantea desafíos importantes en términos de seguridad, regulación y gestión de los materiales utilizados en su fabricación, aspectos que deben abordarse con cuidado y responsabilidad para garantizar un uso eficiente y seguro de estas baterías en el futuro. Además de los desafíos de seguridad y regulación, el mercado de baterías de litio-ion se enfrenta a un nuevo reto: el manejo de las baterías al final de su vida útil. En este contexto, surge la posibilidad de utilizar baterías de segunda vida como una solución para extender su utilidad y reducir la demanda de baterías nuevas, lo que puede contribuir significativamente a lograr una sostenibilidad ambiental y económica del mercado de baterías.

Este trabajo aborda de manera integral, a lo largo de cuatro secciones, una serie de temáticas fundamentales en el contexto de las baterías de litio-ion. En la primera sección, se introduce a las baterías como dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica, así como los problemas que estas desarrollan a medida que envejecen.

En la segunda sección de este trabajo, se presenta un análisis cuyo objetivo es identificar y cuantificar los modos de degradación que experimentaron un conjunto de baterías comerciales de litio-ion durante su envejecimiento. Para cumplir con dichos objetivos, se llevaron a cabo experimentos de ciclado aplicando la técnica de cronopotenciometría de corriente constante, considerando diferentes condiciones de temperatura e intensidades de corriente de descarga. De esta forma, se obtuvieron curvas de descarga que, a su vez, se utilizaron para construir curvas de capacidad incremental. Dichas curvas de capacidad incremental se analizaron en busca de patrones y tendencias que permitieran extraer conclusiones sobre los procesos de envejecimiento y sus modos de degradación correspondientes. De esta manera, se identificaron las características principales y los cambios que estas curvas experimentaron bajo las diferentes condiciones experimentales consideradas. Sin embargo, no resultó posible identificar ni cuantificar los modos de degradación debido a las elevadas intensidades de corriente de carga y descarga consideradas, las cuales resultaron ser demasiado elevadas como para permitir llevar a cabo una correcta identificación. No obstante, se identificaron potenciales indicadores de salud que podrían ser implementación en modelos de predicción del envejecimiento.

Dada la necesidad crucial que existe para prever y describir la degradación de las baterías de litio-ion, en la tercera sección se plantea el objetivo de construir un modelo de predicción del estado de salud de las baterías estudiadas. Para cumplir con dicho objetivo, se planteó llevar a cabo un modelado empírico. Sin embargo, al intentar aplicar esta metodología de trabajo se concluyó que la misma no permitiría obtener resultados adecuados, motivo por el cual se planteó seguir una metodología apoyada en el análisis dimensional para estudiar

el sistema en mayor detalle. De esta manera, mediante el análisis dimensional, se concluyó que será necesario estudiar en profundidad los mecanismos asociados con el envejecimiento para plantear las posibles ecuaciones que describan el comportamiento del sistema. Estas ecuaciones podrán utilizarse luego para encontrar aquellos parámetros que permitirán construir las variables adimensionales necesarias para implementar dicho enfoque metodológico y poder desarrollar un modelo.

En la cuarta sección de este trabajo, se aplican los conocimientos adquiridos en las secciones anteriores para llevar a cabo la simulación de un sistema fotovoltaico con almacenamiento de energía y desconectado de la red eléctrica, con el objetivo de analizar la viabilidad económica de estos sistemas y el impacto económico asociado al uso de baterías de segunda vida en los mismos. Para lograr dicho objetivo, se empleó un software de diseño y simulación con el cual se exploraron diferentes configuraciones que pudieran satisfacer las necesidades energéticas de un perfil de consumo eléctrico preseleccionado. De esta manera, se encontró un sistema óptimo cuyo análisis económico reveló el potencial económico de las baterías de segunda vida para viabilizar la implementación de este tipo de sistemas fotovoltaicos. Asimismo, el proceso de optimización del sistema reveló la importancia de poder contar con modelos de predicción del estado de salud para viabilizar el uso de este tipo de baterías.

Finalmente, en vista de los resultados obtenidos, a pesar de no haberse alcanzado los objetivos de identificar y cuantificar los modos de degradación y construir un modelo de predicción del estado de salud, se pudo concluir que se lograron establecer las bases metodológicas que posibilitarán concretarlos. Además, se concluyó que estos modelos de predicción jugarán un papel crucial en el desarrollo de un mercado de baterías de segunda vida, el cual no solo contribuirá con la disminución de los costos de los sistemas de almacenamiento de energía, sino que también fomentará el avance hacia una economía más circular, sostenible y con una menor intensidad de consumo de materias primas.

Palabras claves:

Baterías, Litio-ion, Modos de degradación, Estado de salud.

# Lista de figuras

1.1	Representación del modelo de la doble capa de Bockris-Devanathan-Müller (las representaciones de las segundas capas de solvatación no se encuentran representadas por simplicidad). . . . .	8
1.2	Representación de una celda galvánica. . . . .	11
1.3	Representación de una celda electrolítica. . . . .	12
1.4	Potenciales de reducción estándar a 25 °C. . . . .	13
1.5	Diagrama de una celda electrolítica de dos electrodos en equilibrio. . . . .	15
1.6	Diagrama de una celda electrolítica de dos electrodos fuera del equilibrio. . .	17
1.7	Esquema general de pasos involucrados en una reacción electroquímica de un electrodo. . . . .	18
1.8	Tipos de geometrías más comunes para baterías. . . . .	21
1.9	Esquema de empaquetamiento de celdas cilíndricas, prismáticas y pouch. . .	22
1.10	Rangos aproximados de energía específica (Wh/kg) y potencia específica (W/kg) para diferentes tecnologías de almacenamiento de energía. Acrónimos: almacenamiento energético magnético por superconducción (SMES), baterías redox de vanadio (VRB) y almacenamiento de energía térmica (TES).	24
1.11	Perfiles de descarga de baterías primarias. . . . .	27
1.12	Diagrama de una celda alcalina de Zn/MnO <sub>2</sub> . . . . .	28
1.13	Densidad energética y de potencia de diferentes sistemas de almacenamiento de energía. . . . .	32
1.14	Autodescarga diaria de diferentes sistemas de almacenamiento de energía. . .	33
1.15	Eficiencia y vida útil de diferentes sistemas de almacenamiento de energía. .	33
1.16	Energía y potencia específica de diferentes sistemas de almacenamiento de energía. . . . .	34
1.17	Esquema genérico de carga y descarga de una batería de litio-ion. . . . .	39
1.18	Esquema de categorías de sistemas de almacenamiento de litio en electrodos negativos. . . . .	39
1.19	Representación clásica de la inserción por etapas de iones de litio dentro del grafito, basado en el modelo de Daumas-Herold. . . . .	41
1.20	Tabla de electrodos positivos: estequiometría, estructura, grupo espacial, capacidad específica, potencial medio de delitiación y energía específica. La energía específica informada considera el empleo de un ánodo de grafito asumiendo una capacidad específica de 360 mAh/g y un potencial medio de 0.1 V vs. Li <sup>+</sup> /Li. . . . .	42
1.21	Características principales de baterías comerciales de litio-ion. . . . .	42
1.22	Estructura de tres tipos diferentes de materiales de inserción de litio para electrodos positivos. . . . .	44
1.23	Esquema estructural de una batería cilíndrica de litio-ion. . . . .	48

1.24	Factores internos y externos, reacciones secundarias (mecanismos de degradación) y modos de degradación asociados al envejecimiento de una batería de litio-ion. . . . .	51
1.25	Esquema de ciclo de revalorización para una batería de segunda vida. . . . .	55
2.1	Ilustración gráfica de los principales modos de degradación y reacciones secundarias en baterías de litio-ion. . . . .	60
2.2	Diagrama simplificado de un equipo para realizar medidas de cronopotenciometría. . . . .	63
2.3	Perturbación y respuesta de un sistema electroquímico en donde ocurre una reacción de reducción durante una cronopotenciometría de corriente constante. . . . .	64
2.4	Esquema de formación y degradación de la SEI en electrodos negativos de grafito. . . . .	70
2.5	Esquema de formación de la SEI en un electrodo negativo: (a) capas de grafito rodeadas de sales y disolventes del electrolito por encima de 1.4 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$ , (b) intercalación de carbonato de propileno con iones de litio en las capas de grafito por debajo de 0.9 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$ , lo cual produce exfoliaciones (razón por la cual este compuesto no es utilizado para formular electrolitos comerciales), y (c) formación estable de la capa de SEI en el electrolito a base de carbonato de etileno por debajo de 0.9 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$ (se destaca que la parte del plano presenta una capa de SEI más delgada y el borde presenta una capa de SEI más gruesa). . . . .	71
2.6	(a) Esquema de la estructura de capas de los electrodos positivos de NMC con una proporción 1:1:1. (b) Esquema de la estructura de capas de los electrodos positivos de NMC con una proporción enriquecida en Ni. . . . .	74
2.7	(a) Esquema de la ruta de difusión tetraédrica de los iones de litio en electrodos de NMC. (b) Esquema de la ruta de difusión de pares de oxígeno de los iones de litio en electrodos de NMC. . . . .	74
2.8	Diagrama de energías de mezcla de fases sólidas $\text{LiMO}_2$ ( $M = \text{Ni}, \text{Co}$ o $\text{Mn}$ ), determinadas computacionalmente. . . . .	76
2.9	Primeros ciclos de carga y descarga para $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$ ( $x = 0.6, 0.8, 0.9, 0.95$ y $1$ ) vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Ciclado realizado a $25\text{ }^\circ\text{C}$ en el rango de 2.7 V a 4.3 V y a 0.1 C. . . . .	77
2.10	Retención de la capacidad luego de 100 ciclos a 0.5 C para diferentes electrodos de NMC con diferentes contenidos de Ni. . . . .	77
2.11	Curvas IC de $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$ vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$ : (a) $x = 0.95$ , (b) $x = 0.9$ , (c) $x = 0.8$ y (d) $x = 0.6$ . . . . .	78
2.12	Curva IC con regiones de estabilidad e inestabilidad de un electrodo de NMC con una composición 8:1:1 vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$ . . . . .	78
2.13	Curva IC de electrodos de NMC con diferentes composiciones vs. grafito. Se destacan las regiones de potenciales estables e inestables. . . . .	79
2.14	Esquema de estructura del tipo sal de roca ( $\text{Fm}3\text{m}$ ) con coordinación octaédrica de metales de transición (gris) y oxígeno (rojo). . . . .	81
2.15	Curvas de capacidad de descarga vs. ciclos. . . . .	86
2.16	Curvas de capacidad de descarga vs. potencial a $10\text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	87
2.17	Curvas de capacidad de descarga vs. potencial a $25\text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	88
2.18	Curvas de capacidad de descarga vs. potencial a $45\text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	89
2.19	(a) Curvas IC a $10\text{ }^\circ\text{C}$ y 0.5 C. (b) Ajuste de picos para la curva IC del ciclo 1 a $10\text{ }^\circ\text{C}$ y 0.5 C. . . . .	91

2.20	(a) Curvas IC a 10 °C y 1 C. (b) Ajuste de picos para la curva IC del ciclo 1 a 10 °C y 1 C. . . . .	92
2.21	(a) Curvas IC a 25 °C y 0.5 C. (b) Ajuste de picos para la curva IC del ciclo 1 a 25 °C y 0.5 C. . . . .	93
2.22	(a) Curvas IC a 25 °C y 1 C. (b) Ajuste de picos para la curva IC del ciclo 1 a 25 °C y 1 C. . . . .	94
2.23	(a) Curvas IC a 45 °C y 0.5 C. (b) Ajuste de picos para la curva IC del ciclo 1 a 45 °C y 0.5 C. . . . .	95
2.24	(a) Curvas IC a 45 °C y 1 C. (b) Ajuste de picos para la curva IC del ciclo 1 a 45 °C y 1 C. . . . .	96
2.25	Curva de OCV vs. DOD de una celda de litio-ion con un electrodo positivo de NMC y un electrodo negativo de grafito, alineadas según la ventana de uso de los electrodos individuales. Los parámetros $y_{100}$ , $y_0$ , $x_{100}$ y $x_0$ representan los rangos de uso de cada electrodo dentro de la celda. (a) OCV vs. DOD de media celda del electrodo positivo de NMC. (b) OCV vs. DOD de la celda completa. (c) OCV vs. DOD de media celda del electrodo negativo de grafito.	98
2.26	(a) Curvas de carga/descarga de $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$ vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$ ( $x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ y $0.85$ ) y sus correspondientes curvas IC para: (b) $1/3$ . (c) $0.5$ . (d) $0.6$ . (e) $0.7$ . (f) $0.8$ . (g) $0.85$ . La densidad de corriente aplicada para la obtención de estas curvas fue de $20 \text{ mA/g}$ ( $0.1 \text{ C}$ ) a $25 \text{ °C}$ , empleando como voltajes de corte $3.0 \text{ V}$ y $4.3 \text{ V}$ . . . . .	100
2.27	Curva IC a $0.02 \text{ C}$ y $25 \text{ °C}$ de un electrodo de grafito vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$ . La ventana de voltaje utilizada se ubicó entre $0.002 \text{ V}$ y $1.0 \text{ V}$ . . . . .	102
2.28	Diferentes etapas y transiciones de fase del grafito durante la intercalación de litio a temperatura ambiente. Las líneas discontinuas marcan las transiciones de fase. . . . .	103
2.29	Ajustes de altura de pico en función de la capacidad obtenida a $25 \text{ °C}$ y $0.5 \text{ C}$ .	108
2.30	Ajustes de altura de pico en función de la capacidad obtenida a $25 \text{ °C}$ y $1 \text{ C}$ . .	109
2.31	Ajustes de altura de pico en función de la capacidad obtenida a $10 \text{ °C}$ y $0.5 \text{ C}$ .	110
2.32	Ajustes de altura de pico en función de la capacidad obtenida a $10 \text{ °C}$ y $1 \text{ C}$ . .	110
2.33	Ajustes de altura de pico en función de la capacidad obtenida a $45 \text{ °C}$ y $0.5 \text{ C}$ .	111
2.34	Ajustes de altura de pico en función de la capacidad obtenida a $45 \text{ °C}$ y $1 \text{ C}$ . .	111
2.35	Ajustes de posición de pico en función de la capacidad obtenida a $25 \text{ °C}$ y $0.5 \text{ C}$ .	114
2.36	Ajustes de posición de pico en función de la capacidad obtenida a $25 \text{ °C}$ y $1 \text{ C}$ .	114
2.37	Ajustes de posición de pico en función de la capacidad obtenida a $10 \text{ °C}$ y $0.5 \text{ C}$ .	115
2.38	Ajustes de posición de pico en función de la capacidad obtenida a $10 \text{ °C}$ y $1 \text{ C}$ .	116
2.39	Ajustes de posición de pico en función de la capacidad obtenida a $45 \text{ °C}$ y $0.5 \text{ C}$ .	116
2.40	Ajustes de posición de pico en función de la capacidad obtenida a $45 \text{ °C}$ y $1 \text{ C}$ .	117
3.1	Ajuste del primer modelo evaluado para las experiencias realizadas a $25 \text{ °C}$ . .	129
3.2	Ajuste de polinomio no lineal de segundo grado para las experiencias realizadas a $25 \text{ °C}$ a $1 \text{ C}$ y $0.5 \text{ C}$ , y la experiencia realizada a $45 \text{ °C}$ a $1 \text{ C}$ . . . . .	130
4.1	Mapa de irradiación global horizontal de la República Oriental del Uruguay.	144
4.2	Esquema simplificado de la instalación. . . . .	148
4.3	DOD en función del número de ciclos. . . . .	150
4.4	Modelo de voltaje empleado para simular baterías de litio-ion. . . . .	151
4.5	Perfil de consumo de potencia. . . . .	155
4.6	Perfil de consumo de potencia diario para un día de marzo. . . . .	156
4.7	Corriente de carga/descarga en función del tiempo para diferentes días del año simulado, día 20/1. . . . .	160

4.8	Corriente de carga/descarga en función del tiempo para diferentes días del año simulado, día 20/4. . . . .	160
4.9	Corriente de carga/descarga en función del tiempo para diferentes días del año simulado, día 20/8. . . . .	161
4.10	Corriente de carga/descarga en función del tiempo para diferentes días del año simulado, día 20/12. . . . .	161
4.11	Envejecimiento por ciclado en función del número de baterías. . . . .	162
4.12	Diagrama de usos y pérdidas de energía anuales para la configuración de 2 paneles en serie, 7 paneles en paralelo y 14 baterías en paralelo. . . . .	164
4.13	Costos asociados a la revalorización de baterías usadas. . . . .	171
A.1	Ficha técnica del ciclador. . . . .	185
A.2	Ficha técnica de la cámara de temperatura. . . . .	186
B.1	Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 10 °C y 0.5 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros. . . . .	189
B.2	Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 10 °C y 1.0 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros. . . . .	193
B.3	Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 25 °C y 0.5 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros. . . . .	197
B.4	Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 25 °C y 1.0 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros. . . . .	201
B.5	Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 45 °C y 0.5 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros. . . . .	205
B.6	Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 45 °C y 1.0 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros. . . . .	209
C.1	Ficha técnica del panel solar utilizado en la simulación. . . . .	211
C.2	Ficha técnica de la batería utilizada en la simulación. . . . .	212
C.3	Ficha técnica del controlador utilizado en la simulación. . . . .	213
D.1	Ficha técnica de la batería utilizada en el análisis económico. . . . .	214
D.2	Ficha técnica del panel solar utilizado en el análisis económico. . . . .	215
D.3	Ficha técnica del inversor-cargador utilizado en el análisis económico. . . . .	216
E.1	Ventanas de configuración del proyecto. . . . .	217
E.2	Ventanas de configuración y datos meteorológicos. . . . .	218
E.3	Ventana de configuración de la orientación de la simulación. . . . .	219
E.4	Ventana de configuración de las necesidades del usuario. . . . .	219
E.5	Ventanas de configuración y datos de las baterías. . . . .	221
E.6	Ventanas de configuración y datos del arreglo fotovoltaico. . . . .	225
E.7	Ventanas de configuración de pérdidas de eficiencia. . . . .	228
F.1	Variación anual del SOC para un arreglo de 14 baterías en paralelo, 2 paneles en serie y 7 paneles en paralelo. . . . .	229
F.2	Variación anual del SOC para un arreglo de 16 baterías en paralelo, 2 paneles en serie y 6 paneles en paralelo. . . . .	230
F.3	Variación anual del SOC para un arreglo de 27 baterías en paralelo, 2 paneles en serie y 5 paneles en paralelo. . . . .	231
F.4	Variación anual del SOC para un arreglo de 20 baterías en paralelo, 2 paneles en serie y 7 paneles en paralelo. . . . .	232

# Lista de tablas

1.1	Relación entre los factores externos y los componentes afectados, reacciones secundarias, efectos potenciales del envejecimiento, principales efectos observados y principales modos de degradación observados. NE: electrodo negativo. PE: electrodo positivo. PF: pérdida de potencia. CF: pérdida de capacidad.	52
2.1	Resumen de condiciones experimentales de cada batería.	84
2.2	Temperatura, intensidad de corriente y capacidad del primer ciclo de cada experiencia.	90
2.3	Ajuste lineal de altura del pico 2 en función de la capacidad.	112
2.4	Ajuste lineal de altura del pico 3 en función de la capacidad.	112
2.5	Ajuste lineal de altura del pico 4 en función de la capacidad.	112
2.6	Ajuste lineal de la posición del pico 2 en función de la capacidad.	117
2.7	Ajuste lineal de la posición del pico 3 en función de la capacidad.	118
2.8	Ajuste lineal de la posición del pico 4 en función de la capacidad.	118
4.1	Diferentes configuraciones evaluadas para el perfil de consumo real.	157
4.2	Energía disponible y desperdiciada por mes para un arreglo de 14 baterías en paralelo, 2 paneles en serie y 7 paneles en paralelo.	158
4.3	Estudio del impacto de la temperatura para diferentes configuraciones de baterías.	159
4.4	Descripción de elementos del sistema.	168
4.5	Cotización del sistema.	168
4.6	Flujo de fondos para un período de 15 años.	169
4.7	Flujo de fondos para un período de 20 años.	170
B.1	Parámetros de picos de curvas IC realizadas a 10 °C y 0.5 C.	190
B.2	Parámetros de picos de curvas IC realizadas a 10 °C y 1.0 C.	194
B.3	Parámetros de picos de curvas IC realizadas a 25 °C y 0.5 C.	198
B.4	Parámetros de picos de curvas IC realizadas a 25 °C y 1.0 C.	202
B.5	Parámetros de picos de curvas IC realizadas a 45 °C y 0.5 C.	206
B.6	Parámetros de picos de curvas IC realizadas a 45 °C y 1.0 C.	210



# Lista de siglas

<b>BMS</b>	Sistema de gestión de batería
<b>CEI</b>	Interfaz electrodo positivo-electrolito
<b>CL</b>	Pérdida de conductividad
<b>DOD</b>	Profundidad de descarga
<b>DV</b>	Voltaje diferencial
<b>DVA</b>	Análisis de voltaje diferencial
<b>EIS</b>	Espectroscopía de impedancia electroquímica
<b>GITT</b>	Técnica de valoración galvanostática intermitente
<b>IC</b>	Capacidad incremental
<b>ICA</b>	Análisis de capacidad incremental
<b>LAM</b>	Pérdida del inventario de litio
<b>LCO</b>	Óxido de litio y cobalto
<b>LFP</b>	Fosfato de litio y hierro
<b>LLI</b>	Pérdida del inventario de litio
<b>LMO</b>	Óxido de litio y manganeso
<b>LR</b>	Relación de carga
<b>MPPT</b>	Rastreo del punto de máxima potencia
<b>NCA</b>	Óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio
<b>NMC</b>	Óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto
<b>OCV</b>	Voltaje de circuito abierto
<b>OFS</b>	Diferencia de capacidades entre el electrodo positivo y negativo
<b>SEI</b>	Interfaz sólido-electrolito
<b>SHE</b>	Electrodo estándar de hidrógeno
<b>SOC</b>	Estado de carga
<b>SOH</b>	Estado de salud



# Tabla de contenidos

<b>Lista de figuras</b>	<b>XI</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>XV</b>
<b>Lista de siglas</b>	<b>XVII</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Contexto y fundamentos teóricos	1
1.1.1 Potencial de circuito abierto: ecuación de Nernst	9
1.1.2 Cinética electroquímica: ecuación de Butler Volmer	16
1.2 Baterías eléctricas	20
1.3 Baterías primarias	26
1.3.1 Baterías de zinc-dióxido de manganeso	28
1.3.2 Baterías de zinc/aire	29
1.3.3 Baterías de litio	30
1.4 Baterías secundarias	31
1.4.1 Baterías de plomo-ácido	35
1.4.2 Baterías de níquel-cadmio	36
1.4.3 Baterías de níquel-metal-hidruro	37
1.4.4 Baterías de litio-ion	38
1.5 Envejecimiento de baterías de litio-ion	49
1.6 Segunda vida de baterías de litio-ion	53
<b>2 Identificación y cuantificación de modos de degradación en baterías de litio-ion</b>	<b>59</b>
2.1 Preámbulo	59
2.2 Metodologías para la determinación de la capacidad	61
2.3 Modos de degradación asociados a un electrodo negativo a base de carbono	68
2.4 Modos de degradación asociados a un electrodo positivo del tipo NMC	73
2.5 Metodología empleada	84
2.6 Resultados y discusión	85
2.6.1 Análisis de capacidad incremental	99
2.6.2 Análisis de parámetros de pico	106
2.7 Conclusiones	120
<b>3 Modelado del estado de salud en baterías de litio-ion</b>	<b>123</b>
3.1 Preámbulo	123
3.2 Métodos para la estimación del estado de salud de baterías	123
3.3 Modelado matemático	126
3.3.1 Ajuste de modelos	128
3.3.2 Conceptos clave para el modelado matemático	130

3.4	Consideraciones a tener en cuenta a la hora de identificar variables y plantear un problema de modelado matemático de sistemas físicos . . . . .	133
3.5	Introducción a las ecuaciones y variables que gobiernan el sistema en estudio	137
3.6	Conclusiones . . . . .	142
<b>4</b>	<b>Aplicación para la segunda vida de baterías</b>	<b>143</b>
4.1	Preámbulo . . . . .	143
4.2	Características y parámetros del sistema fotovoltaico . . . . .	144
4.3	Perfil de consumo energético . . . . .	154
4.4	Resultados de la simulación . . . . .	156
4.5	Análisis económico . . . . .	164
	4.5.1 Análisis económico de un sistema que emplea baterías nuevas . . . . .	166
	4.5.2 Análisis económico de un sistema que emplea baterías de segunda vida	170
4.6	Conclusiones . . . . .	172
	<b>Conclusiones generales y trabajos a futuro</b>	<b>175</b>
	<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>177</b>
	<b>Anexo</b>	<b>185</b>
A	Fichas técnicas de los equipos de medición empleados . . . . .	185
B	Parámetros de picos pertenecientes a las curvas IC . . . . .	187
C	Fichas técnicas de elementos del sistema fotovoltaico de la simulación . . . . .	211
D	Fichas técnicas de elementos del sistema fotovoltaico del análisis económico .	214
E	Configuración del software PVsyst . . . . .	217
F	Gráficas de variación anual del SOC . . . . .	229

# Capítulo 1

## Introducción

El presente trabajo aborda de manera integral el estudio del envejecimiento de las baterías de litio-ion. En dicho contexto, surge la necesidad de comprender este fenómeno, ya que el mismo constituye uno de los principales desafíos que obstaculizan el desarrollo de estos dispositivos. Por este motivo, uno de los objetivos principales de este estudio consiste en identificar y cuantificar los modos de degradación experimentados por un conjunto de baterías comerciales de litio-ion durante su envejecimiento. Asimismo, dada la necesidad crucial de prever y describir la degradación de las baterías de litio-ion, otro de los objetivos planteados consistió en desarrollar un modelo de predicción del estado de salud de las baterías estudiadas. Luego, con el propósito de integrar los conocimientos adquiridos, se plantea el objetivo de analizar la viabilidad económica de los sistemas fotovoltaicos con almacenamiento de energía que operan desconectados de la red eléctrica y analizar el impacto económico asociado al uso de baterías de segunda vida en dichos sistemas.

Previo al desarrollo de este trabajo, se abordará el contexto general y los fundamentos teóricos esenciales del mismo. En este sentido, se presentarán algunas de las tendencias actuales del mercado de baterías, así como los conceptos y ecuaciones teóricas más relevantes en el ámbito de la electroquímica. También, se abordarán las características fundamentales de algunos de los diferentes tipos de baterías eléctricas que existe, haciendo énfasis en las baterías de litio-ion. Finalmente, se introducirán los principios fundamentales que rigen los procesos de envejecimiento experimentan las baterías de litio-ion y se introducirá el concepto segunda vida de una batería.

### 1.1. Contexto y fundamentos teóricos

En el sector automotriz eléctrico, las baterías de iones de litio se utilizan ampliamente en vehículos eléctricos debido a su alta confiabilidad, capacidad de carga rápida, alta densidad de energía, larga vida útil y bajo peso en comparación con otras baterías. En los últimos años, este sector ha experimentado un notable crecimiento, alcanzando un récord de ventas de 6.6 millones de unidades en 2021 [1], lo cual representa un aumento significativo en comparación con las 120 mil unidades vendidas en 2012 [1]. Además, se estima que para el año 2030, habrá más de 300 millones de vehículos eléctricos en el mundo, en comparación con los 10 millones registrados en 2020 [2].

En línea con lo anterior, se espera que la demanda mundial de baterías de litio-ion alcance

una capacidad de entre 930 GWh y 6700 GWh para el año 2040, dependiendo del escenario de evolución tecnológica y de mercado considerado [3]. Esto implica un incremento de casi un 800% como mínimo, si se tiene en cuenta que la demanda mundial alcanzó una capacidad de 116.6 GWh en 2019 y 142.8 GWh en 2020 [4]. Aunque existen otros tipos de tecnologías de baterías, como las baterías de níquel-metal hidruro, la producción de vehículos eléctricos se centra casi exclusivamente en baterías de litio-ion, y se espera que esta tendencia continúe en el futuro cercano [5].

Una de las desventajas a tener en cuenta al usar baterías eléctricas en vehículos es que, en general, cuando la capacidad de una batería alcanza el 80%, esta ya no es adecuada para su uso en vehículos eléctricos, ya que no cumple con los requisitos mínimos necesarios para seguir operando [6, 7]. Sin embargo, algunos estudios han argumentado que un deterioro mayor de la capacidad de la batería es aceptable para la mayoría de los usuarios [8], lo que indica que asumir una capacidad del 80% como momento para retirar la batería podría resultar perjudicial para los análisis económicos. Por lo tanto, la posibilidad de incorporar baterías de segunda vida al mercado como una alternativa interesante, ya que las baterías provenientes del sector del transporte eléctrico que ya no pueden utilizarse para impulsar vehículos aún pueden ser empleadas en otras aplicaciones menos exigentes, lo que reduce la demanda de baterías nuevas y aumenta la vida útil de cada batería. Sin embargo, para poder incorporar estas baterías de segunda vida al mercado, se deben resolver antes una serie de desafíos. Entre estos desafíos, destacan la necesidad de garantizar la seguridad y la complejidad de caracterizarlas debido a la falta de estandarización de estos dispositivos [6]. Es especialmente relevante la determinación del estado de salud (*State Of Health*, SOH) de la batería y la predicción de su rendimiento durante su segunda vida útil, ya que estos aspectos son fundamentales para garantizar una implementación efectiva de su uso [6].

A la luz de la información presentada, resulta evidente que, entre las diversas tecnologías de almacenamiento de energía disponibles, las baterías se erigen como una herramienta fundamental para alcanzar la descarbonización de la economía. Por consiguiente, cualquier trabajo que aborde este tema debe proporcionar una explicación sobre qué son las baterías y cómo operan, lo que conlleva la introducción de ciertos conceptos esenciales. Entonces, la primera pregunta que debe ser respondida es a qué se hace referencia cuando se habla de energía. Para responder a esta pregunta, podemos recurrir a una definición de la física clásica que establece que, la energía es una magnitud escalar que refleja la invariabilidad temporal de las propiedades físicas de la naturaleza [9]. En otras palabras, considerando un sistema cerrado, la energía se puede entender como aquella cantidad que se conserva a lo largo del tiempo debido a que las interacciones derivadas de las fuerzas fundamentales de la naturaleza (fuerza electromagnética, gravitatoria, nuclear fuerte y nuclear débil) siguen las mismas reglas de comportamiento independientemente del tiempo.

Si bien todo sistema tiene una energía total, existen diferentes contribuciones de energía, como la energía mecánica, eléctrica y química. En esencia, estas contribuciones no son nada más que números que surgen de reglas o construcciones matemáticas, los cuales, cuando se suman, siempre resultan en el mismo valor si se considera un sistema cerrado [10]. Sin embargo, el aspecto fundamental que hace que estas contribuciones de energía sean definiciones útiles con las que trabajar es la forma en la cual se produce la transferencia y/o transformación de un tipo de energía en otro [11]. Un ejemplo de esto último es el caso de la transformación de energía potencial gravitatoria en energía cinética durante la caída libre de un cuerpo con masa, en donde se podrá relacionar. Gracias a la conservación de la energía total en un sistema cerrado, es posible establecer relaciones que vinculen los cambios en las distintas contribuciones de energía con los cambios en propiedades físicas, como la posición,

masa, velocidad, composición química, etc. [11].

Un concepto fundamental que debe abordarse en el marco de este trabajo es el concepto de trabajo  $W$ . Este concepto se define como la cantidad de energía transferida a un sistema cuando una fuerza actúa sobre él y lo desplaza en la dirección de la aplicación de dicha fuerza [12]. De manera más formal, considerando una partícula sobre la cual actúa una fuerza dependiente de la posición de la partícula,  $F(s)$ , y un diferencial de desplazamiento,  $ds$ , experimentado por la partícula durante un intervalo de tiempo  $dt$ , podemos definir el incremento de trabajo de la siguiente manera [12]:

$$\delta W = F(s) \cdot \delta s \quad (1.1)$$

Luego, si la partícula tiene un desplazamiento entre dos puntos  $s_1$  y  $s_2$ , el trabajo total realizado por la fuerza  $F(s)$  durante dicho desplazamiento se determina de la siguiente manera:

$$W = \int_{s_1}^{s_2} F(s) \cdot ds \quad (1.2)$$

A partir del concepto de trabajo, es posible definir a la potencia instantánea  $P$  como la velocidad a la que se realiza el trabajo o la cantidad de energía transferida por unidad de tiempo, lo cual se expresa matemáticamente de la siguiente forma [12]:

$$P = \frac{dW}{dt} = \frac{d}{dt} \cdot \int_{s_1}^{s_2} F(s) \cdot ds \quad (1.3)$$

Otros de los conceptos que deberán ser abordados en el marco de este trabajo son los de campo eléctrico, energía potencial eléctrica, diferencia de energía potencial eléctrica, potencial eléctrico y diferencia de potencial eléctrico. Cuando se habla del campo eléctrico en el marco de la física clásica, podemos entenderlo como aquella región del espacio que rodea una carga eléctrica y ejerce una fuerza eléctrica sobre otras cargas eléctricas colocadas en ese espacio. En ese sentido, se puede entender al campo eléctrico como el intermediario de las interacciones entre cargas eléctricas, siendo este definido en cada región del espacio en el marco de la electrostática con un vector que indica la dirección y la magnitud de la fuerza eléctrica que ejerce un cierto conjunto de cargas estacionarias sobre una carga de prueba positiva  $q_0$  (donde se entiende que la carga de prueba es lo suficientemente pequeña como para no perturbar la distribución de cargas consideradas) [13]:

$$\xi(s) = \frac{F(s)}{q_0} \quad (1.4)$$

En donde  $\xi(s)$  es el campo eléctrico y  $F(s)$  la fuerza eléctrica neta en la región del espacio considerada.

Bajo la definición de campo electrostático presentada, es posible asociar una energía potencial  $U$  a cada partícula que se vea afectada por el mismo debido a la naturaleza conservativa de la fuerza electrostática. Entonces, la diferencia de energía potencial eléctrica  $\Delta U$  que experimenta una partícula cuando se mueve entre dos puntos  $s_1$  y  $s_2$  bajo la influencia de una

fuerza electrostática  $F$  es igual al opuesto del trabajo realizado por dicha fuerza. Asimismo, si se considera la Ecuación (1.4), se obtiene la siguiente expresión [13]:

$$\Delta U = U_{s_2} - U_{s_1} = W = - \int_{s_1}^{s_2} F(s) \cdot ds = -q \cdot \int_{s_1}^{s_2} \zeta(s) \cdot ds \quad (1.5)$$

En donde  $U_{s_2}$  y  $U_{s_1}$  son la energía potencial de la partícula en los puntos  $s_1$  y  $s_2$ .

A partir de esta definición de energía potencial eléctrica, es posible definir el potencial electrostático  $E$ , una magnitud que puede entenderse como la energía potencial por unidad de carga de prueba. Es decir, una magnitud que no depende de la carga de prueba considerada. Esta magnitud se define como el trabajo a ser realizado por unidad de carga para mover infinitamente lento una carga de prueba dentro de un campo electrostático desde un punto de referencia hasta un punto  $s_n$  determinado. Entonces, considerando como punto de referencia una posición infinitamente alejada en donde se puede considerar que el campo eléctrico es nulo, se obtiene la siguiente expresión [13]:

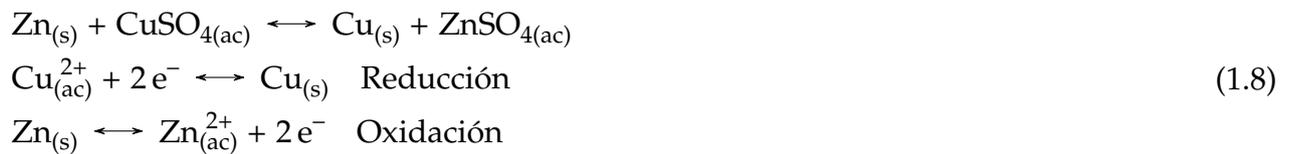
$$E = - \int_{\infty}^{s_n} \zeta_s \cdot ds \quad (1.6)$$

Se debe destacar que frecuentemente es preferible trabajar con diferencias de potencial eléctrico entre dos puntos  $s_1$  y  $s_2$  en un campo eléctrico en lugar de considerar un punto en el infinito. De esta forma, la diferencia de potencial eléctrico se define de la siguiente forma [13]:

$$E = - \int_{s_1}^{s_2} \zeta_s \cdot ds \quad (1.7)$$

Si ahora se deseara abordar el concepto de energía en el contexto de las baterías, podemos establecer que una batería es un dispositivo que posibilita la conversión de energía química en energía eléctrica de manera controlada [14]. Posteriormente, esta energía eléctrica puede transformarse en otros tipos de energía, un ejemplo de ello sería la transformación de energía eléctrica en mecánica que lleva a cabo un motor eléctrico para poder obtener el trabajo necesario para mover un vehículo eléctrico. Es crucial enfatizar que lo que hace que las baterías sean herramientas vitales para la humanidad no es simplemente su capacidad para llevar a cabo la transformación de energía, sino su habilidad para realizar esta conversión de manera precisa y adaptable según nuestras necesidades.

El proceso mediante el cual se da la transformación de energía química en energía eléctrica dentro de una batería lleva el nombre de reacción electroquímica. De esta manera, la electroquímica se define como una rama de la química que investiga las relaciones entre los procesos químicos y eléctricos. Por ejemplo, en una reacción electroquímica, se producen cambios químicos a partir de una transferencia de electrones (ver Ecuación (1.8)). Esta rama de la química clasifica los sistemas electroquímicos fundamentales en tres categorías: aquellos que generan energía (también conocidos como pares galvánicos), los que transforman sustancias (conocidos como sistemas electrolíticos) y los sistemas de corrosión (que son autodestructivos). Si bien estas tres categorías son importantes, para este trabajo en particular resulta de mayor interés explorar en detalle los pares galvánicos y los sistemas electrolíticos.

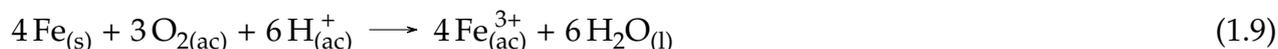


A la hora de abordar los sistemas electroquímicos mencionados, resulta crucial introducir el concepto de fase, interfaz e interfaz electrificada. En ese sentido, una fase es una región homogénea de la materia que puede ser separada de forma mecánica de una mezcla no homogénea. Asimismo, se detalla que es posible que una fase esté compuesta por una sola sustancia o una mezcla de estas, siempre y cuando se mantenga la homogeneidad de dicha mezcla. Por otra parte, una interfaz es el límite espacial entre dos fases, mientras que la electrificación de la misma es un proceso que puede o no ocurrir dependiendo de la naturaleza de las fases involucradas en dicha interfaz. El proceso de electrificación de una interfaz se debe a la presencia de fuerzas intermoleculares o interatómicas de naturaleza eléctrica anisotrópicas en la frontera entre las dos fases de distinta composición. Como consecuencia de dicha anisotropía de fuerzas, una separación de cargas es inducida en la interfaz, la cual, según la teoría electromagnética, dará origen a una diferencia de potencial entre las fases y a una capacidad eléctrica. Esta separación de carga puede ser causada por diversas razones, como la transferencia de carga debido a la adsorción de iones y moléculas del electrolito en la superficie del electrodo, la presencia de grupos surfactantes en el medio ionizable o la orientación de dipolos permanentes o inducidos. Como ejemplo de interfaz electrificada se puede plantear una interfaz conformada por una fase de cobre en contacto con una fase de agua. En dicho sistema, luego de cierto tiempo de establecido el contacto entre las fases ocurrirá una separación espontánea de cargas. Dicha separación ocurrirá como resultado del equilibrio entre las fuerzas eléctricas y las fuerzas químicas en la interfaz, lo cual dará lugar a una diferencia de potencial eléctrico entre las fases. En dicho caso, la estabilidad de la interfaz dependerá de la separación de cargas, ya que los electrones de valencia del cobre metálico tenderán a establecer un exceso de densidad electrónica sobre el límite de la fase metálica y un defecto de densidad electrónica hacia el interior de dicha fase. De forma similar, como la otra fase presenta iones protón y oxhidrilo provenientes de la disociación del agua, ocurrirá que los primeros tenderán a acercarse más a la fase del cobre y los segundos tenderán a alejarse de la misma. Una vez establecida esta separación de carga, se puede comprobar que, a pesar de que la diferencia de potencial no resulta elevada (en el orden de los  $100 \text{ mV}$  [14]) en comparación con el voltaje que podríamos encontrar en una batería, y considerando que las dimensiones de la interfaz son pequeñas (en el orden de  $1 \text{ nm}$  [14]), se puede observar que la magnitud del campo eléctrico será grande (en el orden de  $10^8 \text{ V/cm}$  [14]) en comparación con el campo eléctrico que puede generar una batería. [14, 15, 16]

Continuando con la descripción de los sistemas electroquímicos de interés, podemos definir a los pares galvánicos o celdas galvánicas como sistemas electroquímicos que transforman energía química en energía eléctrica. Esta transformación ocurre mediante una reacción química que se produce en el sistema de manera espontánea. Esta reacción implica la transferencia de electrones entre dos especies químicas, donde una especie pierde electrones (se oxida) y la otra especie los gana (se reduce). Este tipo de sistema consta de al menos dos interfaces electrificadas o electrodos, un ánodo y un cátodo, que pueden estar separados por una o más fases electrolíticas. Es importante aclarar que, si bien comúnmente se define un electrodo como cualquier conexión eléctrica a una fuente, carga o resistencia, los términos electrodo e interfaz electrificada engloban conceptos distintos, aunque ambos involucren la conducción de iones y electrones. Un electrodo se define como una interfaz electrificada que puede establecer una reacción electroquímica característica que puede ocurrir en am-

bas direcciones, lo que significa que es reversible, como es el caso de la Ecuación (1.8). Esta reacción permite el intercambio de electrones desde o hacia un conductor sólido, lo cual se diferencia del caso de una reacción redox en donde se establece un intercambio de electrones en disolución entre dos especies en el mismo estado de agregación. Entonces, es importante destacar que para el caso reversible solo existe una única reacción posible, por lo que la interfaz queda definida por una reacción de oxidación y una de reducción. Por lo tanto, existe un único sistema a través del cual se da la separación de cargas y se definen las concentraciones de las especies involucradas. En contraste, en el caso de una reacción electroquímica irreversible, el sistema se define simplemente como una interfaz electrificada. Esto ocurre cuando la tasa de reacción depende no solo de la energía eléctrica suministrada, sino también de la concentración de los reactivos en el electrodo. En otras palabras, no es posible invertir la reacción simplemente aplicando una corriente eléctrica opuesta. Como resultado, la cantidad de carga eléctrica transferida en la reacción es limitada, lo que significa que la reacción puede no completarse en un tiempo finito. [14, 15, 16]

Un ejemplo de una reacción irreversible es la reacción de oxidación del hierro en una solución ácida para formar óxido de hierro, cuya reacción global es la siguiente:



En la Ecuación (1.9), se eliminan tres electrones del átomo de hierro, lo cual no es fácil de revertir, ya que esta alteración modifica la estructura electrónica de dicho átomo. Como resultado, no es posible revertir fácilmente la reacción simplemente aplicando una corriente eléctrica opuesta, debido a que la especie  $\text{Fe}^{3+}$  se estabiliza en la solución. Para poder revertir este proceso, sería necesario adicionar tres electrones al  $\text{Fe}^{3+}$  en la solución, lo cual requiere una energía lo suficientemente alta para que la reacción tenga lugar. Sin embargo, esto no siempre es posible debido a las limitaciones prácticas y cinéticas. Entonces, es importante destacar que cuando existen múltiples reacciones posibles, no se puede definir la separación de cargas ni las concentraciones de las especies a menos que se especifiquen las condiciones experimentales. [14]

En el ejemplo considerado, además de la reacción que involucra a la especie  $\text{Fe}^{3+}$ , también se debe considerar que puede ocurrir la formación de  $\text{Fe}^{2+}$ , como se muestra en la Ecuación (1.10):



Dado que se puede producir más de una reacción posible en la interfaz, existirá una competencia de reacciones en donde cada una de estas competirá por los electrones y los iones. La reacción que ocurra dependerá de factores como la concentración de los reactivos, la temperatura y la energía de activación de la reacción. En algunos casos, la competencia de reacciones puede ocasionar que la reacción no sea reversible, ya que la energía requerida para revertir el proceso sea muy elevada. Entonces, en el caso de la oxidación del hierro en una solución ácida existirá una competencia entre las especies  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  por los electrones y los iones. [14]

Una vez aclarado el concepto de electrodo, se debe definir qué es una fase electrolítica (también conocida como electrolito). Este tipo de fase permite la circulación de carga eléctrica a través de ella a partir de la migración de iones. Un electrolito puede consistir en una

disolución o una sustancia pura. En el caso de una disolución, un solvente (sólido, líquido o gaseoso) facilita el medio a través del cual los iones disueltos pueden migrar. En cambio, cuando se tiene una sustancia pura (sólida, líquida o gaseosa) que actúa como electrolito, los propios iones conforman el medio en el cual se da la migración. Los ejemplos más comunes de electrolitos involucran sales disueltas en medios acuosos o no acuosos, sales fundidas y soluciones de óxidos sólidos. En el primer ejemplo, la disolución de una sal permite la disociación de los iones que la conforman y de esa forma habilitar la migración iónica. En el segundo ejemplo, la fusión de la sal es el proceso mediante el cual se logra la disociación de los iones que la conforman para permitir la migración de los iones. Finalmente, en el tercer caso se tiene una red cristalina que permite que los iones óxido, que forman parte de dicha estructura, migren de una posición cristalina a otra. [14, 15, 16]

Una consecuencia significativa de la separación de cargas en una interfaz electrificada es que la región del espacio inmediatamente adyacente a ella presentará propiedades diferentes a las de las fases que la rodean. Por tanto, el conjunto de interfaz electrificada y las regiones de las fases adyacentes forman la denominada doble capa electroquímica, que se divide en dos regiones: la capa de Helmholtz, donde se acumulan los iones del electrolito más cercanos al electrodo, y la capa difusa, donde se distribuyen los iones del electrolito en función de su carga eléctrica en la región más alejada del electrodo.

Debido a la complejidad del arreglo físico del electrolito en la interfaz, existen varias teorías que intentan describir la doble capa electroquímica. Entre ellas, la teoría de Bockris-Devanathan-Müller se acerca mucho a la realidad. En la Figura 1.1 se muestra una representación de este modelo, el cual explica la disposición preferencial de partículas en las proximidades de la superficie del electrodo, la adsorción de iones no solvatados y de dipolos, la formación de una capa rígida de iones solvatados y la formación de la doble capa difusa. Los planos interior y exterior de Helmholtz representan el lugar geométrico que ocupan los iones adsorbidos por contacto y los iones solvatados. Al solvatare los iones, estos adquieren propiedades muy diferentes, y debido a su tamaño, no pueden adsorberse directamente sobre el electrodo, sino que deben perder algunas moléculas de disolvente. [14, 15, 16]

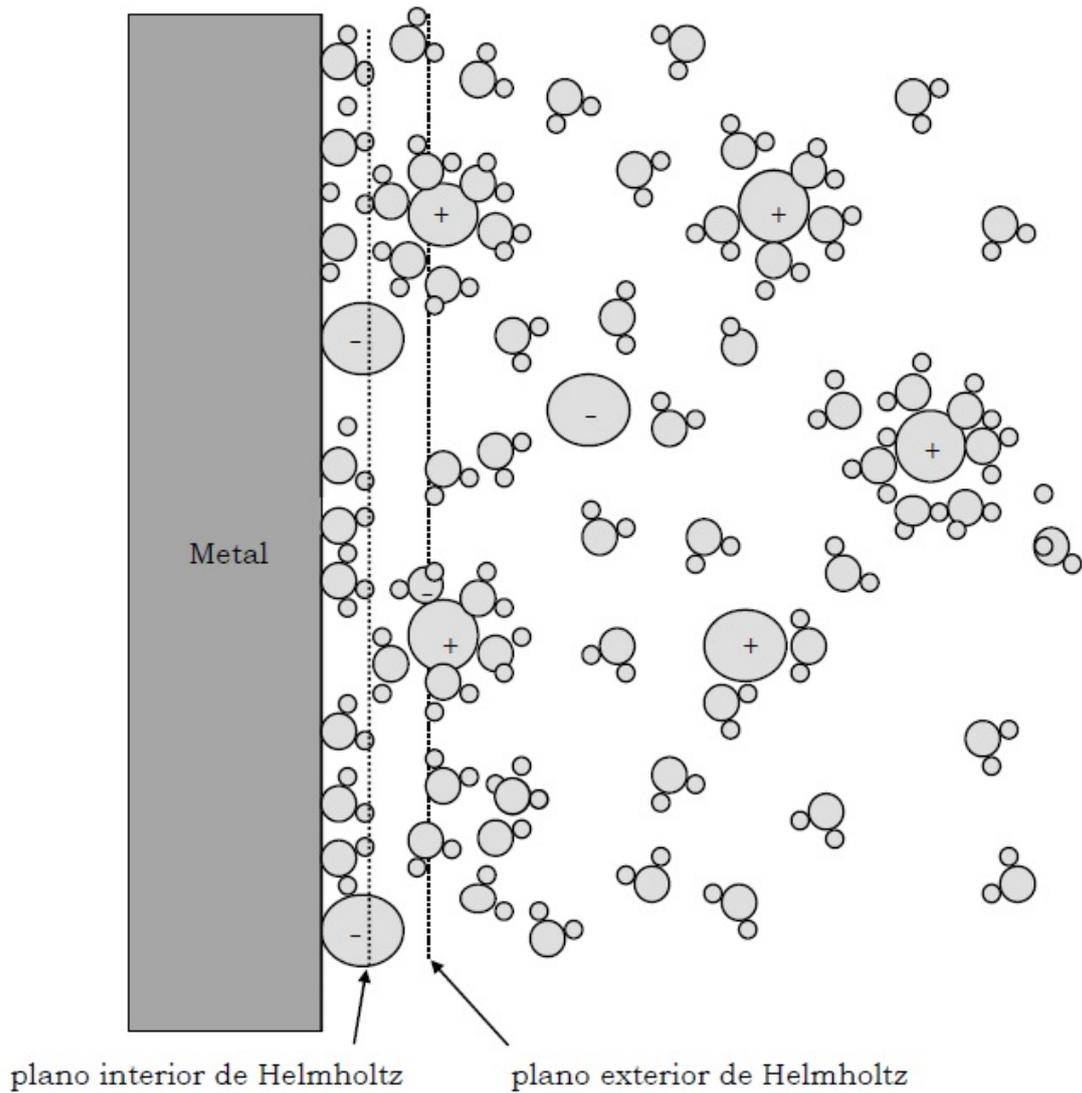


Figura 1.1: Representación del modelo de la doble capa de Bockris-Devanathan-Müller (las representaciones de las segundas capas de solvatación no se encuentran representadas por simplicidad). [14]

En una celda galvánica típica, se pueden identificar dos medias celdas electroquímicas, cada una de las cuales consta de un electrodo en contacto con una o más fases electrolíticas, que pueden ser iguales o diferentes a las de la otra media celda. Estas medias celdas se encuentran físicamente separadas, y los electrodos que las componen forman un par galvánico. La reacción redox espontánea que ocurre entre estos dos electrodos genera una diferencia de potencial eléctrico. Entonces, cuando se combinan dos medias celdas para formar una celda galvánica completa, lo cual implica establecer una conexión externa entre las medias celdas a través de un circuito conductor eléctrico, la diferencia de potencial resultante produce una corriente eléctrica que puede utilizarse para realizar trabajo. En el caso de que los electrolitos de ambas medias celdas sean diferentes y no sean sólidos, es necesario utilizar un separador, que puede ser una membrana o un diafragma. Alternativamente, se puede emplear un puente salino que permita el flujo de iones entre las medias celdas. El propósito de estos elementos es establecer una conexión eléctrica y completar el circuito, evitando la mezcla de los electrolitos. La principal diferencia entre una membrana y un diafragma radica en que una membrana tiene poros lo suficientemente pequeños como para permitir solo el movimiento difusional o conductivo del solvente o del electrolito, mientras que un dia-

fragma posee poros más grandes que permiten el flujo completo de la solución electrolítica de un compartimento a otro a la vez que evita la mezcla total de estos. En lo que respecta a un puente salino, este consiste generalmente en un tubo de vidrio que contiene una solución electrolítica. Dicho tubo conecta los electrolitos de ambos electrodos, permitiendo el flujo de iones entre ellos a la vez que evita su mezcla. [14, 15, 16]

Hasta el momento se ha descrito la naturaleza de una interfaz electrificada y se ha mencionado cómo diferentes fuerzas eléctricas generan una doble capa electroquímica que da origen a una diferencia de potencial entre fases. Sin embargo, surge la cuestión de cómo determinar dicho potencial, para lo cual resulta fundamental definir la diferencia de potencial en una celda galvánica o electrolítica. En ese sentido, resulta necesario destacar la existencia de dos situaciones diferentes bajo las cuales se puede definir dicho potencial. La primera de estas situaciones será la de equilibrio, mientras que la segunda será la de transferencia de carga neta. En los siguientes dos capítulos se analizarán estos dos casos.

### 1.1.1. Potencial de circuito abierto: ecuación de Nernst

La primera situación bajo la cual se puede definir el potencial es en un escenario de equilibrio, también llamado proceso no faradaico. En dicho escenario, no existe una transferencia neta de electrones entre las especies químicas en la interfaz electrificada. Esto no significa que no ocurra una reacción química, sino que la misma puede ocurrir en ambos sentidos de tal manera que la corriente eléctrica neta sea nula. Algunos ejemplos de procesos no faradaicos incluyen la adsorción de especies químicas en la superficie del electrodo, la formación de películas o recubrimientos protectores en la superficie del electrodo, o la reorganización de especies químicas en la solución. Entonces, para proceder con el análisis de este caso en particular, se considerará la siguiente reacción electroquímica de un solo paso:



En la Ecuación (1.11),  $O$  representa una especie oxidada y  $R$  una especie reducida. Además, para esta reacción,  $a_O$  y  $a_R$  denotan la fugacidad o la actividad en el entorno del electrodo donde ocurre la reacción. Asimismo, se considerará que dicha reacción posee una constante cinética  $k$ . En el caso de una especie gaseosa, se emplea la fugacidad, mientras que para una especie líquida o en solución, se utiliza la actividad. Es importante destacar que la fugacidad de una especie gaseosa mide la presión parcial efectiva en la interfaz, y está relacionada con la presión parcial mediante un coeficiente de fugacidad. Cuando la fugacidad de una especie es suficientemente baja, se puede considerar equivalente a la presión parcial correspondiente. De manera similar, la actividad de una especie química mide la concentración efectiva en la interfaz y está relacionada con la concentración molar mediante un coeficiente de actividad. En particular, cuando la actividad de la especie es suficientemente baja, se puede considerar equivalente a la concentración correspondiente. Por otra parte, en el caso de que una especie sólida participe en la reacción química, a esta se le asigna una actividad unitaria. [14, 15, 16]

Cuando se menciona una reacción química en el contexto de la electroquímica, surge la necesidad de expresar la velocidad de la misma en términos de la densidad de corriente. Dicha variable se define en la Ecuación (1.12) como la cantidad de carga por unidad de tiempo y unidad de área que atraviesa una sección de un conductor.

$$j = \frac{I}{A} \quad (1.12)$$

En donde  $j$  es la densidad de corriente,  $I$  es la intensidad de corriente y  $A$  es el área de la sección del conductor considerado.

La densidad de corriente se relaciona con la velocidad de una reacción electroquímica mediante la siguiente ecuación:

$$j = n \cdot F \cdot v \quad (1.13)$$

En donde  $n$  es la cantidad de electrones intercambiados durante la reacción electroquímica para formar 1 mol de producto,  $F$  es la constante de Faraday y  $v$  es la velocidad de reacción definida como el número de moles de sustancia electro-reducida o electro-oxidada por unidad de tiempo y por unidad de área de electrodo.

Siguiendo con el análisis, considerando que se tiene una condición de equilibrio en el electrodo, se sabe que existirá una velocidad para la reacción de oxidación, la cual será igual a la velocidad de reacción de reducción. En ese contexto, la velocidad de oxidación tendrá asociada una densidad de corriente de oxidación  $j_{ox}$  y la velocidad de reducción tendrá asociada una densidad de corriente de reducción  $j_{red}$ . Por lo tanto, como por convención se considera que la densidad de corriente es positiva cuando ocurre una electro-oxidación y negativa cuando ocurre una electro-reducción, se tendrá que en una situación de equilibrio  $j_{ox}$  y  $|j_{red}|$  son idénticos, definiéndose de esta forma la densidad de corriente de intercambio  $j_o$  (ver Ecuación (1.14)). [14, 15, 16]

$$j_o \equiv j_{ox} = |j_{red}| \quad (1.14)$$

Si se considera una interfaz de un electrodo en equilibrio, es posible modificar la dirección de la reacción de oxidación o reducción empleando agentes externos. Entonces, si se establece una conexión eléctrica con otro material de diferentes propiedades electroquímicas se creará un par galvánico. Como ya se ha visto, dicho par galvánico se encontrará definido por las reacciones electroquímicas que ocurren de manera espontánea en cada interfaz o electrodo. Entonces, en este caso, cada interfaz tendrá asociado un potencial característico diferente. Dicha diferencia radica en que distintas sustancias tendrán diferentes disposiciones a ser oxidadas o reducidas dependiendo de variables como su concentración, presión, temperatura, entre otras. Así, del contacto entre ambas interfaces es posible el establecimiento de una diferencia de potencial que desplace el punto de equilibrio de las mismas, ya que toda interfaz puede actuar como sumidero o fuente de electrones cuando interactúa con otra electroquímicamente. En consecuencia, la naturaleza de las sustancias cambiará con el avance de las reacciones hasta que se alcance una nueva situación de equilibrio. Como se ha mencionado previamente, un par galvánico siempre consta de al menos dos interfaces o electrodos (de hecho, todo sistema electroquímico satisface esta condición). Uno de estos electrodos, llamado cátodo, experimenta una reducción electroquímica y actúa como fuente de electrones que se liberan de manera continua, lo que induce una polaridad positiva en el mismo. Por otro lado, el otro electrodo, denominado ánodo, sufre una oxidación electroquímica y actúa como receptor de electrones que son suministrados de manera continua, lo que induce una polaridad negativa en el mismo. En lo que respecta al transporte de cargas eléctricas, los electrones se desplazan a través de los conductores externos, es decir, los cables,

mientras que, en los conductores internos, es decir, el electrolito, el transporte se produce a través de iones, dipolos o coloides, dependiendo del sistema en cuestión. Específicamente, en el caso de los iones, los iones cargados positivamente (cationes) son atraídos hacia el ánodo, mientras que los iones cargados negativamente (aniones) son atraídos hacia el cátodo. [14, 15, 16]

En la Figura 1.2 se podrá observar una representación general simplificada de una celda galvánica con uno de los ejemplos más comúnmente utilizados: la reducción del electrodo de  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  (asociado a la reacción:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$ ) al ser conectado con un electrodo de  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  (asociado a la reacción:  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$ ), que en contraparte experimentará una oxidación. Por otro lado, si se quisiera lograr la oxidación del electrodo de  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ , sería necesario conectarlo a un electrodo como el de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (asociado a la reacción:  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$ ).

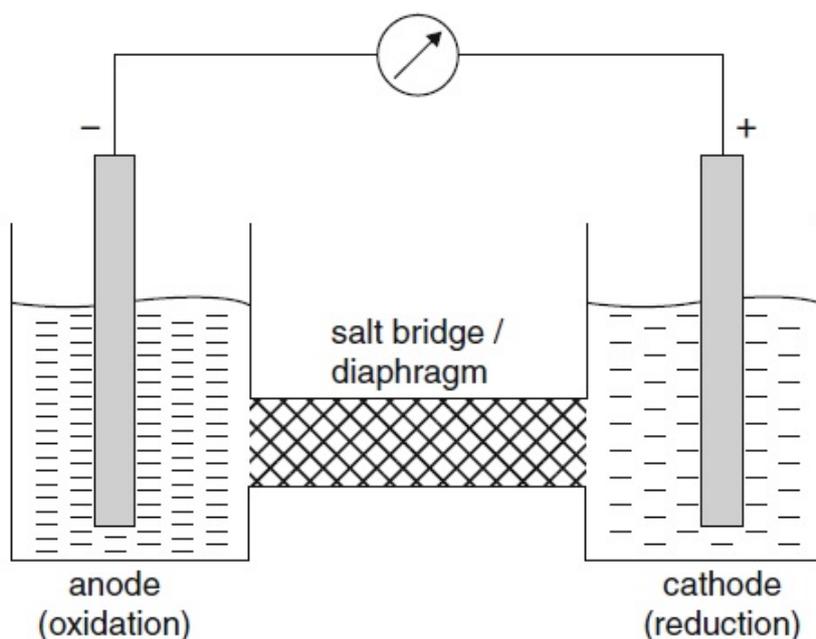


Figura 1.2: Representación de una celda galvánica. [17]

En un sistema electroquímico compuesto por dos electrodos o interfaces, es posible inducir externamente cambios en las especies que los componen a través de procesos de electro-reducción o electro-oxidación. Estas reacciones se desencadenan al conectar los electrodos a una fuente externa de potencia continua. En ese sentido, cuando se suministran electrones a los electrodos se produce una electro-reducción, mientras que la extracción de electrones del electrodo produce a una electro-oxidación. Este proceso de perturbación externa se conoce como electrólisis, y la definición de un cátodo o un ánodo, así como la naturaleza de las especies que reaccionarán y los productos resultantes, dependerán del potencial aplicado entre los electrodos. En un sistema electroquímico compuesto por dos electrodos o interfaces, es posible inducir externamente perturbaciones que generen cambios en las especies que los componen mediante reacciones de electro-reducción o electro-oxidación. Estas reacciones se desencadenan al conectar los electrodos a una fuente externa de corriente continua, lo que implica que la velocidad del proceso estará limitada por la intensidad de corriente establecida por dicha fuente. Este proceso de perturbación externa se conoce como electrólisis y se lleva a cabo en una celda electrolítica. A diferencia de una celda galvánica, en esta celda el electrodo en donde tiene lugar la electro-reducción (cátodo) no tendrá una carga positiva, ya

que la fuente de electrones proviene de una conexión externa, cargando así el electrodo negativamente. De manera similar, el electrodo en donde tiene lugar la electro-oxidación (ánodo) no tendrá una carga negativa, sino una positiva. Dado que la energía eléctrica suministrada a una celda electrolítica se utiliza para impulsar una reacción química no espontánea en lugar de generar energía eléctrica, su principal aplicación consiste en su uso para la producción de productos químicos y metales. Además, la electrólisis desempeña un papel esencial en la regeneración de sustancias que conforman un par galvánico, un proceso crucial para el funcionamiento de una batería recargable. [14, 15, 16]

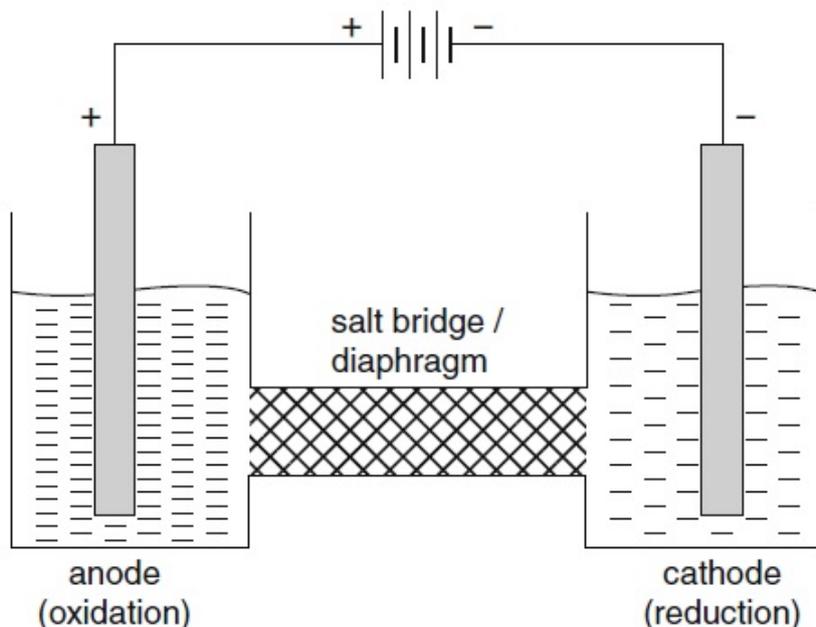


Figura 1.3: Representación de una celda electrolítica. [17]

Otro concepto fundamental que debe abordarse es el del potencial de electrodo, el cual se define como la diferencia de potencial de una celda de dos electrodos medida con un voltímetro de alta impedancia. En dicha celda de dos electrodos, uno de ellos será el indicador y el ocurrirá la reacción de interés en equilibrio, mientras que el otro electrodo será el de referencia, cuya reacción en equilibrio y valor del potencial son conocidos. Como electrodo de referencia, se utiliza universalmente el electrodo estándar de hidrógeno (*Standard Hydrogen Electrode*, SHE) (ver Ecuación (1.15)), siendo el potencial estándar aquél que se mide cuando las actividades y fugacidades de las especies electroactivas involucradas son iguales a la unidad y la presión es igual a 1 bar. Por definición, el potencial estándar de este electrodo se considera nulo para todas las temperaturas. Por lo tanto, para medir el potencial estándar de un electrodo cualquiera, basta con medir la diferencia de potencial de ese electrodo en condiciones estándar con la del electrodo estándar de hidrógeno, siendo usual representar dichas medidas en tablas de potenciales estándar de reducción a 25 °C (ver Figura 1.4). [14, 15, 16]



Electrode reaction	$E^0, V$
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.01
$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2.98
$\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2.92
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.92
$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.92
$\text{Li}^+ + 6\text{C} + e \rightleftharpoons \text{LiC}_6$	-2.9
$\text{Sr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2.89
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.84
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2.67
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.38
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2.34
$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.75
$\text{Be}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Be}$	-1.70
$\text{Al}^3 + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1.25
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.05
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0.88
$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83
$\text{H}^+ + \text{M} + e \rightleftharpoons \text{MH}$	-0.83
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.81
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.72
$\text{Ga}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.52
$\text{S} + 2e \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0.48
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.40
$\text{PbSO}_4 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.36
$\text{In}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{In}$	-0.34
$\text{Tl}^+ + e \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.34
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.27
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.23
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.14
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.08
$\text{D}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{D}_2$	-0.003
$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	0.000
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0.10
$\text{CuCl} + e \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0.14
$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22
$\gamma\text{-MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + e \rightleftharpoons \alpha\text{-MnOOH} + \text{OH}^-$	0.30
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.34
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0.35
$\gamma\text{-MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + e \rightleftharpoons \lambda\text{-MnOOH} + \text{OH}^-$	0.36
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	0.40
$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0.45
$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.52
$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.54
$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	0.57
$\text{LiCoO}_2 + 0.5e \rightleftharpoons \text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2 + 0.5\text{Li}^+$	-0.70
$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.80
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.80
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+(10^{-7} \text{ M}) + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	0.82
$\text{Pd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pd}$	0.83
$\text{Ir}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ir}$	1.00
$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.08
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.46
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.69
$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2.87

Figura 1.4: Potenciales de reducción estándar a 25 °C. [18]

Para obtener el potencial de electrodo fuera de sus condiciones estándar, es necesario emplear la ecuación de Nernst (Ecuación (1.16)). Esta relación matemática describe el potencial de una celda electroquímica en equilibrio en términos de la actividad de las especies químicas involucradas y su potencial estándar de reducción/oxidación. La ecuación de Nernst surge de un análisis termodinámico de una celda electroquímica en equilibrio, análisis que no será desarrollado en este trabajo. Resulta importante destacar que la actividad de las especies químicas es una medida de la concentración efectiva de la especie en la interfaz electrificada, la cual está relacionada con la concentración molar mediante un coeficiente de actividad. De esta manera, si las actividades de las especies involucradas fuesen lo suficientemente bajas, es posible aproximarlas empleando las concentraciones correspondientes. [14, 15, 16]

$$E = E_0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln(Q) \quad (1.16)$$

En la Ecuación (1.16),  $E$  representa el potencial de reducción,  $E_0$  el potencial de equilibrio,  $R$  la constante universal de los gases,  $T$  la temperatura,  $n$  el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica,  $F$  la constante de Faraday y  $Q$  el cociente de reacción correspondiente (definido en la Ecuación (1.17)).

$$Q = \frac{\prod_i [P_i]^{p_i}}{\prod_j [R_j]^{r_j}} \quad (1.17)$$

En la Ecuación (1.17),  $[P_i]$  representa la actividad molar (en el caso de especies líquidas o en solución) o fugacidad (en el caso de especies gaseosas) del producto  $i$ ,  $[R_j]$  la actividad molar o fugacidad del reactivo  $j$ ,  $p_i$  el coeficiente estequiométrico de la sustancia  $i$  y  $r_j$  el coeficiente estequiométrico de la sustancia  $j$ .

Es importante destacar que, si una especie sólida participa en la reacción química, esta no se verá representada en el cociente de reacción, ya que, como se ha mencionado previamente, a las especies en este estado se les asigna una actividad unitaria. También es fundamental señalar que la definición del coeficiente presentada solo se aplica a reacciones electroquímicas de un solo paso. En ese sentido, en el caso de reacciones más complejas, el cociente de reacción global dependerá de los cocientes de reacción individuales de cada etapa de la reacción, los cuales se podrán combinar de diversas maneras según la naturaleza de cada etapa y su relación con la reacción global. Por lo tanto, en el caso de reacciones de múltiples pasos, será necesario conocer tanto el mecanismo de la reacción como las actividades o fugacidades de todas las especies involucradas.

Otro aspecto relevante a considerar acerca del cociente de reacción de un sistema es que este se calcula para un instante específico en el tiempo y no necesariamente en el momento del equilibrio. Considerando esto, se puede comparar el cociente de reacción  $Q$  con la constante de equilibrio  $K$  de la siguiente manera:

- Si  $Q$  es menor que  $K$ : la reacción se desplazará hacia la formación de más productos.
- Si  $Q$  es mayor que  $K$ : la reacción se desplazará hacia la formación de más reactivos.
- Si  $Q$  es igual a  $K$ : la reacción estará en equilibrio.

Otro aspecto relevante que conviene destacar en relación con la Ecuación (1.16) es que, por convención, solo se consideran potenciales de reducción. Por lo tanto, la aplicación de esta

ecuación requiere la consideración de la reacción electroquímica correspondiente. Asimismo, es importante subrayar que la ecuación de Nernst solo es válida para sistemas reversibles en equilibrio, es decir, cuando no se produce un flujo neto de electrones entre las fases, situación en la que se tiene un voltaje de circuito abierto (*Open Circuit Voltage*, OCV).

Continuando con el análisis, al considerar el sistema electroquímico descrito en la Figura 1.5, es posible expresar la diferencia de potencial en equilibrio ( $E_{j=0}$ ) mediante la Ecuación (1.18).

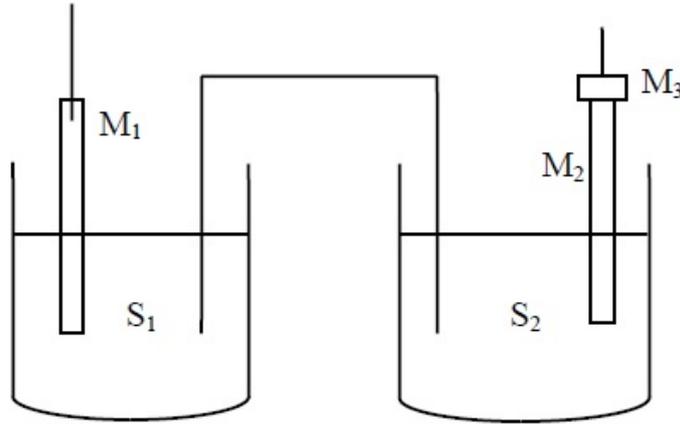


Figura 1.5: Diagrama de una celda electroquímica de dos electrodos en equilibrio. [14]

$$E_{j=0} = E^{M_1} - E^{M_3} = \Delta_{M_2}^{M_3} E_{eq} + \Delta_{S_2}^{M_2} E_{eq} + \Delta_{S_1}^{S_2} E_{eq} + \Delta_{M_1}^{S_1} E_{eq} \quad (1.18)$$

$E^{M_1}$  → Potencial de la fase metálica del electrodo M1.

$E^{M_3}$  → Potencial de la fase metálica del electrodo M3.

$\Delta_{M_2}^{M_3} E_{eq}$  → Diferencia de potencial de la interfaz metálica M2/M3.

$\Delta_{S_2}^{M_2} E_{eq}$  → Diferencia de potencial de la interfaz electrodo-electrolito M2/S2.

$\Delta_{S_1}^{S_2} E_{eq}$  → Diferencia de potencial de unión líquida.

$\Delta_{M_1}^{S_1} E_{eq}$  → Diferencia de potencial de la interfaz electrodo-electrolito S1/M1.

Es importante subrayar que, al analizar la Ecuación (1.18), el potencial de unión líquida tiene su origen en la interfaz entre dos electrolitos con diferentes niveles de concentración de iones. Esta disparidad en la concentración conduce a la creación de un potencial, el cual es resultado de la distribución asimétrica de iones en ambos líquidos. No obstante, al introducir un separador o puente salino, se brinda la posibilidad de desestimar este potencial. Estos componentes actúan como conductores iónicos que establecen un trayecto ininterrumpido para el flujo de iones entre los compartimentos de la celda. De esta manera, se logra equilibrar la concentración de iones en ambos lados de la celda, evitando así la aparición de cualquier potencial de unión líquida que pudiera surgir en la interfaz entre los dos líquidos. [14]

Considerando la Ecuación (1.18), se puede asumir que el potencial de unión líquida es despreciable si existe una membrana o puente salino en el sistema. Posteriormente, se puede considerar que el término  $\Delta_{M_2}^{M_3} E_{eq}$  es independiente del flujo de corriente a través del sistema, ya que este representa un contacto metálico. Por lo tanto, resulta posible construir la Ecuación (1.19), expresión que cuenta con dos términos correspondientes a cada uno de los electrodos. [14]

$$E_{j=0} = (\Delta_{S_2}^{M_2} E_{eq} - E^{M_2}) - (\Delta_{S_1}^{M_1} E_{eq} - E^{M_3}) \quad (1.19)$$

Sumando y restando el término  $-\Delta_{S_{ref}}^{M_{ref}} E_{eq} + E^{M_{ref}}$  a la Ecuación (1.19), se obtiene la siguiente expresión:

$$E_{j=0} = (\Delta_{S_2}^{M_2} E_{eq} - \Delta_{S_{ref}}^{M_{ref}} E_{eq} + \Delta_{M_2}^{M_{ref}} E_{eq}) - (\Delta_{S_1}^{M_1} E_{eq} - \Delta_{S_{ref}}^{M_{ref}} E_{eq} + \Delta_{M_3}^{M_{ref}} E_{eq}) \quad (1.20)$$

$$E_{j=0} = (E_{M_2/S_2-ref})_{(j=0)} - (E_{M_1/S_1-ref})_{(j=0)}$$

$\Delta_{S_{ref}}^{M_{ref}} E_{eq}$  → Diferencia de potencial de la interfaz de un electrodo de referencia.

$E^{M_{ref}}$  → Potencial de la fase metálica del electrodo de referencia.

Finalmente, al analizar la Ecuación (1.20), se puede notar que cada uno de los términos entre paréntesis corresponde a la diferencia de potencial de una celda formada con un electrodo de interés y uno de referencia, diferencia de potencial que puede ser calculada a partir de la ecuación de Nernst.

### 1.1.2. Cinética electroquímica: ecuación de Butler Volmer

Hasta este punto, se ha descrito a la interfaz electrificada en condiciones de equilibrio, donde la ecuación de Nernst se aplica para determinar la diferencia de potencial en esta. No obstante, cuando ocurre un proceso farádico, se produce una transferencia neta de electrones en la interfaz electrificada. Como resultado, la circulación de corriente da lugar a una velocidad de reacción no nula, lo que implica que las leyes termodinámicas, por sí solas, no son suficientes para explicar el funcionamiento del sistema. En consecuencia, es necesario considerar la cinética del proceso, ya que la transferencia de carga neta aleja al sistema del equilibrio y, por ende, de su valor reversible. Este fenómeno, en el cual la transferencia de carga induce un aumento en la resistencia interna, se conoce como polarización de la interfaz. Asimismo, este incremento de la resistencia interna puede ser de carácter reversibles o irreversibles una vez que cesa la circulación de una carga neta a través del sistema. En este contexto, para comprender lo que ocurre con el voltaje de los pares de electrodos durante la transferencia de carga, es esencial introducir procesos como la transferencia de electrones, los mecanismos de transporte de sustancias desde la disolución hasta el electrodo, la influencia de la estructura cristalográfica de la superficie, las propiedades superficiales y la adsorción de especies en el electrodo que participan en la reacción. Luego, a partir de la diferencia de potencial observada entre una interfaz en la cual no circula corriente y la misma interfaz en cual circula una corriente no nula se define el sobrepotencial (ver Ecuación (1.21)), el cual será negativo en el caso de un sobrepotencial catódico y positivo en el caso de un sobrepotencial anódico. [14, 15, 16]

$$\eta = E_j - E_{j=0} \quad (1.21)$$

En el caso de una celda galvánica, el sobrepotencial tiene el efecto de disminuir la energía que puede ser generada con dicha celda en relación a la calculada termodinámicamente para un proceso reversible. En cambio, en una celda electrolítica, el sobrepotencial tiene el efecto de incrementar la energía requerida para que el proceso se desarrolle a la velocidad deseada en relación a la energía termodinámicamente necesaria para que se lleve a cabo un proceso

reversible. [14, 15, 16]

Considerando el sistema electroquímico presentado en la Figura 1.6, la diferencia de potencial estará dada por la Ecuación (1.22).

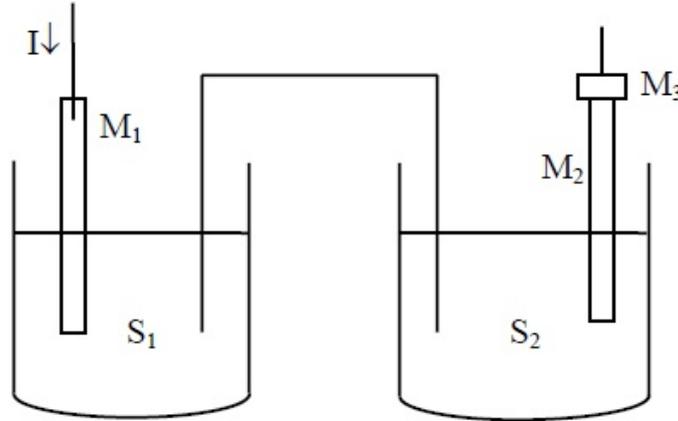


Figura 1.6: Diagrama de una celda electrolítica de dos electrodos fuera del equilibrio. [14]

$$E_j = E^{M_3} - E^{M_1} = \Delta_{M_2}^{M_3} E + \Delta_{S_2}^{M_2} E + \Delta_{S_1}^{S_2} E + \Delta_{M_1}^{S_1} E \quad (1.22)$$

$\Delta_{M_2}^{M_3} E$  → Diferencia de potencial de la interfaz metálica M2/M3.

$\Delta_{S_2}^{M_2} E$  → Diferencia de potencial de la interfaz electrodo-electrolito M2/S2.

$\Delta_{S_1}^{S_2} E$  → Diferencia de potencial de la interfaz líquida.

$\Delta_{M_1}^{S_1} E$  → Diferencia de potencial de la interfaz electrodo-electrolito S1/M1.

La diferencia de potencial de la interfaz líquida comprende la suma de la diferencia de potencial de unión líquida y un término de caída óhmica:

$$\Delta_{S_1}^{S_2} E = \Delta_{S_1}^{S_2} E_{eq} + R \cdot I \quad (1.23)$$

Entonces, si se desprecia el potencial de unión líquida y se realiza un análisis similar al aplicado para obtener la Ecuación (1.20) se puede obtener la Ecuación (1.24), la cual también cuenta con dos términos correspondientes a cada uno de los electrodos [14].

$$E_j = (E_{M_2/S_2-ref})_{(j)} - (E_{M_1/S_1-ref})_{(j)} - R \cdot I \quad (1.24)$$

Al considerar la definición de sobrepotencial y teniendo en cuenta que en el sistema presentado en la Figura 1.6 la interfaz M2/S2 es el cátodo, mientras que la interfaz M1/S1 es el ánodo. Entonces, para una celda electrolítica el potencial del cátodo será inferior al potencial de este en el equilibrio y el potencial del ánodo será superior al potencial de este en el equilibrio. Esto último queda plasmado en la Ecuación (1.25), la cual describe la diferencia de potencial que se debe aplicar a una celda electrolítica para que circule por ella una corriente  $I$ . De forma similar, la Ecuación (1.26) describe la diferencia de potencial que se puede obtener de una celda galvánica cuando por ella circula una corriente  $I$ . [14, 15, 16]

$$E_j = (E_{M_1/S_1-ref})_{(j=0)} - (E_{M_2/S_2-ref})_{(j=0)} + \eta_{M_1/S_1} - \eta_{M_2/S_2} + R \cdot I \quad (1.25)$$

$$E_j = E_{\text{ánodo}(j=0)} - E_{\text{cátodo}(j=0)} + \eta_{\text{ánodo}} - \eta_{\text{cátodo}} + R \cdot I$$

$$E_j = (E_{M_2/S_2-ref})_{(j=0)} - (E_{M_1/S_1-ref})_{(j=0)} + \eta_{M_2/S_2} - \eta_{M_1/S_1} - R \cdot I \quad (1.26)$$

$$E_j = E_{\text{cátodo}(j=0)} - E_{\text{ánodo}(j=0)} + \eta_{\text{cátodo}} - \eta_{\text{ánodo}} - R \cdot I$$

Para llevar a cabo un análisis completo, resulta necesario determinar el sobrepotencial. Para ello, resulta fundamental tener en cuenta que una reacción electroquímica generalmente consta de una serie de etapas consecutivas que involucran diversos mecanismos, algunos de los cuales pueden ser electroquímicos, mientras que otros no lo son. Estos mecanismos se dividen en cuatro categorías: transferencia de carga, transferencia de materia hacia y desde el electrodo, reacciones químicas previas o posteriores a la transferencia de carga, y fenómenos de superficie. Estos últimos incluyen la formación o ruptura de una red cristalina, la generación de óxidos o la formación de burbujas de gas durante la liberación. Los mecanismos se esquematizan en la Figura 1.7. Cada uno de estos procesos contribuye al sobrepotencial y, por lo tanto, puede desglosarse según se ilustra en la Ecuación (1.27). [14]

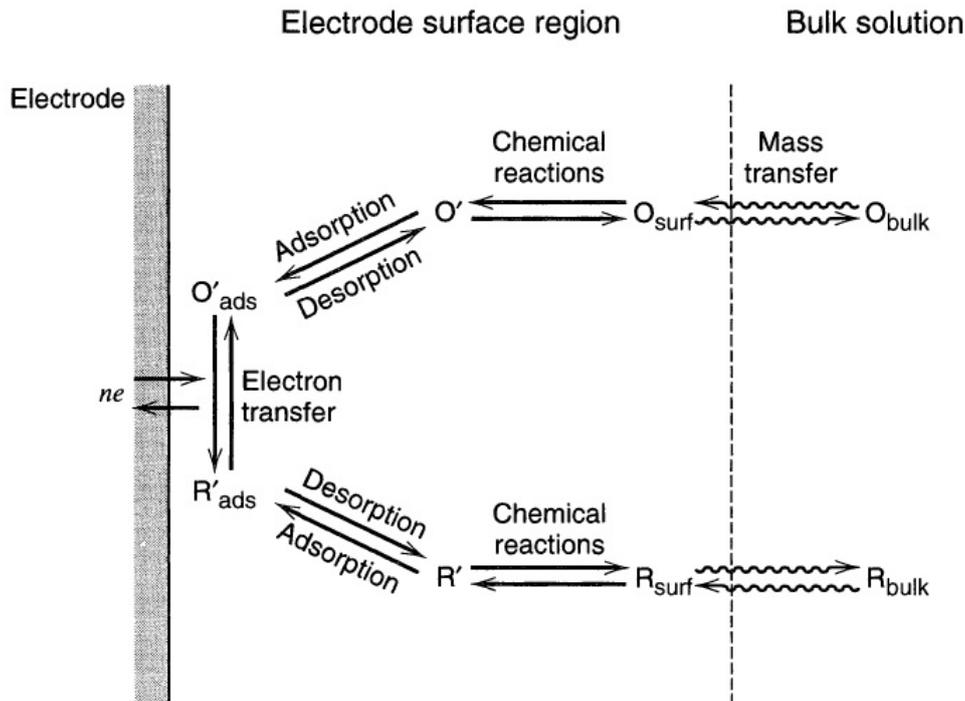


Figura 1.7: Esquema general de pasos involucrados en una reacción electroquímica de un electrodo. [15]

$$\eta = \eta_{TC} + \eta_{TM} + \eta_{RQ} + \eta_{SUP} \quad (1.27)$$

En donde  $\eta_{TC}$ ,  $\eta_{TM}$ ,  $\eta_{RQ}$  y  $\eta_{SUP}$  son los sobrepotenciales de transferencia de carga, masa, reacción química y superficie, respectivamente.

A pesar de que las etapas mencionadas ocurren todas a la misma velocidad cuando se alcanza el estado estacionario, la velocidad global del proceso dependerá de la etapa/etapas más lenta/lentas. Por lo tanto, si una etapa transcurre más rápido que otra, se podrá con-

siderar que la primera estará en equilibrio con respecto a la otra y, por ende, su sobrepotencial podrá ser despreciado. Esto implica que el sobrepotencial de la etapa más lenta es el factor determinante del sobrepotencial global. Por otra parte, es importante señalar que cuando existe un flujo neto de carga en el electrodo, las densidades de corriente de electro-reducción y electro-oxidación son diferentes. En este caso, la densidad de corriente neta se define según la Ecuación (1.28). [14]

$$j = j_{ox} + |j_{red}| \quad (1.28)$$

Para determinar el potencial de los sistemas fuera del equilibrio, es necesario poder determinar los sobrepotenciales en función de la densidad de corriente. Para ello, se puede emplear la ecuación de Butler-Volmer (Ecuación (1.29)), la cual permite relacionar la densidad de corriente que tiene lugar en una reacción electroquímica con el sobrepotencial del sistema bajo esa condición, razón por la cual esta es conocida como la ecuación fundamental de la electródica.

$$j = j_0 \cdot \left( e^{\frac{\alpha_a \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{-\frac{\alpha_c \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right) \quad (1.29)$$

En donde  $j$  es la densidad de corriente,  $j_0$  la densidad de corriente de intercambio,  $\alpha_a$  el coeficiente adimensional de transferencia de carga anódico,  $\alpha_c$  el coeficiente adimensional de transferencia de carga catódico,  $z$  la cantidad de electrones involucrada en la reacción electródica,  $F$  la constante de Faraday,  $\eta$  el sobrepotencial,  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura.

Un primer aspecto a destacar es que, los dos términos de la ecuación de Butler-Volmer hacen referencia a corrientes de oxidación y reducción que ocurren en una misma interfaz, por lo que el sobrepotencial de cada término de la expresión es el mismo. Por otra parte, se debe aclarar que, si bien la oxidación y reducción son procesos inversos, cuando la interfaz no se encuentra en equilibrio uno de los términos se impondrá sobre el otro de forma tal que exista un proceso de oxidación o reducción neto. Por otra parte, los coeficientes adimensionales de transferencia de carga  $\alpha_a$  y  $\alpha_c$  son parámetros que describen la fracción de electrones que participan en la reacción de oxidación y reducción en una celda electroquímica. Los valores de este parámetro pueden variar entre 0 y 1, en donde 0 representa el caso en el que ningún electrón participa en la reacción y 1 representa el caso en el que todos los electrones participan en la reacción. Otra forma de visualizar este parámetro es como un reflejo de la simetría en la transferencia de carga entre las especies químicas involucradas en la reacción, en donde un valor de 0.5 para  $\alpha_a$  y  $\alpha_c$  indicaría una transferencia de carga denominada simétrica, es decir, la mitad de los electrones están involucrados en la reacción de reducción y la otra mitad en la reacción de oxidación. Se debe destacar que la suma de  $\alpha_a$  y  $\alpha_c$  no siempre tiene que ser igual a 1, dado que la suma puede variar según la naturaleza específica de la reacción. En el caso particular de reacciones de un solo paso o reacciones elementales, es posible que la suma de  $\alpha_a$  y  $\alpha_c$  sea igual a 1. Esto ocurre cuando ambas reacciones de oxidación y reducción contribuyen de manera igual a la corriente total en el equilibrio, lo que indica una simetría perfecta. Por otra parte, en reacciones de varios pasos o en reacciones más complejas, es común que la suma de  $\alpha_a$  y  $\alpha_c$  no sea igual a 1, ya que cada paso de la reacción puede contribuir de manera desigual a la corriente total. De esta manera, se vería reflejada la asimetría de la reacción de oxidación y la de reducción en relación a la reacción global. [14, 15, 16]

Otro aspecto que resulta importante resaltar es que, para el caso de un sistema con una reacción reversible de un solo paso en equilibrio, la ecuación de Nernst es un caso particular de la ecuación de Butler-Volmer.

Como el sistema está en equilibrio se tiene que  $j = 0$ , entonces a partir de la ecuación de Butler-Volmer se obtiene la siguiente expresión:

$$0 = j_o \cdot \left( e^{\frac{\alpha_a \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{-\frac{\alpha_c \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right) \quad (1.30)$$

Para que se cumpla la expresión anterior, los términos exponenciales deberán ser idénticos. Entonces la expresión se simplifica de la siguiente forma:

$$e^{\frac{\alpha_a \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} = e^{-\frac{\alpha_c \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \quad (1.31)$$

Tomando el logaritmo natural a ambos lados de la expresión se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\alpha_a \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} = -\frac{\alpha_c \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \quad (1.32)$$

Por lo tanto, analizando la Ecuación (1.32), se concluye que en el caso de que  $j = 0$  se debe cumplir que  $\eta = 0$ , lo cual implica que el potencial del electrodo deberá ser el de equilibrio.

## 1.2. Baterías eléctricas

Como ya se ha visto, una pila es una celda galvánica que convierte energía química en energía eléctrica, y las mismas se pueden construir con diferentes tamaños y factores de forma. Por otro lado, una batería está compuesta por una serie o arreglo de pilas interconectadas eléctricamente en serie o en paralelo, lo cual se hace para conseguir un dispositivo con un mayor potencial y capacidad de almacenamiento de energía. Sin embargo, tanto en la forma cotidiana como en este trabajo, la palabra batería se usa y usará indiscriminadamente para referirse también a las pilas o celdas.

La capacidad de almacenamiento de energía, o simplemente la capacidad de una batería (medida generalmente en amperios-hora  $Ah$ ), se refiere a la cantidad máxima de energía eléctrica que un dispositivo puede almacenar y suministrar en un ciclo de carga y descarga, donde la batería se carga completamente y luego se descarga por completo, o viceversa. Además, el proceso de someter a una batería a varios ciclos consecutivos se denomina ciclado, y constituye una técnica de análisis no destructiva de baterías, lo que significa que la batería puede seguir utilizándose después de aplicar esta técnica. En general, cuanto mayor sea la capacidad de una batería, más tiempo podrá alimentar un dispositivo antes de necesitar recargarse. No obstante, es importante considerar otros factores que podrán afectar este tiempo, como la intensidad de corriente de descarga y la eficiencia de la batería, ya que estos pueden afectar el rendimiento de la batería.

Las baterías se pueden clasificar en dos categorías principales: primarias y secundarias. Dentro de estas categorías, las baterías secundarias serán aquellas de mayor interés para es-

te trabajo, ya que las baterías de litio-ion se clasifican dentro de esta categoría. No obstante, comprender lo que es una batería primaria y tener conocimiento de algunas tecnologías específicas de baterías primarias y secundarias también resulta importante para contextualizar las baterías de litio-ion. Una batería primaria cumple con la condición de que las reacciones electroquímicas que ocurren en ella solo transcurren en un sentido. En consecuencia, estas baterías solo pueden actuar como celdas galvánicas y pierden irreversiblemente su carga en el proceso, razón por la cual también se les conoce como baterías desechables. Por otra parte, las baterías secundarias son aquellas que, una vez descargadas, pueden actuar como un sistema electrolítico y revertir las reacciones electroquímicas, lo que regenera las especies involucradas en el proceso de descarga, motivo por el cual a este tipo de baterías también se les conoce como baterías recargables. Es importante destacar que existen sistemas similares a las baterías secundarias, los cuales son conocidos como capacitores electroquímicos, los cuales pueden ser tanto cargados como descargados. Sin embargo, estos tienen una capacidad de almacenamiento de energía significativamente inferior en comparación con las baterías. De esta manera, la principal ventaja de los capacitores electroquímicos es su habilidad para soportar elevadas velocidades de carga y descarga en relación con las baterías. También, resulta importante aclarar que existen varias clasificaciones posibles para las baterías. Entre ellas, se destaca la clasificación según la geometría, dentro de la cual se destacan tres formas principales: pouch, cilíndrica y prismática (ver Figura 1.8). [18]

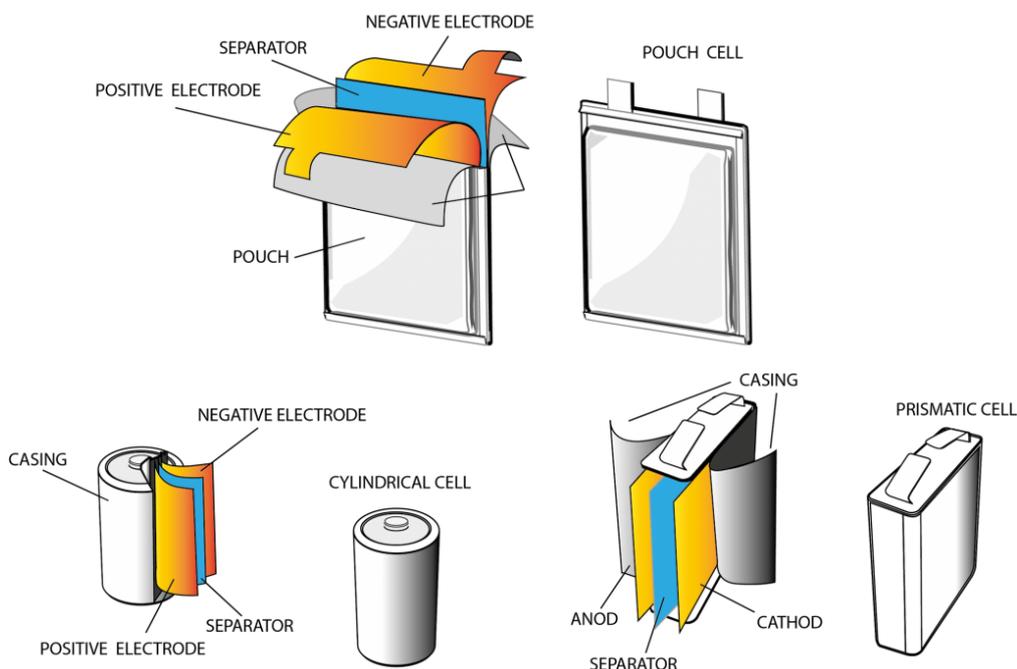


Figura 1.8: Tipos de geometrías más comunes para baterías. [19]

La celda cilíndrica es un tipo de batería que se compone de un ánodo, cátodo y separador laminar que se disponen y enrollan en forma de cilindro dentro de un contenedor. Una de las características que distingue a las celdas cilíndricas es su elevada resistencia mecánica en comparación con otros tipos de celdas, gracias a su forma geométrica que facilita la distribución de fuerzas. De este modo, las celdas cilíndricas pueden soportar mayores presiones internas sin deformarse [20]. No obstante, la forma cilíndrica dificulta el logro de un empaquetamiento rectangular eficiente, lo que genera una significativa cantidad de espacios vacíos. Esta característica, sin embargo, propicia el flujo de aire u otros refrigerantes alrededor de las celdas y contribuye a un mejor control de la temperatura [20].

En comparación con las celdas cilíndricas, las celdas prismáticas son más eficientes en

términos de empaquetamiento, lo que las hace atractivas para ser incorporadas en paquetes de baterías (ver Figura 1.9). Sin embargo, el control de la temperatura en estas celdas resulta más complejo. Las celdas prismáticas pueden contener más de una celda unidad en serie, en donde los cátodos, ánodos, separadores y colectores se apilan y comprimen dentro de un contenedor con dicha forma. A pesar de esto, se debe destacar que el proceso de fabricación de las celdas prismáticas genera un mayor estrés mecánico en las esquinas de la celda, lo que dificulta la distribución homogénea del electrolito [20], afectando negativamente la vida útil de la batería.

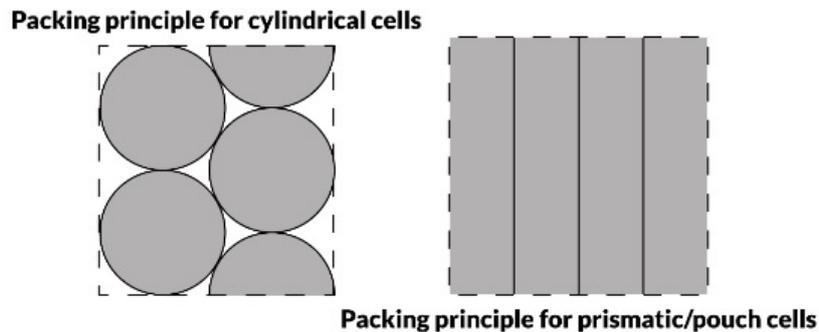


Figura 1.9: Esquema de empaquetamiento de celdas cilíndricas, prismáticas y pouch. [21]

La principal característica distintiva de las celdas pouch es que utilizan una bolsa flexible en lugar de un recipiente rígido para almacenar su contenido. Al igual que las celdas prismáticas, su ensamblaje implica un apilamiento de los elementos que la conforman. Adicionalmente, estas ofrecen una mayor densidad energética en relación a las baterías prismáticas gracias al reemplazo del recipiente metálico relativamente grueso por una bolsa delgada. Además, su forma plana permite una eficiencia de empaquetamiento que ronda entre el 90-95% [22], superior al alcanzable con baterías cilíndricas. Sin embargo, la falta de rigidez en su estructura y la dificultad de controlar su temperatura hacen que estas celdas sean susceptibles a daños físicos y que necesiten una estructura de soporte adecuada.

En general, la geometría de batería más adecuada para cada aplicación dependerá de la aplicación en particular y determinarla no es un proceso trivial. Para aplicaciones que requieran un uso eficiente del espacio, la elección de la geometría de la batería no siempre será la misma y se deberán considerar otros aspectos, como el número de celdas a emplear. Por ejemplo, para aplicaciones con un bajo número de celdas, la elección de la geometría de la batería estará fuertemente influenciada por la forma de los espacios disponibles, como en el caso de las celdas pouch en los teléfonos móviles y las celdas cilíndricas en las linternas. En cambio, para aplicaciones que requieran un mayor número de celdas, la optimización del empaquetamiento será el factor determinante para seleccionar la geometría adecuada. En este sentido, las celdas cilíndricas son una opción menos favorable que las celdas prismáticas o las celdas pouch para lograr el máximo aprovechamiento del espacio disponible.

Al comparar geometrías, es importante tener en cuenta que la degradación no se producirá de manera uniforme en el volumen de las baterías, lo cual podría acelerar el proceso de envejecimiento. Esta degradación no homogénea se debe principalmente a la temperatura de la celda. Por lo tanto, las celdas cilíndricas, prismáticas y pouch con igual capacidad experimentarán diferentes grados de degradación. En línea con esto, las celdas cilíndricas experimentan la mayor degradación debido a su pobre transferencia de calor (poseen una baja relación área/volumen) y su mayor resistencia eléctrica en comparación con otras geometrías [23]. Esto provoca un mayor aumento de la temperatura durante la operación de la

celda, lo que resulta en una mayor degradación con el tiempo. Adicionalmente, otro factor que influye en una mayor degradación es la presencia de un mayor número de inhomogeneidades en la celda cilíndrica en comparación con otras geometrías debido a las mayores trayectorias eléctricas en los colectores de corriente que estas experimentan [23].

Al analizar las celdas prismáticas y pouch, se presentan dos efectos que compiten estrechamente para determinar cuál de ellas se degradará más rápido: la generación de calor por efecto Joule y la refrigeración convectiva [23]. En lo que respecta a las celdas prismáticas, éstas tienen una resistencia eléctrica relativamente pequeña, lo que implica una producción de calor por efecto Joule relativamente baja en los colectores de corriente en comparación con las celdas cilíndricas y pouch. Las celdas prismáticas experimentan una degradación menor y presentan menos inhomogeneidades en comparación con las celdas cilíndricas, sin embargo, su degradación ocurre ligeramente más rápido que en el caso de las celdas pouch debido a que la relación área/volumen de las celdas prismáticas es más pequeña que la de las celdas pouch.

Otra forma bajo la cual que se pueden clasificar o comparar las baterías es mediante su energía específica y potencia específica. La energía específica se refiere a la cantidad de energía que una batería puede almacenar por unidad de masa, propiedad que generalmente se expresa en  $Wh/kg$  o  $J/kg$ . La energía específica es una propiedad útil para comparar baterías en aplicaciones como vehículos eléctricos, en donde se busca maximizar la autonomía del vehículo sin aumentar el peso total del sistema debido al peso de la batería. Una batería con la misma capacidad, pero mayor energía específica que otra puede proporcionar la misma cantidad de energía aportando un menor peso al vehículo y, por lo tanto, puede permitir que el vehículo tenga una mayor autonomía. Por otro lado, la potencia específica se refiere a la cantidad de energía que una batería puede suministrar por unidad de masa durante un período de tiempo específico, y generalmente se expresa en  $W/kg$ . La potencia específica es una propiedad valiosa para comparar baterías en aplicaciones en las que se necesita suministrar energía de manera rápida a un sistema, como ocurre en muchas herramientas eléctricas, como un taladro eléctrico, por ejemplo. Cuando una batería tiene el mismo peso, pero una potencia específica mayor en comparación con otra batería, esta puede suministrar energía de forma más rápida, lo que, por ejemplo, permite que una herramienta eléctrica realice su trabajo más rápido.

Tanto la energía como la potencia específica de una batería dependen del tipo y la estructura de los materiales utilizados para construir los electrodos, así como de las demás partes, tanto electroquímicamente activas (por ejemplo, el electrolito) como inactivas (por ejemplo, la estructura que encapsula la celda). La búsqueda de incrementar cualquiera de estos parámetros es uno de los aspectos más críticos en el desarrollo de todo tipo de baterías, ya que determinan el rango de aplicabilidad de las mismas. En la Figura 1.10, se muestra una representación con valores aproximados (del año 2015) no solo de diferentes tipos de baterías, sino también de diferentes tecnologías de almacenamiento de energía. Entonces, a pesar de que los datos no son actuales, la figura aún muestra tendencias que siguen siendo válidas en la actualidad. Uno de los ejemplos es el caso de los capacitores, los cuales tienen una alta potencia específica pero una baja energía específica, lo cual los hace adecuados para aplicaciones como el frenado regenerativo de vehículos eléctricos. En este caso, los capacitores deben almacenar la energía motriz de un vehículo que frena en un corto período de tiempo y luego liberarla cuando el vehículo acelera. Por otro lado, se destacan las celdas de combustible, que ofrecen principalmente una alta energía específica, lo que las hace idóneas para aplicaciones en transporte pesado de cargas. En este contexto, el uso de baterías eléctricas para lograr cierta autonomía requeriría destinar una gran cantidad de espacio y

capacidad de carga del camión para las baterías, lo cual hace más atractivo el uso de celdas de combustible.

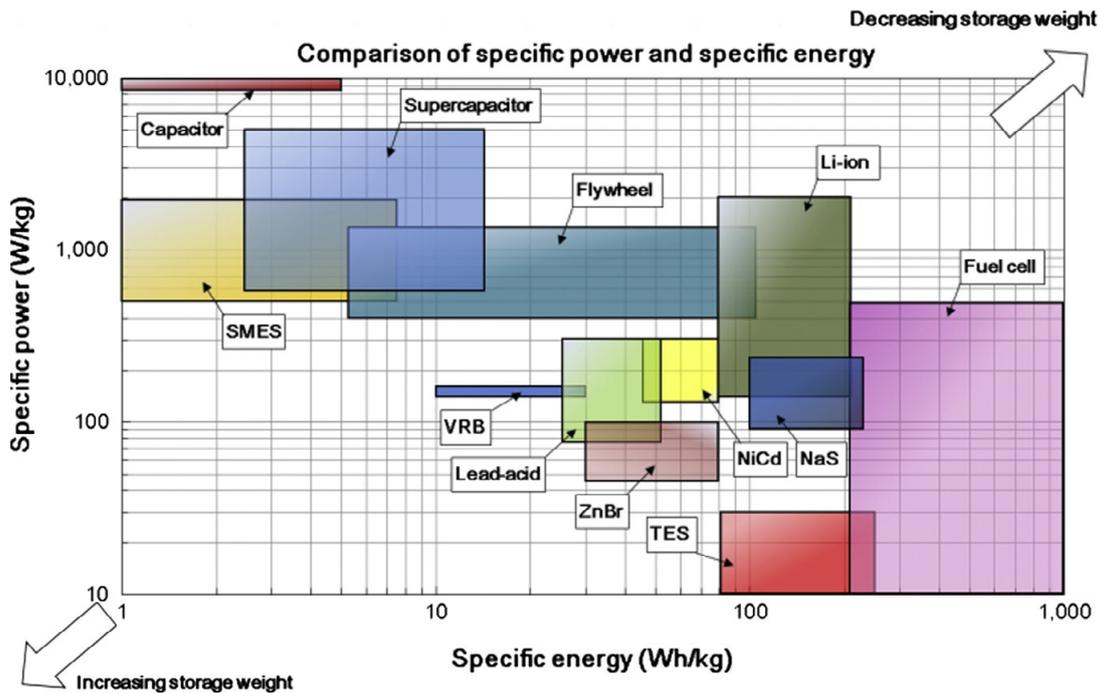


Figura 1.10: Rangos aproximados de energía específica (Wh/kg) y potencia específica (W/kg) para diferentes tecnologías de almacenamiento de energía. Acrónimos: almacenamiento energético magnético por superconducción (SMES), baterías redox de vanadio (VRB) y almacenamiento de energía térmica (TES). [24]

Un aspecto que debe ser abordado para contextualizar a las baterías eléctricas es el SOH de una batería. El SOH se refiere a un punto específico en el tiempo en el que se evalúa la capacidad de la batería en comparación con su capacidad inicial al comienzo de su vida útil. Por lo general, las baterías salen de fábrica con un SOH del 100 %, pero con el tiempo disminuye debido al envejecimiento del dispositivo [25]. La estimación del SOH depende del perfil de uso de la batería. Factores externos como la corriente, la temperatura y los rangos de operación afectan los procesos de envejecimiento de la misma, lo que resulta en diferentes formas de degradación. Además, los defectos internos que puedan generarse durante el proceso de fabricación de estos dispositivos pueden inducir desviaciones en su proceso de envejecimiento, lo cual complica la tarea de estimar y monitorear de manera precisa el SOH. Este proceso de monitoreo persigue diversos objetivos, entre los cuales se incluyen verificar el correcto y seguro funcionamiento de las baterías, optimizar su control y proporcionar una alerta temprana ante cualquier inconveniente.

Otro de los aspectos que deben ser introducido en el marco de este trabajo es el concepto de C-rate, el mismo expresa la velocidad a la que se carga o descarga una batería en relación con la capacidad nominal de la misma. Este concepto resulta útil para estandarizar y comparar las velocidades de carga y descarga de diferentes baterías y el mismo se define matemáticamente de la siguiente forma:

$$C\text{-rate} = \frac{I}{C_n} \tag{1.33}$$

En donde  $I$  es la intensidad de corriente y  $C_n$  la capacidad nominal de la batería.

Se pueden emplear parámetros de caracterización, como la capacidad o la impedancia, para calcular el SOH. El SOH no es una estimación derivada de medidas, sino una medida cuantitativa que indica la capacidad remanente de una batería en comparación con su capacidad nominal que se expresa típicamente como un porcentaje de la capacidad nominal de la batería. La capacidad nominal de una batería se refiere a la capacidad que una batería nueva y completamente cargada puede proporcionar hasta que se descargue por completo. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la capacidad nominal está definida para una temperatura y una intensidad de corriente de descarga constantes, lo que significa que la capacidad real medida puede variar según las condiciones experimentales. Además, la capacidad nominal de una batería también variará a medida que esta envejece. Por lo tanto, para definir el SOH, suele utilizarse como referencia la capacidad nominal de fábrica, es decir, la capacidad nominal de una batería que no ha sido utilizada, a excepción de cualquier carga/descarga a la que se someta durante el proceso de fabricación y/o prueba de calidad.

En línea con lo anterior, existen dos definiciones tradicionales con las cuales se puede cuantificar el SOH, una basada en la capacidad (Ecuación (1.34)) y la otra basada en la impedancia (Ecuación (1.35)) [25].

$$SOH_E (\%) = \frac{C_v}{C_n} \cdot 100 \quad (1.34)$$

$$SOH_P (\%) = \frac{(R_f - R_v)}{(R_f - R_n)} \cdot 100 \quad (1.35)$$

En donde  $C_n$  representa la capacidad nominal medida a un cierto C-rate cuando la batería es nueva,  $C_v$  es la capacidad de la pila envejecida medida a un mismo C-rate,  $R_f$  es la resistencia interna de la batería al final de su vida útil,  $R_n$  es la resistencia interna de la batería nueva y  $R_v$  es la resistencia interna medida o estimada en un momento de tiempo específico.

La capacidad de una batería representa la máxima cantidad de energía que se puede almacenar en ese instante en el dispositivo. Por otro lado, la capacidad nominal es usualmente informada por el fabricante y representa la máxima capacidad que el dispositivo alcanzará bajo las condiciones con las que se determinó dicha capacidad. Es importante destacar que la degradación de una batería no siempre se acompaña de un aumento de la resistencia interna o una disminución de la capacidad, especialmente durante los primeros ciclos de vida de una batería secundaria. En este contexto, también puede ocurrir un efecto dentro de la batería que implique la pérdida de material activo sin afectar la capacidad. Por ejemplo, puede ocurrir que dada una pérdida de material activo en el electrodo negativo no se logre observar una pérdida de capacidad. Esto puede deberse a la existencia de un exceso de capacidad de dicho electrodo en comparación con la capacidad del electrodo positivo [25].

Considerando el  $SOH_E$ , la capacidad de una batería se calcula integrando en el tiempo la intensidad de corriente que circula por el dispositivo:

$$C_{(SOC_{t_2}-SOC_{t_1})}(Ah) = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\eta \cdot i(A)}{3600(s/h)} dt \quad (1.36)$$

En donde  $\eta$  representa la eficiencia coulombica,  $i$  representa la intensidad de corriente,  $C$  representa la capacidad y  $SOC_t$  representa el estado de carga (*State of Charge, SOC*) (adquiriendo este un valor de 0 % en el caso que la batería se encuentra completamente descargada y 100 % en el caso que la que la batería se encuentra completamente cargada).

Además, también se puede definir la capacidad específica de una batería de la siguiente manera:

$$C_{(SOC_{t_2}-SOC_{t_1})}(Ah/kg) = \frac{1}{M(kg)} \int_{t_1}^{t_2} \frac{\eta \cdot i(A)}{3600(s/h)} dt \quad (1.37)$$

En donde  $M(kg)$  representa la masa de la batería.

Finalmente, resulta importante destacar que existe una fuerte conexión entre el SOH de una batería y lo que se define como el tiempo restante de vida útil. Los parámetros de envejecimiento que afectan a la batería pueden utilizarse para definir ambos términos, lo que significa que pueden estimarse mediante los mismos métodos. Este tiempo restante de vida útil indica el número de ciclos de carga y descarga restantes para que la batería alcance el punto en el que ya no pueda cumplir con los requisitos exigidos. El mismo se calcula como la diferencia entre el número de ciclos máximos posibles con el número de ciclos de operación [26, 27].

### 1.3. Baterías primarias

Como se mencionó previamente, las baterías primarias operan únicamente como celdas galvánicas, lo que implica que estas pierden su carga de manera irreversible durante el proceso de descarga. No obstante, estas ofrecen una mayor densidad energética y una vida útil de almacenamiento más prolongada en comparación con las baterías secundarias. Esto las hace ideales para aplicaciones que requieren una fuente de energía con una baja frecuencia de uso, para dispositivos con pequeños consumos de energía o ambas condiciones. Por lo tanto, las baterías primarias son adecuadas para dispositivos portátiles que necesitan una fuente de energía duradera y compacta, como linternas, audífonos, relojes, juguetes y dispositivos médicos. Otra ventaja es su simplicidad en comparación con las baterías secundarias, ya que no requieren un circuito de carga, lo que reduce la necesidad de mantenimiento. Por otra parte, un problema asociado con las baterías primarias es su disposición, ya que, al no poder recargarse generan más residuos para una misma aplicación a lo largo del tiempo en comparación con las baterías secundarias. Asimismo, aunque el volumen de residuos generado por una sola batería primaria es menor que el de una batería secundaria debido a su mayor simplicidad, el volumen total es mayor. Las baterías primarias se pueden clasificar según su energía específica, densidad energética (definida como la cantidad de energía que una batería puede almacenar por unidad de volumen), OCV o voltaje a bajas velocidades de descarga. Estas clasificaciones permiten seleccionar diferentes tipos de baterías para aplicaciones específicas. Por ejemplo, aplicaciones con restricciones de peso máximo buscarán aquellas baterías con la mayor energía específica, mientras que las aplicaciones donde el volumen sea más relevante preferirán baterías con mayor densidad energética para su elección. Asimismo, algunas aplicaciones son sensibles al voltaje de la batería, lo que requiere una elección cuidadosa para evitar daños en dispositivos como sensores de temperatura,

que podrían perder precisión si se someten a un voltaje superior al de su diseño. El progreso en el aumento de la densidad energética de las baterías primarias se ha estancado debido a la madurez alcanzada por los sistemas existentes y al enfoque actual en el desarrollo de baterías secundarias. Aunque el desarrollo de nuevos sistemas de baterías primarias se ve limitado por la falta de materiales y químicas de baterías aún no exploradas, todavía se investigan aspectos relacionados con la seguridad, vida útil durante su almacenamiento y potencia suministrada. Entre las combinaciones de electrodos negativos y positivos posibles, solo unas pocas han alcanzado viabilidad comercial. El zinc es el electrodo negativo más ampliamente utilizado a nivel mundial debido a su buen comportamiento electroquímico, alta compatibilidad con electrolitos acuosos, vida útil aceptable en almacenamiento, bajo costo y disponibilidad. Por otra parte, el aluminio también resulta atractivo debido a su elevado potencial electroquímico y disponibilidad, aunque su pasivación y rendimiento electroquímico limitado han obstaculizado su desarrollo. En el caso del magnesio, este es un material interesante para baterías primarias debido a sus buenas propiedades eléctricas y bajo costo. Finalmente, el litio es un metal prometedor para construir estas baterías, ya que este metal posee el menor potencial estándar de reducción, lo cual permite la construcción de baterías con altos potenciales de operación utilizando este material como electrodo negativo. Además, el litio es el metal más ligero de la tabla periódica, lo que posibilita la construcción de celdas con una elevada energía y densidad específica (ver Figura 1.11). [18, 28]

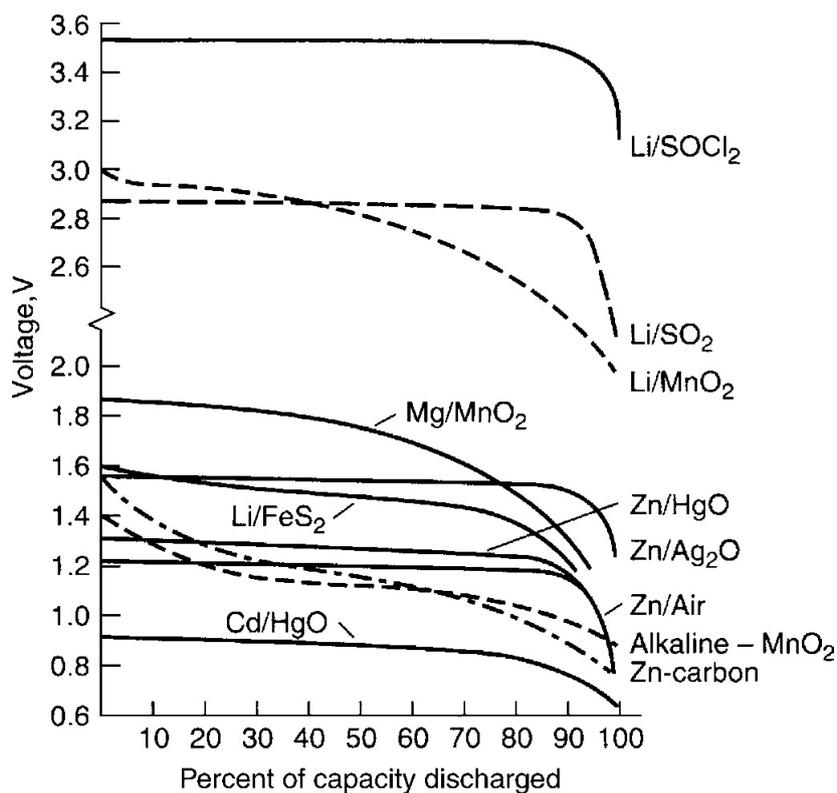


Figura 1.11: Perfiles de descarga de baterías primarias. [18]

Finalmente, se debe destacar que, aunque el desarrollo de baterías primarias esté en declive, el mercado de estas baterías continúa creciendo en la actualidad. Se estima que el mismo alcanzó los 16.4 mil millones de USD en 2022 y se espera que alcance los 23.8 mil millones de USD para el año 2028 [29]. Este aumento en el mercado de baterías primarias está impulsado por la creciente demanda de dispositivos médicos, sensores y otros equipos que utilizan este tipo de baterías gracias a la flexibilidad operativa que estas baterías poseen [29].

### 1.3.1. Baterías de zinc-dióxido de manganeso

Las baterías de zinc-dióxido de manganeso son ampliamente utilizadas como baterías primarias en una variedad de aplicaciones portátiles debido a su bajo costo. Este tipo de baterías se clasifica en tres variedades principales, todas ellas con un electrodo negativo de zinc y un electrodo positivo de dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ). Las diferencias entre estas variedades radican en el electrolito utilizado. La primera variedad son las baterías de zinc-carbón, también conocidas como baterías de Leclanché, que emplean un electrolito compuesto por cloruro de amonio y cloruro de zinc ( $NH_4Cl/ZnCl_2$ ). La segunda variedad son las baterías de zinc-cloruro, que utilizan un electrolito de cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ). Por último, las baterías alcalinas de zinc-dióxido de manganeso (ver Figura 1.12) emplean un electrolito de hidróxido de potasio (KOH). De las tres variantes presentadas, las baterías alcalinas destacan por su mayor capacidad, menor resistencia, mayor voltaje, mejor rendimiento a velocidades de descarga elevadas, vida útil superior, buen rendimiento a bajas temperaturas, mayor resistencia a fugas y materiales de fabricación más respetuosos con el medio ambiente. Sin embargo, una desventaja de estos dispositivos es la posibilidad de fugas del electrolito, el cual es altamente corrosivo, y también son más costosas en comparación con otras alternativas. Estas baterías están disponibles en una amplia variedad de formas y tamaños. Su electrodo positivo está compuesto por una mezcla de polvo de dióxido de manganeso con carbono y negro de acetileno conglomerados con cemento Portland u otro aglutinante. Por otra parte, el electrodo negativo consiste en polvo de zinc en una matriz de tipo gel, mientras que el electrolito consiste en una solución concentrada (35 % a 52 % [18]) de hidróxido de potasio en un gel polimérico. [17, 18, 30]

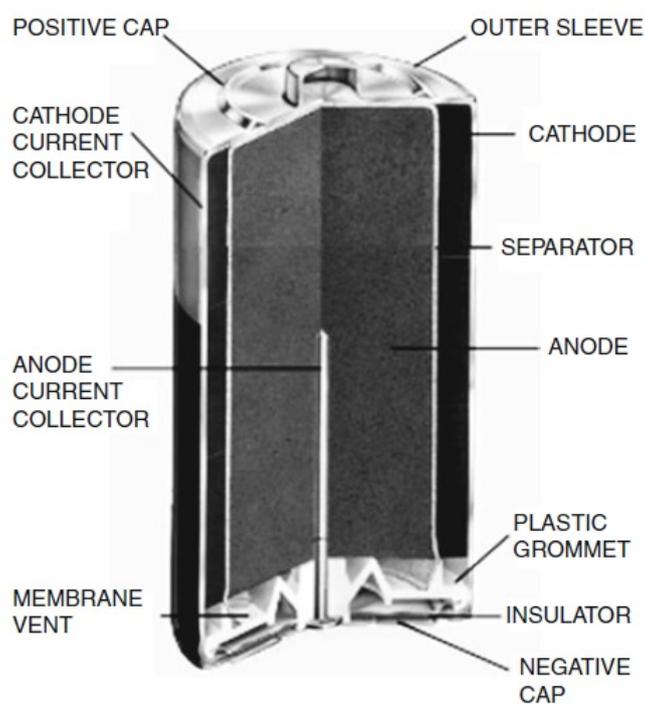
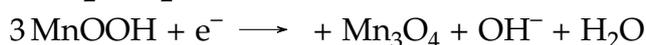


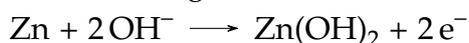
Figura 1.12: Diagrama de una celda alcalina de  $Zn/MnO_2$ . [17]

Las reacciones de media celda que ocurren en una batería alcalina de zinc-dióxido de manganeso son las siguientes:

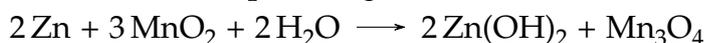
Electrodo positivo:



Electrodo negativo:



Reacción electroquímica global:



(1.38)

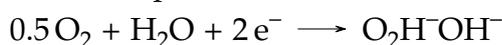
En el caso de las baterías alcalinas, se utilizan comúnmente geometrías cilíndricas, lo que permite alcanzar potenciales nominales de 1.5 V. Finalmente, se destaca que el perfil de voltaje durante la descarga de estas baterías no muestra una meseta de voltaje de operación (ver Figura 1.11).

### 1.3.2. Baterías de zinc/aire

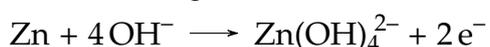
Las baterías de zinc/aire constan de un electrodo positivo poroso expuesto al aire, un electrodo negativo compuesto por polvo metálico de zinc y un electrolito de hidróxido de potasio contenido en un gel polimérico absorbente. Estas baterías se destacan por una característica principal: su electrodo positivo posee una superficie externa delgada que está expuesta al aire, siendo el oxígeno el reactivo principal en este electrodo. Gracias a esta configuración, las baterías de zinc/aire pueden prescindir de uno de los compartimentos destinados a almacenar reactivos, lo que resulta en una notable eficiencia volumétrica. El aire, siendo una fuente inagotable de oxígeno ( $\text{O}_2$ ), actúa como reactivo, lo cual permite una mayor capacidad de almacenamiento de material en el electrodo negativo y, en consecuencia, una mayor capacidad general de la batería que le otorga a esta batería una vida útil prolongada. Una de las aplicaciones más importantes de estas baterías es como fuente de energía para audífonos, en donde se requiere una fuente de energía ligera con la mayor densidad energética posible. [17, 18, 30]

Las reacciones de media celda que ocurren en esta batería son las siguientes:

Electrodo positivo:



Electrodo negativo:



Reacción electroquímica global:



(1.39)

Este tipo de baterías poseen una prolongada vida útil en condiciones de almacenamiento si son selladas adecuadamente. Sin embargo, las mismas presentan limitaciones en términos de potencia ofrecida y también corren el riesgo de secarse. Una característica importante de estas baterías es la presencia de una delgada capa polimérica en la superficie externa del electrodo positivo poroso, la cual inhibe el transporte de dióxido de carbono y agua hacia la

celda. Además, para evitar la autodescarga de la batería, una barrera gaseosa es empleada para impedir el contacto directo del oxígeno con el electrodo negativo. Finalmente, se puede comentar que cuando estas baterías emplean un electrocatalizador de carbono de área superficial elevada en el electrodo positivo, se produce predominantemente peróxido de hidrógeno, como indica la Ecuación (1.40). En dicha reacción, la eficiencia coulombica es la mitad para la reducción del oxígeno respecto a la primera. Por ese motivo, existen algunos casos en donde se han empleado pequeñas cargas de platino soportado en este tipo de electrocatalizadores para mejorar la eficiencia de las baterías. [17, 18, 30]



### 1.3.3. Baterías de litio

El litio es un elemento altamente atractivo para su uso como electrodo negativo debido a que es el elemento más electropositivo de la tabla periódica, con un potencial de  $-3.01\text{ V}$  vs. SHE. Esto lo convierte en el material ideal en términos de voltaje de celda alcanzable para la construcción de electrodos negativos (ver Figura 1.4). Además, el litio es el metal más liviano en la tabla periódica, con una densidad de  $0.535\text{ g/cm}^3$  a temperatura ambiente. Esta característica le proporciona una capacidad teórica de  $3860\text{ mAh/g}$ . Por lo tanto, es posible construir baterías con alta densidad energética y energía específica utilizando litio como material activo. Las baterías primarias de litio también se distinguen por su amplio rango de temperatura de operación, generalmente entre  $70\text{ }^\circ\text{C}$  y  $40\text{ }^\circ\text{C}$  [17]. Este rango se considera amplio en comparación con otras tecnologías disponibles. Además, algunas tecnologías de baterías primarias de litio presentan una curva de descarga plana (ver Figura 1.11). Esto último es ventajoso desde el punto de vista operativo, ya que garantiza una entrega de potencia más uniforme a lo largo de la vida útil de la batería. Otra ventaja de estas baterías es su capacidad para ser almacenadas durante largos períodos de tiempo, generalmente entre 10 a 20 años [17]. Esto se debe a que el litio experimenta un proceso de pasivación causado por el electrodo positivo, lo cual permite su almacenamiento prolongado. Una desventaja significativa del litio es su dificultad para desarrollar baterías con este metal en un medio acuoso debido a su rápida reacción con el agua, lo cual resulta en la producción de hidrógeno (Ecuación (1.41)). Por lo tanto, resulta fundamental evitar la introducción de impurezas de agua durante el ensamblaje de las baterías y utilizar electrolitos orgánicos compatibles químicamente con el litio, como las sales de ácido perclórico y litio. Estos electrolitos deben ser disueltos en solventes apróticos, como el carbonato de etileno, para prevenir reacciones no deseadas con el metal. Aunque las baterías de litio-ion tienen una alta densidad energética y voltaje, lo cual las hace atractivas para aplicaciones en relojes, motores de juguetes, luces intermitentes o radios, su uso se ve limitado debido a los altos costos en comparación con otras alternativas. [17, 18, 30]

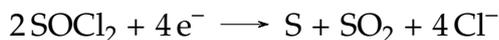


El material del electrodo positivo de estas baterías puede encontrarse en estado sólido o líquido. Algunos ejemplos de materiales en estado sólido son el monofluoruro de carbono, el dióxido de manganeso, el óxido de cobre, el sulfuro de hierro y el cromato de plata. En estado líquido, el más común es el dióxido de sulfuro con cloruro de tionilo. Un tercer tipo de batería utiliza un electrolito sólido, como el yoduro de litio, y aditivos orgánicos, como el polivinilpiridina, en donde el electrolito se mezcla con el reactivo del electrodo positivo para

formar un complejo de transferencia de carga. En cuanto al electrodo negativo, este consta de una lámina de litio metálico presionada sobre una lámina de níquel o cobre, que actúa como colector de corriente. En cuanto a los diseños de las celdas, las más comunes son las cilíndricas. [17, 18, 30]

Existen diferentes variantes de baterías primarias de litio, entre las cuales se encuentra la batería de litio/cloruro de tionilo, la cual presenta las siguientes reacciones de media celda:

Electrodo positivo:

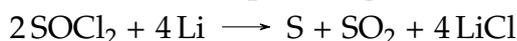


Electrodo negativo:



(1.42)

Reacción electroquímica global:



Este tipo de baterías en particular emplean un electrodo positivo de carbono poroso con un colector de corriente de níquel o acero inoxidable, un electrodo negativo de litio y un separador altamente poroso. Asimismo, un electrolito de  $\text{LiAlCl}_4$  suele ser empleado para lograr la disolución del  $\text{SOCl}_2$ . Sin embargo, durante la descarga de la batería, se produce la precipitación de  $\text{LiCl}$  en los poros del colector de corriente del electrodo positivo. Además, a pesar de su solubilidad inicial en el electrolito, el S y el  $\text{SO}_2$  pueden precipitar eventualmente en el electrodo positivo, disminuyendo el desempeño de la batería. [17, 18, 30]

## 1.4. Baterías secundarias

En contraste con las baterías primarias, las baterías secundarias ofrecen la ventaja de ser recargables, esto se debe a que las reacciones electroquímicas que ocurren dentro de estas son reversibles. De esta manera, estas reacciones permiten que la energía almacenada en la batería sea liberada y luego restaurada a través del suministro de corriente eléctrica. Esta característica permite que las baterías secundarias tengan dos principales usos generales. El primero de ellos es el almacenamiento de energía cuando esta es abundante y disponible, para su posterior entrega cuando la fuente de carga ya no se encuentra disponible o no alcanza a cubrir la demanda. Dicho primer uso es especialmente útil en el caso del almacenamiento de energía de fuentes intermitentes, como la energía solar o eólica. El segundo uso general es similar al de las baterías primarias, es decir, como fuente de energía portátil compacta y duradera. Sin embargo, la posibilidad de recargar la batería luego de su descarga permite el ahorro de dinero y resulta más conveniente desde un punto de vista logístico. En ese sentido, resulta más sencillo recargar una batería que conseguir otra y reemplazarla, lo cual a su vez reduce la generación de residuos. Por estas razones, las baterías secundarias son más convenientes y económicas para aplicaciones que requieren un suministro de energía constante y frecuente, como teléfonos móviles, computadoras portátiles y vehículos eléctricos. Una desventaja de las baterías secundarias es que estas tienen en general una menor densidad energética en comparación con las baterías primarias, lo que implica que estas requieren de un mayor espacio para almacenar la misma cantidad de energía. Sin embargo, gracias a su capacidad de recarga, las baterías secundarias ofrecen una vida útil prolongada y un rendimiento más consistente a lo largo del tiempo. Por lo tanto, además de presentar las características habitualmente deseadas en una batería primaria, como una adecuada

densidad de energía, baja resistencia y buenos rendimientos en un amplio rango de temperaturas, es fundamental para una batería secundaria que los procesos de carga y descarga sean lo más reversibles posible. De esta manera, la batería trabajaría de manera eficiente con menos pérdidas energéticas y provocando la menor cantidad de cambios físicos que puedan limitar la vida útil de la misma debido al deterioro de sus componentes. Desafortunadamente, todos estos requisitos limitan el número de materiales que se pueden emplear con éxito en una batería secundaria. [17, 18, 30]

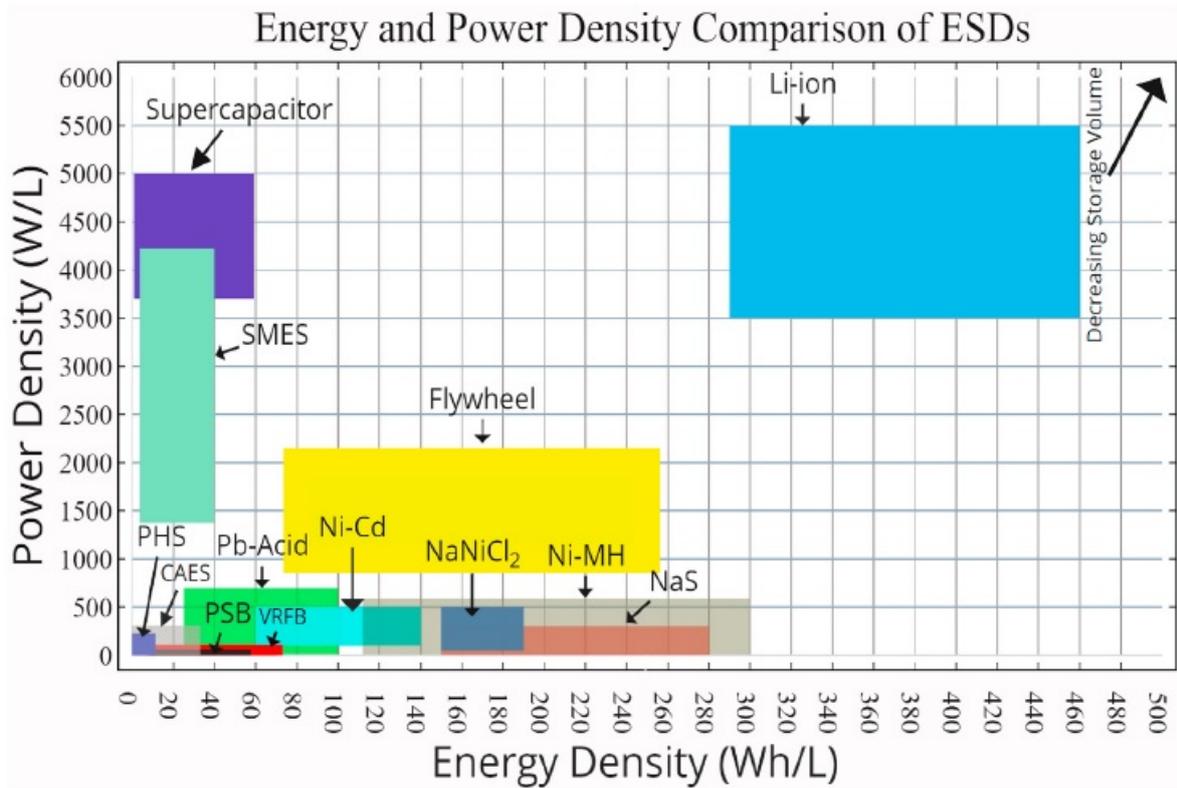


Figura 1.13: Densidad energética y de potencia de diferentes sistemas de almacenamiento de energía. [31]

En las últimas décadas, el campo de las baterías secundarias ha experimentado avances significativos debido al aumento en la demanda de dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos. Entre las baterías recargables más comunes se encuentran las de litio-ion (Li-ion), que se destacan por su alta densidad energética (ver Figura 1.13), baja autodescarga (ver Figura 1.14), eficiencia (ver Figura 1.15), alta energía específica (ver Figura 1.16) y ausencia de efecto memoria en relación con otras baterías secundarias. Gracias a estas propiedades, estas baterías han demostrado ser una solución eficiente y confiable para una amplia gama de aplicaciones, desde pequeños dispositivos electrónicos hasta grandes sistemas de almacenamiento de energía.

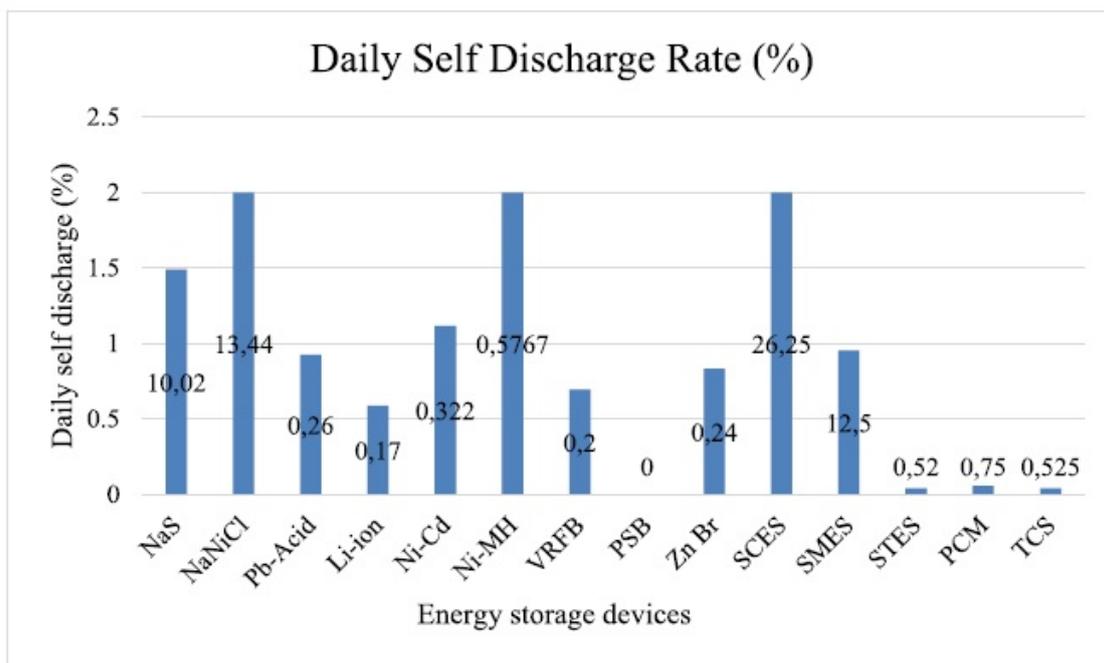


Figura 1.14: Autodescarga diaria de diferentes sistemas de almacenamiento de energía. [31]

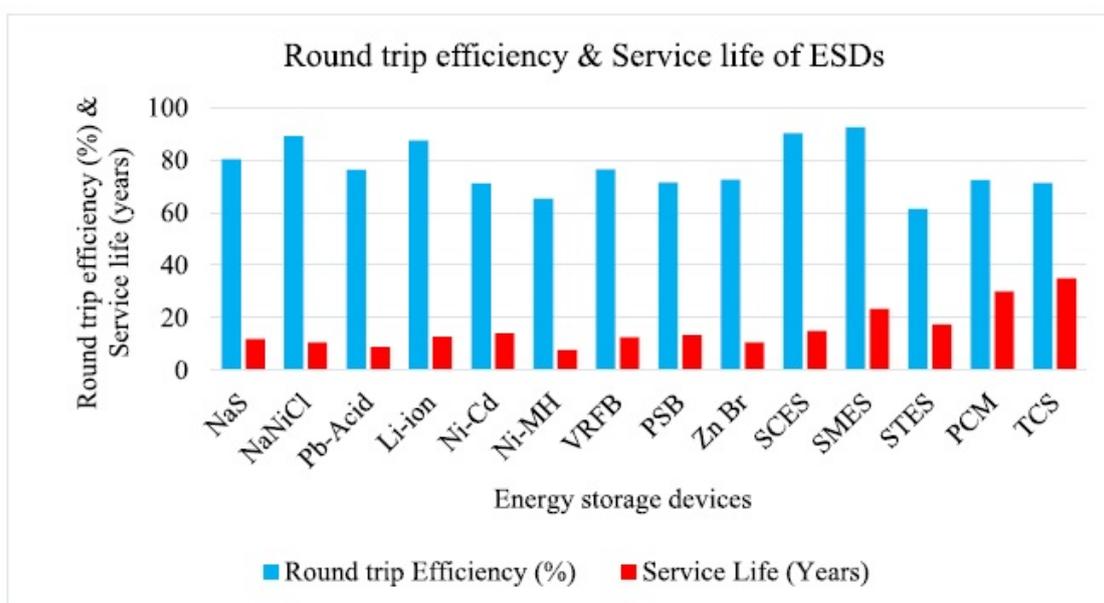


Figura 1.15: Eficiencia y vida útil de diferentes sistemas de almacenamiento de energía. [31]

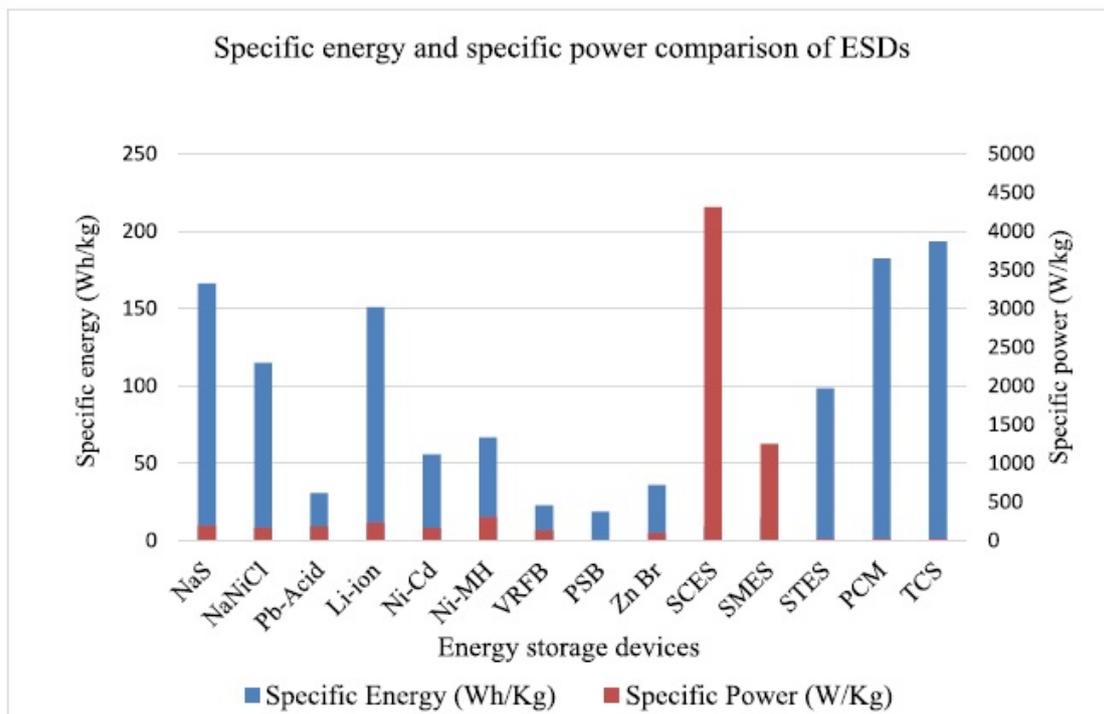


Figura 1.16: Energía y potencia específica de diferentes sistemas de almacenamiento de energía. [31]

Además de las baterías Li-ion, existen otras tecnologías de baterías secundarias, como las baterías de níquel-metal hidruro (Ni-MH) y las baterías de plomo-ácido. Las baterías Ni-MH son una alternativa popular en aplicaciones que requieren una mayor capacidad de almacenamiento de energía, como es el caso de ciertas herramientas eléctricas y vehículos híbridos. Por su parte, las baterías de plomo-ácido son ampliamente utilizadas en aplicaciones automotrices y sistemas de respaldo de energía debido a su costo relativamente bajo y su capacidad para suministrar altas corrientes de arranque. En el desarrollo de baterías secundarias, se busca constantemente mejorar su rendimiento, vida útil, seguridad y sostenibilidad. Se investigan nuevas tecnologías y materiales para aumentar la densidad energética, reducir los tiempos de carga, prolongar la vida útil y garantizar una mayor seguridad en su uso. Además, la sostenibilidad se ha convertido en un aspecto clave, promoviendo la utilización de materiales más abundantes y menos tóxicos, así como la implementación de procesos de reciclaje eficientes. En el contexto de la transición hacia la movilidad eléctrica, las baterías secundarias desempeñan un papel crucial al proporcionar la energía necesaria para impulsar los vehículos eléctricos. A medida que se desarrollan tecnologías más avanzadas, como las baterías de estado sólido y las baterías de metal-aire, es esperable que la autonomía y la eficiencia de los vehículos eléctricos mejoren aún más, lo que a su vez implicará un aumento de la demanda de baterías secundarias. Asimismo, las baterías secundarias están ganando importancia en el campo del almacenamiento de energía a gran escala. Con el aumento en la generación de energía renovable, como la solar y la eólica, serán necesarias soluciones efectivas para almacenar y distribuir esta energía de manera eficiente. Entonces, las baterías secundarias, especialmente las de tecnología Li-ion, representan un posible candidato para proyectos de almacenamiento de energía a gran escala con los que estabilizar la red eléctrica, facilitar la integración de fuentes renovables intermitentes y proporcionar energía de respaldo en caso de fallas en el suministro. [17, 18, 30]

En la actualidad, el mercado de baterías secundarias experimenta un crecimiento significativo. En 2021, alcanzó un valor de 95.47 mil millones de USD y se espera que llegue a 174.36

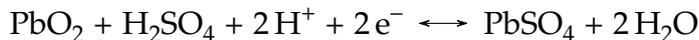
mil millones de USD para 2027 [32]. Este aumento en el mercado de baterías secundarias está impulsado por la creciente demanda de dispositivos que utilizan este tipo de baterías, como vehículos híbridos o eléctricos, laptops y celulares. Asimismo, esto se asocia en parte a los esfuerzos individuales y gubernamentales por descarbonizar la economía, el incremento de las necesidades de almacenamiento de energía proveniente de fuentes renovables, la rápida urbanización y los apagones que experimentan ciertos países [32].

### 1.4.1. Baterías de plomo-ácido

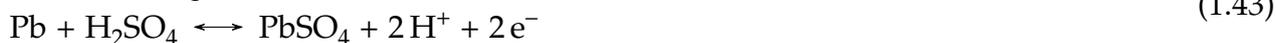
Las baterías de plomo-ácido representan una de las tecnologías comerciales más antiguas, siendo estas desarrolladas por primera vez por Planté en 1859. Actualmente, su principal aplicación se encuentra en el arranque de motores de vehículos de combustión interna. Además, estas baterías son ampliamente utilizadas en sistemas de almacenamiento de emergencia por hospitales, compañías eléctricas y telefónicas. Por otra parte, resulta importante destacar que, a pesar de que el plomo es un elemento tóxico cuyo uso preferentemente debería evitarse, estas baterías presentan la ventaja de que casi la totalidad del mismo puede reciclarse fácilmente debido a su bajo punto de fusión (327.5 °C), lo cual contribuye en gran medida a reducir el impacto ambiental y social negativo asociado con el uso de este metal. Adicionalmente, otro aspecto positivo de este tipo de baterías es que emplean materiales de bajo costo como el plomo, resinas, agua, vidrio y ácido sulfúrico. [17, 18, 30]

Las reacciones de media celda que ocurren en estas baterías son las siguientes:

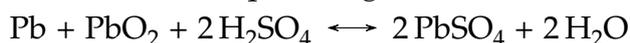
Electrodo positivo:



Electrodo negativo:



Reacción electroquímica global:



A partir de las reacciones anteriores, se puede observar que durante la descarga de la batería de plomo-ácido, se forma principalmente sulfato de plomo en ambos electrodos. Asimismo, el ácido sulfúrico desempeña un papel fundamental como electrolito y reactivo en este proceso. Además, durante la descarga también se genera agua, lo que implica una disolución del electrolito. Por otro lado, durante la carga de la batería, las reacciones se invierten y se forman plomo, óxido de plomo y ácido sulfúrico en los electrodos correspondientes. Entonces, durante la carga ocurre un aumento en la concentración del electrolito, cambios que pueden ser utilizados como una medida del SOC de la batería.

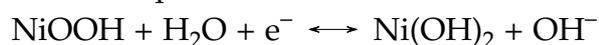
Una de las desventajas de las baterías de plomo-ácido es que durante la carga es posible que ocurra la liberación de oxígeno e hidrógeno, siendo la liberación de hidrógeno un producto de una reacción de autodescarga de la batería. Afortunadamente, la velocidad de generación de estos gases es baja. No obstante, resulta fundamental incluir válvulas de venteo en el diseño de estos dispositivos. Finalmente, se debe comentar que estas baterías presentan una densidad energética relativamente baja en comparación con las baterías de litio-ion (ver Figura 1.13), lo cual limita su aplicación en dispositivos como laptops, celulares y vehículos eléctricos, dado que su implementación impactaría significativamente en el peso y volumen de estos equipos. [17, 18, 30]

## 1.4.2. Baterías de níquel-cadmio

La batería de níquel-cadmio se inventó en 1899 con el objetivo de ser una fuente de energía duradera y confiable bajo diferentes condiciones de operación consideradas como severas, como la sobrecarga y la sobredescarga. Estas condiciones no eran toleradas por la batería de plomo-ácido que ya existía en ese momento. Además, estas baterías presentaban una densidad energética, energía específica y vida útil superiores a las de las baterías de plomo-ácido (ver Figura 1.13, Figura 1.16 y Figura 1.15). Este tipo de baterías utilizan un electrodo positivo de hidróxido de óxido de níquel, un electrodo negativo de cadmio y un electrolito de hidróxido de potasio. [17, 18, 30]

Las reacciones de media celda que ocurren en esta batería son las siguientes:

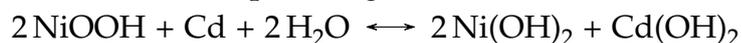
Electrodo positivo:



Electrodo negativo:



Reacción electroquímica global:



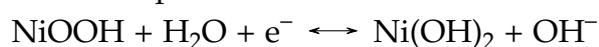
A pesar de las numerosas ventajas de las baterías de níquel-cadmio en comparación con las de plomo-ácido, estas también presentan algunas limitaciones y desventajas. Uno de los principales inconvenientes es el denominado efecto memoria, un fenómeno que afecta a algunas baterías recargables, donde su capacidad se reduce si no se descargan por completo antes de volver a cargarlas. Como resultado, la capacidad real de la batería disminuye gradualmente y se dice que esta recuerda la capacidad utilizada en ciclos de carga anteriores. Este fenómeno se atribuye a la formación de depósitos y acumulaciones de partículas de cadmio cuando se carga parcialmente la batería. Estas partículas pueden tener una estructura amorfa o microcristalina en lugar de una estructura cristalina bien definida, y las mismas se adhieren a los electrodos y otros componentes internos de la batería. Esto, reduce la superficie activa de los electrodos, limitando así la velocidad de las reacciones electroquímicas que pueden tener lugar durante la carga y descarga, lo que a su vez resulta en una disminución de la capacidad real de la batería. Además, estas partículas pueden causar cortocircuitos internos en la batería, lo que disminuye aún más su rendimiento. Para evitar o mitigar el efecto memoria en las baterías de níquel-cadmio, se utilizan ciclos de descarga especiales conocidos como ciclos de formación. Estos ciclos implican descargar completamente la batería antes de volver a cargarla por completo, lo que rompe las partículas y restaura parcialmente su capacidad. Sin embargo, es importante tener en cuenta que incluso con ciclos de formación, el efecto memoria no se puede eliminar por completo y, con el tiempo, la capacidad real de la batería seguirá disminuyendo gradualmente debido a la formación continua de estas partículas durante las recargas parciales. Otra desventaja de estas baterías es que contienen cadmio, un metal tóxico y más peligroso que el plomo, lo que plantea preocupaciones ambientales y de salud. Por lo tanto, la disposición adecuada de estas baterías es crucial para evitar la contaminación del suelo y el agua. Debido a esto, se han implementado regulaciones estrictas en muchos lugares del mundo para su gestión y reciclaje adecuados. Sin embargo, dado que estas baterías tienen una energía específica relativamente baja en comparación con tecnologías más modernas, como las baterías de litio-ion (ver Figura 1.16), existe una tendencia a reemplazarlas. [17, 18, 30]

### 1.4.3. Baterías de níquel-metal-hidruro

El empleo de este tipo de baterías en diversas aplicaciones, como baterías para celulares, vehículos híbridos y eléctricos, se debe a que estas baterías poseen una elevada durabilidad y alta densidad energética. En ese sentido, aunque su densidad energética actualmente es inferior a la de las baterías de litio-ion (ver Figura 1.13), estas siguen presentando una vida útil superior en comparación con estas últimas (ver Figura 1.15), así como una destacada potencia específica (ver Figura 1.16), lo cual las mantiene como una opción atractiva. Las baterías de níquel-metal hidruro funcionan de manera similar a las celdas convencionales de níquel-cadmio, pero presentan ventajas significativas: una mayor densidad energética (ver Figura 1.13) y energía específica (ver Figura 1.16). Además, el proceso de carga difiere entre las dos: mientras que en la batería de níquel-cadmio el proceso es endotérmico, en la de hidruro metálico es exotérmico. Las baterías secundarias de níquel-metal-hidruro utilizan un electrodo negativo compuesto de un hidruro metálico para almacenar hidrógeno. Su electrodo positivo está formado por hidróxido de óxido de níquel, y el electrolito consiste en una solución alcalina. El hidruro metálico de estas baterías se compone de una aleación, que puede ser del tipo AB<sub>5</sub> (como CaNi<sub>5</sub> o LaNi<sub>5</sub>) o una mezcla de aleaciones del tipo A<sub>2</sub>B (como Mg<sub>2</sub>Ni o Mg<sub>2</sub>Cu). Durante la descarga, el hidruro metálico libera hidrógeno para transformarlo electroquímicamente en su superficie, mientras que lo absorbe durante la carga. [17, 18, 30]

Las reacciones de media celda que ocurren en esta batería son las siguientes:

Electrodo positivo:



Electrodo negativo:



Reacción electroquímica global:



Otra característica destacada de estas baterías es su capacidad para liberar oxígeno en el electrodo positivo en el caso de ocurrir una sobrecarga, dicho proceso es representado por la siguiente ecuación:



Cuando se produce la liberación de oxígeno en el electrodo positivo, si el electrodo negativo contiene una carga elevada de hidrógeno en forma de hidruro, el oxígeno generado puede ser absorbido por este y reaccionar de acuerdo con la Ecuación (1.47), estableciéndose así un equilibrio conjunto con la Ecuación (1.48).



Una de las desventajas de las baterías de níquel-metal-hidruro en comparación con las de níquel-cadmio es su menor vida útil y eficiencia (ver Figura 1.15). La diferencia de efi-

ciencia se debe principalmente a la autodescarga, la cual es más pronunciada en el caso de las baterías de níquel-metal-hidruro (ver Figura 1.14). No obstante, la autodescarga suele no representar un problema significativo en aplicaciones como celulares o laptops, dado que dichos dispositivos suelen cargarse con frecuencia. Por otro lado, las baterías de níquel-metal-hidruro presentan la importante ventaja de no utilizar cadmio, que como ya se ha visto es altamente contaminante.

#### 1.4.4. Baterías de litio-ion

Las baterías de litio-ion son ampliamente utilizadas en aplicaciones de electrónica y transporte, como teléfonos celulares, computadoras portátiles y vehículos eléctricos. Estas baterías son muy atractivas para estas aplicaciones debido a que poseen una alta densidad energética, baja autodescarga, bajo mantenimiento (a diferencia de baterías como las de níquel-cadmio, no requieren descargas periódicas debido a la ausencia de un efecto memoria), amplio rango de potencial de operación (aproximadamente entre 2.5 V y 4.2 V), potencial de descarga relativamente constante y capacidad para soportar altas frecuencias de carga/descarga. Como ya se ha comentado, el litio es el elemento más electropositivo, presentando un potencial de reducción de  $-3.01 \text{ V vs. SHE}$ , además de ser el metal más liviano presentando una densidad de  $0.535 \text{ g/cm}^3$  a temperatura ambiente, lo cual lo convierte en un material altamente atractivo para la construcción de baterías, siendo la capacidad teórica de este tipo de baterías igual a  $3860 \text{ mAh/g}$  [33].

Dentro de las principales características que distinguen a este tipo de baterías es que las mismas operan con un sistema en el cual los iones de litio son transportados desde el electrodo negativo hacia el positivo durante el proceso de carga y lo contrario durante el proceso de descarga, como se muestra en la Figura 1.17.

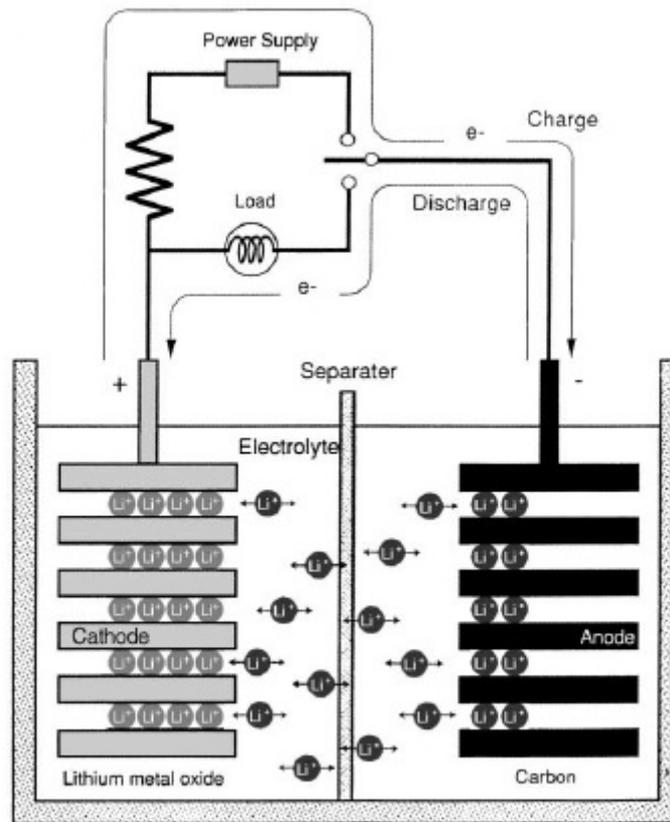


Figura 1.17: Esquema genérico de carga y descarga de una batería de litio-ion. [34]

Debido a que en este trabajo se estudiarán baterías de litio-ion, se procederá a describir en mayor detalle los componentes principales que conforman a este tipo de baterías.

### Electrodo negativo:

En relación al electrodo negativo de las baterías de litio-ion, existen cuatro categorías distintas basadas en el material utilizado y las reacciones electroquímicas involucradas: electrodos negativos de inserción, conversión, aleación y platinado Figura 1.22 [33, 35].

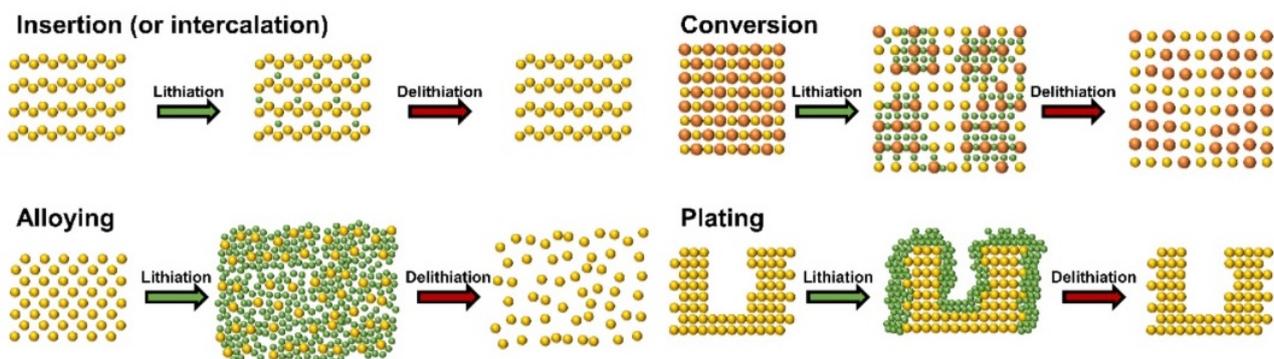


Figura 1.18: Esquema de categorías de sistemas de almacenamiento de litio en electrodos negativos. [33]

El primer grupo incluye a los materiales en los que se produce una inserción (o intercalación) de iones de litio en la estructura cristalina sin ocasionar cambios significativos en la microestructura. Un ejemplo de este tipo de materiales es el carbono grafito o los titanatos de

litio ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ). Si bien su uso es extendido, estos electrodos negativos tienen una desventaja importante en términos de su capacidad teórica, ya que estas tienden a ser más bajas en comparación con materiales de otros grupos. El segundo grupo abarca los materiales de electrodo negativo basados en reacciones de conversión, en donde el litio se almacena mediante la ruptura y formación de enlaces iónicos, y consecuentemente un anión formará dicho tipo de enlace con el ion de litio. Algunos ejemplos de estos materiales son los óxidos metálicos, sulfuros metálicos y seleniuros metálicos. A diferencia de los electrodos de inserción, estos materiales experimentan cambios microestructurales que resultan en la fragmentación del material en pequeños granos compuestos por un complejo de metal y el anión-litio. Esto último les permite a estos materiales alcanzar capacidades más altas en comparación con los electrodos de inserción. Sin embargo, debido a las grandes distorsiones en la red cristalina y la histéresis que presentan estos materiales, su uso comercial se ve limitado. [33, 35]

El tercer grupo comprende a los materiales de aleación, los cuales, como su nombre indica, los iones de litio forman una aleación con una fase metálica. Durante su formación, se rompen enlaces de la fase metálica y se producen cambios significativos de volumen en el metal. Como consecuencia, se produce la pulverización, la pérdida de contacto eléctrico y el crecimiento descontrolado de una interfaz sólido-electrolito (*Solid-Electrolyte Interface*, SEI). La SEI es una delgada capa que se forma en la superficie del electrodo durante la primera carga de una batería a causa de la descomposición de solventes, sales, iones de litio e impurezas presentes principalmente en el electrolito. Esta capa puede tener un impacto significativo en la estabilidad y la vida útil de la batería. Si bien la formación de una SEI estable es esencial para prevenir la degradación del electrodo y garantizar una vida útil prolongada de la batería (lo cual será abordado en capítulos posteriores), debido al crecimiento descontrolado de la misma, los materiales de aleación resultan aún inadecuados para su uso en baterías comerciales. En este contexto, una SEI ideal deberá: presentar una alta resistencia eléctrica, poseer una elevada permeabilidad y selectividad ante los iones de litio, ser estable en un amplio intervalo de potenciales y temperaturas, tener una alta tolerancia a los esfuerzos mecánicos, ser insoluble en el electrolito y tener un espesor en el orden de 1 Å. Una vez formada la SEI esta protege al electrodo de seguir reaccionando con el electrolito (aunque una causante del envejecimiento de las baterías se asocia a un inevitable crecimiento de la SEI durante el ciclado). El cuarto grupo corresponde a los materiales de electrodeposición, los cuales almacenan una gran cantidad de litio mediante la electrodeposición del mismo en su superficie. Aunque estos materiales pueden almacenar una gran cantidad de litio (formando depósitos de litio metálico en lugar de incorporar litio dentro de una red cristalina), estos aún no se pueden utilizar comercialmente debido a problemas que experimentan, como el crecimiento de dendritas y el crecimiento descontrolado de la SEI. [33, 35, 36]

Debido a que estas baterías emplean un mecanismo de transporte de iones de litio, a diferencia de otras baterías, resulta necesario aclarar que para construir una batería de litio-ion estable se deben cumplir ciertos requisitos. Uno de estos requisitos es que el proceso de transporte de litio sea reversible, lo cual actualmente solo es comercialmente viable en los materiales de inserción. Por lo tanto, considerando este tipo de materiales, estos deberán tener una estructura cristalina, contener regiones vacantes capaces de alojar iones y ser tanto conductores eléctricos como conductores iónicos. Entre los electrodos negativos de inserción utilizados comercialmente, el grafito es el más común gracias a su abundancia en la corteza terrestre, buena conductividad electrónica y bajo costo [35, 37]. El grafito posee una capacidad teórica de  $372 \text{ mAh/g}$  (lo cual es relativamente bajo en comparación con la capacidad teórica de los electrodos positivos) y un potencial aproximado de  $0.2 \text{ V vs. Li/Li}^+$ , el cual es muy bajo en relación al de otros electrodos negativos [33]. Una desventaja de los electrodos de grafito es que estos presentan velocidades de reacción limitadas a causa de

la propia naturaleza de la cinética de intercalación, además de que tienen una tendencia a formar dendritas sobre la superficie del propio grafito por culpa del bajo potencial de dicho electrodo [33]. Las partículas de grafito consisten en cristalitas que se componen de capas superpuestas de grafeno, el cual posee una estructura hexagonal bidimensional de átomos de carbono. Durante la carga de una batería de litio-ion con este tipo de electrodo, los iones de litio se intercalan entre las capas de la estructura de carbono, y durante la descarga, los iones de litio difunden hacia fuera de la estructura carbonosa. Un aspecto fundamental de los electrodos de grafito es que los mismos experimentan un total de 4 cambios de fase (lo cual involucra 5 fases, ver Figura 1.19) a temperatura y presión ambiental durante los procesos de intercalación y deintercalación, a medida que se introducen/retiran iones de litio de la red [38, 39]. La razón de estos cambios de fase en etapas se debe a la relación entre la energía requerida para expandir la estructura del grafito entre dos capas subyacentes de grafeno y la repulsión entre los iones de litio. Por tanto, resulta termodinámicamente más favorable la formación de una menor cantidad de capas con una elevada densidad de ocupación por el litio en lugar de que ocurra una intercalación aleatoria del metal en toda la estructura (ver Figura 1.19) [40]. Cuando el grafito es ocupado por la máxima cantidad de litio posible, el mismo tendrá un contenido de 6 átomos de carbono por cada átomo de litio intercalado.

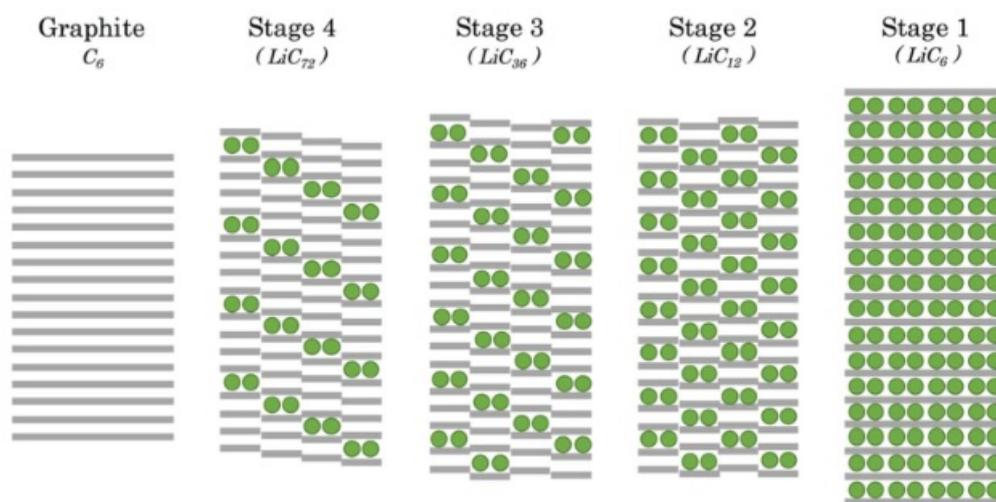


Figura 1.19: Representación clásica de la inserción por etapas de iones de litio dentro del grafito, basado en el modelo de Daumas-Herold. [40]

### Electrodo positivo:

Generalmente, las baterías de litio-ion son nombradas a partir del material del electrodo positivo, ya que existe una amplia variedad de estos disponibles en el mercado y los mismos determinan las principales propiedades de la batería (ver Figuras 1.20 y 1.21). Entre la amplia gama de materiales de electrodos disponibles, los más comunes son los óxidos de litio combinados con otros metales, tales como:

- Óxido de litio y cobalto (LCO).
- Óxido de litio y manganeso (LMO).
- Fosfato de litio y hierro (LFP).
- Óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio (NCA).
- Óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto (NMC).

Code	Stoichiometry	Structure type	SG	Practical specific capacity	Average potential	Specific energy active material combination
				(mAh g <sup>-1</sup> )	(V vs. Li <sup>+</sup> /Li)	(Wh kg <sup>-1</sup> )
LFP	LiFePO <sub>4</sub>	phospho olivine	<i>Pnma</i>	165	3.45	379
LFMP	LiMn <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> PO <sub>4</sub>	phospho olivine	<i>Pnma</i>	155	3.90	412
LCP	LiCoPO <sub>4</sub>	phospho olivine	<i>Pnma</i>	150	4.75	492
LCO	LiCoO <sub>2</sub>	layered oxide	R-3m	150	3.90	402
NMC <sub>111</sub>	LiNi <sub>0.33</sub> Mn <sub>0.33</sub> Co <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub>	layered oxide	R-3m	160	3.70	399
NMC <sub>532</sub>	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	layered oxide	R-3m	165	3.70	407
NMC <sub>622</sub>	LiNi <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.2</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	layered oxide	R-3m	170	3.70	416
NCA	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	layered oxide	R-3m	188	3.70	445
NMC <sub>811</sub>	LiNi <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	layered oxide	R-3m	190	3.70	448
LNO	LiNiO <sub>2</sub>	layered oxide	R-3m	240	3.75	526
LRLO	Li[Li <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.6-x</sub> M <sub>x</sub> ]O <sub>2</sub>	layered oxide	C/m	280	3.75	575
LMO	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	spinel	Fd-3m	110	4.10	337
LMNO	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	spinel	<i>P4<sub>3</sub>2</i>	140	4.70	464
L <sub>2</sub> MNO	Li <sub>2</sub> Ni <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	spinel (tetragonal)	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	280	3.70	567

Figura 1.20: Tabla de electrodos positivos: estequiometría, estructura, grupo espacial, capacidad específica, potencial medio de delitiación y energía específica. La energía específica informada considera el empleo de un ánodo de grafito asumiendo una capacidad específica de 360 mAh/g y un potencial medio de 0.1 V vs. Li<sup>+</sup>/Li. [41]



Figura 1.21: Características principales de baterías comerciales de litio-ion. [37]

A pesar de las numerosas cualidades positivas de las baterías de litio-ion, su utilización aún presenta diversos desafíos, siendo uno de los más importantes su capacidad limitada de almacenamiento de energía. Aunque las baterías de litio-ion han mejorado su densidad energética con el tiempo, todavía resulta crucial desarrollar baterías más económicas y con una

capacidad de almacenamiento mayor. Esto resulta especialmente crítico en aplicaciones como los vehículos eléctricos, en donde el mercado exige una mayor autonomía y la reducción de costos finales del vehículo. Otro desafío clave es la vida útil limitada de estas baterías, lo cual puede ser problemático en aplicaciones que requieren una larga vida útil, como los sistemas de almacenamiento de energía para instalaciones solares o eólicas. Por otro lado, asegurar la seguridad de operación de las baterías de litio-ion sigue siendo un desafío. A pesar de contar con medidas de seguridad, como sistemas de gestión térmica y circuitos de protección, todavía existe un riesgo inherente de sobrecalentamiento, cortocircuito e incendio de las mismas. Además, la disponibilidad y el costo de los materiales utilizados en las baterías de litio-ion presentan desafíos significativos. Los materiales clave, como el litio y el cobalto, son limitados en cantidad y se extraen en regiones geográficamente concentradas, lo que puede ocasionar problemas de suministro y volatilidad de sus precios. Asimismo, la extracción de estos materiales a menudo tiene impactos ambientales negativos. Para superar estos desafíos, es necesario desarrollar materiales y diseños de baterías más duraderos, económicos, respetuosos con el medio ambiente, resistentes a la degradación y adecuados para su reciclaje. Por estos motivos, gran parte de la investigación referente a las baterías de litio-ion se centra en los electrodos, ya que estas características están determinadas en gran medida por los materiales que los conforman, especialmente para el caso del electrodo positivo. En ese sentido, resulta importante tener en cuenta que el rendimiento de las baterías de litio-ion está principalmente limitado por el electrodo positivo, ya que este tiene una capacidad energética inferior a la de los materiales empleados en el electrodo negativo, además de ser más costoso. [3, 37, 41, 42, 43]

Dentro del ámbito de los materiales para electrodos positivos en baterías de litio-ion, se distinguen dos grandes grupos: el fosfato de litio y hierro, los óxidos de metales de transición y los calcogenuros de metales de transición. El fosfato de litio y hierro en conjunto con los óxidos de metales de transición son los más comúnmente utilizados. Por otro lado, los calcogenuros (principalmente sulfuros y seleniuros) de metales de transición son un grupo de electrodos que se encuentran en desarrollo, pero que muestran prometedor futuro. Un ejemplo de esto son las baterías litio-azufre, las cuales poseen una alta densidad energética teórica de  $2600 \text{ Wh/kg}$  [44]. Asimismo, estas baterías también tienen la ventaja de utilizar azufre, un material abundante, económico e inocuo para el medio ambiente. Al igual que para los electrodos negativos, es imprescindible que los electrodos positivos presenten reversibilidad en el proceso de transporte de litio-ion para asegurar su viabilidad económica. Por lo tanto, resulta necesario emplear materiales de inserción como el LCO, LMO, LFP, NCA y NMC. Estos materiales deben tener una estructura cristalina y vacancias capaces de alojar los iones, además de ser conductores tanto eléctricos como iónicos. Los materiales de inserción pueden ser clasificados en base a si estos albergan los iones en una subestructura bidimensional (LCO), tridimensional (LMO) o unidimensional (LFP) (ver Figura 1.22) [45].

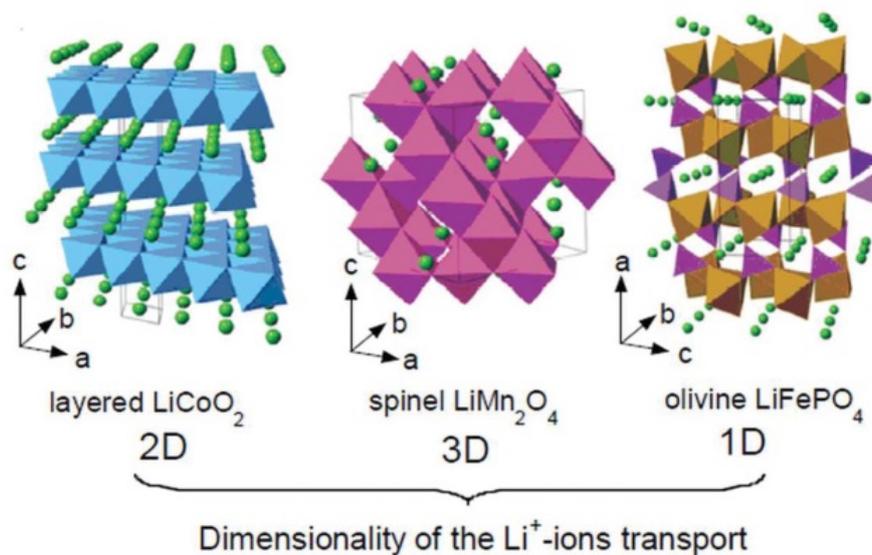


Figura 1.22: Estructura de tres tipos diferentes de materiales de inserción de litio para electrodos positivos. [46]

A modo de profundizar la discusión, se presentan a continuación algunos aspectos generales para algunos electrodos positivos de óxidos de metales de transición:

*LFP:*

Este tipo de electrodo tiene una estructura similar a la olivina, donde ocurre una transición de fase de  $\text{FePO}_4$  a  $\text{LiFePO}_4$ . Entre las ventajas de utilizar estos electrodos se encuentran su larga vida útil, estabilidad térmica, bajo costo, y su menor toxicidad e impacto ambiental en comparación con otros electrodos, como el de NMC. El material tiene una capacidad específica de  $165 \text{ mAh/g}$ , un voltaje de descarga de  $3.45 \text{ V vs. Li/Li}^+$  (ver Figura 1.20) y una capacidad específica teórica de  $170 \text{ mAh/g}$  [41]. Por otra parte, las dos fases involucradas en el proceso de litación y delitación tienen una baja conductividad iónica entre ellas. Para abordar este problema, se aplica una capa de carbono en la superficie de las partículas. De esta manera, no solo se proporciona un medio conductor para la electricidad, sino que también se logran obtener partículas más pequeñas, lo que aumenta la capacidad específica del material. Además, estos electrodos presentan un voltaje de operación y una energía específica más baja en comparación con otros electrodos (ver Figura 1.20).

*LCO:*

Este electrodo positivo fue el primero en ser comercializado en baterías de litio-ion. Dicho electrodo tiene una capacidad específica de  $150 \text{ mAh/g}$  y un voltaje de descarga de  $3.90 \text{ V vs. Li/Li}^+$ , el cual es elevado en comparación con otros electrodos positivos (ver Figura 1.20). Sin embargo, su capacidad específica teórica de  $275 \text{ mA/g}$  se encuentra limitada aproximadamente al 50% debido a que solo una fracción del litio puede participar en las reacciones electroquímicas con este material sin generar estructuras delitadas que son inestables. Por otro lado, se debe resaltar que este material es más tóxico y perjudicial para el medio ambiente en comparación con otras alternativas como el LFP. También, el uso de cobalto en su composición eleva su costo en relación con otros electrodos, como el LFP, y además lo sujeta a la disponibilidad limitada de esta materia prima. En cuanto a la seguridad de estos electrodos, se ha observado que a temperaturas superiores a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  o durante una sobrecarga, el material se descompone liberando oxígeno, lo cual puede provocar incremen-

tos de presión y llevar a explosiones o reacciones violentas con el electrolito. Para superar estas desventajas, se han explorado diversas estrategias, como el dopado de la estructura con metales como níquel, manganeso y cobalto. Estos enfoques han logrado equilibrar la densidad de energía, la estabilidad, la seguridad y el costo, lo que finalmente ha llevado al éxito comercial de los electrodos conocidos como NMC y NCA. [41, 46]

*NMC:*

Los electrodos positivos de NMC presentan una buena estabilidad estructural y una excelente reversibilidad, lo cual los convierte en una opción destacada para aplicaciones móviles debido a su alta densidad energética y larga vida útil. La característica principal de estos electrodos es su estructura de capas compuesta por tres metales de transición, lo que les confiere una gran adaptabilidad para su aplicación mediante la modificación de su composición [47, 48]. Estos metales de transición no participan en las reacciones que ocurren dentro de la batería, sino que desempeñan un papel de soporte. El níquel permite obtener altas capacidades, aunque introduce cierta inestabilidad en la estructura. Por otro lado, el cobalto posibilita alcanzar voltajes y corrientes elevados, mientras que el manganeso estabiliza la estructura mejorando la integridad del material y su estabilidad térmica. Dentro de las subcategorías de electrodos positivos de NMC, se pueden destacar dos: aquellos con una proporción equitativa de Ni, Mn y Co ( $\text{LiNi}_{x/3}\text{Mn}_{x/3}\text{Co}_{x/3}\text{O}_2$ , denotados como 1:1:1, en donde los números indicados representan relaciones de abundancia entre los tres metales) y aquellos enriquecidos en Ni en comparación con Mn y Co ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ , con  $x \geq 0.5$ ). Por ejemplo,  $\text{LiNi}_{6/8}\text{Mn}_{1/8}\text{Co}_{1/8}\text{O}_2$  se denota 6:1:1). Históricamente, los primeros electrodos positivos del tipo NMC en desarrollarse fueron los de proporciones iguales de los 3 elementos, mientras que los enriquecidos en Ni se desarrollaron posteriormente. La principal ventaja de los electrodos positivos enriquecidos en Ni es su mayor capacidad específica (165-190  $\text{mAh/g}$ ) y densidad energética elevada (407-448  $\text{Wh/kg}$ ) (ver Figura 1.20), superiores en comparación con electrodos positivos como el LFP y similares a los electrodos de LCO. Además, estos electrodos enriquecidos en Ni tienen una mayor conductividad electrónica y se ven menos afectados por la polarización del electrodo. La diferencia fundamental de estos electrodos enriquecidos en Ni es que aprovechan en mayor medida la capacidad del Ni para ciclarse entre los voltajes asociados a los pares redox  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ , sin experimentar grandes variaciones de voltaje durante los procesos de carga y descarga [47, 48]. Sin embargo, es importante destacar que, si bien el aumento en la cantidad de Ni es una forma efectiva de mejorar la capacidad sin necesidad de desarrollar nuevos tipos de química de baterías, esto conlleva a una mayor degradación de esta capacidad en comparación con otros electrodos positivos de NMC con proporciones más bajas de Ni. [37, 41, 46]

## **Electrolito**

Como se ha mencionado previamente, el electrolito desempeña un papel crucial en la seguridad y el rendimiento general de las baterías de litio-ion al permitir el transporte de iones entre los electrodos positivo y negativo. En ese sentido, existen diversos tipos de composiciones posibles y disponibles para el electrolito, aunque no todas son compatibles con los demás componentes de la batería. En su mayoría, los electrolitos utilizados en estas baterías se encuentran compuestos por soluciones no acuosas debido a la rápida reacción del litio con el agua, lo cual resulta en la formación de hidrógeno (Ecuación (1.41)). En el caso de los electrolitos líquidos, las baterías comerciales actualmente emplean una solución compuesta por líquidos orgánicos que incluyen una sal conductora, como el hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), y una mezcla de carbonatos orgánicos lineales (por ejemplo, dimetil carbonato, metil etil carbonato y dietil carbonato), así como solventes orgánicos cíclicos, como el etil carbo-

nato [41]. Además, se utilizan aditivos como el carbonato de fluoroetileno y el carbonato de vinileno [41].

Las formulaciones de electrolitos empleadas tienen en cuenta diversos aspectos para garantizar el correcto funcionamiento de las baterías de litio-ion. Por un lado, la sal  $\text{LiPF}_6$  presenta una buena solubilidad y conductividad iónica, alcanzando hasta  $10^{-2} \text{ S/cm}$  a temperatura ambiente [41]. Además, su anión exhibe una estabilidad a la oxidación que permite utilizar voltajes superiores a  $4 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$  [41]. Por otro lado, este tipo de electrolitos facilita la formación de una SEI que permite una buena reversibilidad del proceso de intercalación [41]. Una desventaja de los electrolitos mencionados radica en su sensibilidad a la temperatura. Su rango de funcionamiento está limitado generalmente entre  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  [21], y pueden sufrir daños permanentes si la batería opera fuera de este rango seguro. Entre los posibles daños permanentes se encuentran las reacciones de descomposición en la interfaz del electrodo negativo y el electrolito, que dan lugar a la formación de la SEI. Estas reacciones de descomposición dependen de la sal utilizada [21, 36]. En el caso de los sistemas de electrolitos con sales de  $\text{LiPF}_6$ , estas reacciones comienzan alrededor de los  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  [21], y estos son más propensos a degradarse rápidamente en presencia de agua en el entorno [41].

Los electrolitos utilizados en las baterías de litio-ion presentan un problema relacionado con la inflamabilidad de los carbonatos empleados como solventes [21, 41]. Dado que los electrodos positivos/negativos son fuertes oxidantes/reductores, lo cual puede conducir a un fenómeno conocido como embalamiento térmico. En este proceso, la capacidad de la batería para disipar calor hacia el ambiente se satura, lo que provoca un aumento de temperatura. Entonces, si esta situación persiste, se puede desencadenar una degradación exotérmica del electrolito y generar un efecto de reacción en cadena que puede resultar en la explosión o ignición de la batería.

Se han propuesto otras sales además del  $\text{LiPF}_6$  como posibles reemplazos en la fabricación de baterías de litio-ion. Una de estas sales es el bis(trifluorometanosulfonyl)imida de litio, que se utiliza en combinación con otras sales y también se emplea en el desarrollo de baterías de litio-azufre. Esta sal es estable hasta los  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  y presenta una conductividad iónica adecuada, aunque menor que la del  $\text{LiPF}_6$ . Sin embargo, esta sal tiene la desventaja de que los electrolitos carbonatados formulados con ella atacan al colector de aluminio empleado en las baterías de litio-ion, disolviéndolo. Otra posible sal es el litio bis(fluorosulfonyl)imida, la cual también se utiliza como aditivo en electrolitos a base de  $\text{LiPF}_6$  para mejorar la capacidad de las baterías sin perjudicar la pasivación del colector de aluminio. Por otra parte, debido a la inflamabilidad de los electrolitos carbonatados, se ha planteado el uso de líquidos iónicos y aditivos retardantes de llama como alternativas para solucionar este problema. Sin embargo, se ha demostrado que estos aditivos reducen la inflamabilidad y la degradación térmica del electrolito a expensas de reducir el rendimiento de la batería. [21, 41, 49]

Los líquidos iónicos son sales fundidas con puntos de fusión inferiores a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estos se distinguen de los electrolitos mencionados anteriormente por sus propiedades fisicoquímicas, como su amplia ventana de estabilidad electroquímica, alta conductividad iónica, estabilidad térmica superior y no inflamabilidad, lo cual tiene un impacto fundamental en la seguridad de las baterías de litio-ion [49]. A pesar de las ventajas que ofrecen los líquidos iónicos, todavía existen desafíos tecnológicos para su aplicación comercial [41, 50]. Estos desafíos incluyen problemas de estabilidad de algunos electrolitos en los límites de potencial establecidos por el electrodo positivo, baja conductividad iónica en comparación con los solventes orgánicos y un costo económico elevado [50]. A pesar de que los electrolitos no

acuoso se utilizan ampliamente en aplicaciones comerciales [49], las preocupaciones sobre su seguridad han impulsado e impulsan el desarrollo de electrolitos acuosos no inflamables y poco tóxicos. Estos electrolitos acuosos presentan ventajas como un menor costo y requisitos menos estrictos en el proceso de fabricación en comparación con los electrolitos no acuosos, los cuales (por ejemplo) requieren atmósferas controladas para su síntesis [49]. Sin embargo, una de las principales desventajas de los electrolitos acuosos es la baja ventana de estabilidad electroquímica del agua. A voltajes superiores a 1.23 V se produce la electrólisis del agua, liberándose oxígeno e hidrógeno. Esta liberación de gases compite con las reacciones de intercalación y transferencia de litio, perjudicando el funcionamiento de la batería. Además, la liberación de gases puede ocasionar un incremento de la presión interna de la batería que ocasione daños o conlleve a la explosión del dispositivo. Entonces, para ampliar este rango de estabilidad y evitar la electrólisis del agua, se han desarrollado estrategias como el uso de electrolitos acuosos con altas concentraciones de sales de litio, aditivos macromoleculares (proteínas, polisacáridos, etc.) y el uso de geles poliméricos [49].

### **Separador**

El separador desempeña un papel crucial en el rendimiento electroquímico y la seguridad de las baterías de litio-ion. Este se sitúa entre los electrodos negativo y positivo, evitando su contacto directo y previniendo posibles cortocircuitos. Además, el mismo actúa como medio para la transferencia de iones de litio durante los procesos de carga y descarga. Por otra parte, el separador cumple con el rol de bloquear el flujo de iones en caso de que ocurra un sobrecalentamiento de la batería, lo cual puede producirse debido a la degradación irreversible de los materiales del separador. De esta forma, se previene la formación y acumulación de gases que podrían ocasionar una explosión posterior. [37]

La conductividad iónica, porosidad, tamaño de poro, baja resistencia interna y alta humectabilidad, así como la estabilidad química, mecánica y térmica, son los principales parámetros que influyen significativamente en el rendimiento de las baterías de litio-ion [49]. La humectabilidad del separador, es decir, su capacidad para absorber y retener el electrolito, es especialmente importante, ya que permite una distribución uniforme del electrolito en la celda y asegura un flujo efectivo de iones entre los electrodos. Si el separador no presenta una buena humectabilidad, puede darse una distribución deficiente del electrolito, lo que puede derivar en una pérdida de capacidad y una vida útil más corta de la batería [51]. Además, una distribución desigual del electrolito puede causar áreas secas en los electrodos, lo que a su vez puede dar lugar a cortocircuitos y daños en la batería. Por otro lado, se destaca que la estabilidad térmica y mecánica del separador es crucial, ya que las variaciones espaciales y temporales de temperatura dentro de las baterías, especialmente en regiones que experimentan altas densidades de corriente, pueden provocar cortocircuitos internos y consecuentes aumentos locales de temperatura, lo cual induce cambios en la densidad local de los materiales [51].

Los separadores de las baterías de litio-ion se construyen utilizando diversos materiales poliméricos de membrana porosa. Entre estos polímeros, las poliolefinas, como el polietileno y el polipropileno, han sido ampliamente utilizadas en baterías comerciales debido a sus propiedades mecánicas, alta estabilidad química y bajo costo [49]. Sin embargo, las poliolefinas presentan desventajas, como problemas de humectabilidad cuando se emplean con electrolitos líquidos, además de presentar problemas asociados a la contracción térmica a elevadas temperaturas. Dichos problemas reducen la eficiencia de las baterías y pueden provocar cortocircuitos. Por esos motivos, para mejorar el rendimiento de los separadores de poliolefina, se han propuesto modificaciones como la inserción de monómeros funcionales y

la aplicación de capas cerámicas y/o poliméricas [52]. Adicionalmente, existen esfuerzos para desarrollar separadores no basados en poliolefinas, que tengan una mayor conductividad iónica, compatibilidad con los demás materiales de la batería y mayor robustez. Algunos de estos esfuerzos incluyen el desarrollo de membranas a base de poliimida, celulosa y poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) [52].

### Aspectos constructivos

Las baterías de litio-ion se fabrican en diversas formas y tamaños, como cilíndricas, pouch y prismáticas. En particular, en este trabajo se estudiarán celdas cilíndricas de 18 mm de diámetro y 65 mm de altura, conocidas como baterías 18650 debido a su tamaño estándar. Estas celdas consisten en una cápsula cilíndrica donde se enrollan los electrodos positivo y negativo en forma de espiral, como se muestra en la Figura 1.23.

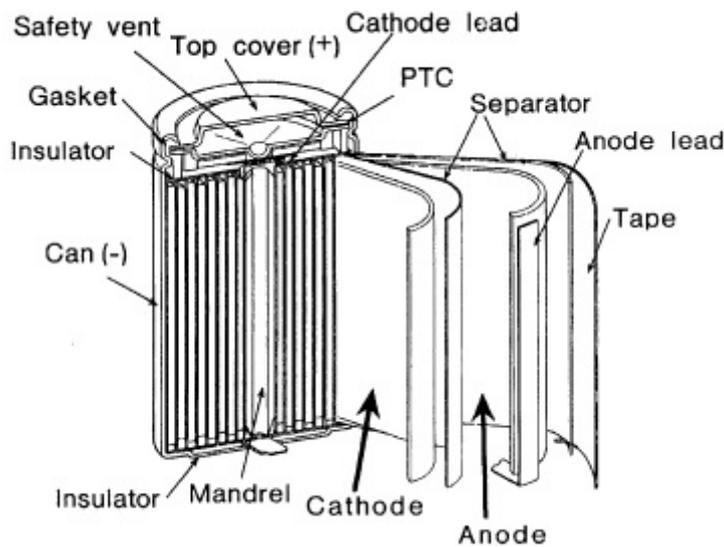
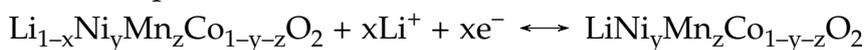


Figura 1.23: Esquema estructural de una batería cilíndrica de litio-ion. [34]

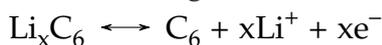
### Reacciones de media celda

Considerando una batería con un electrodo positivo de NMC y un electrodo negativo de grafito (tipo de batería que se estudiará en este trabajo) las reacciones de media celda que ocurren en esta son las siguientes:

Electrodo positivo:

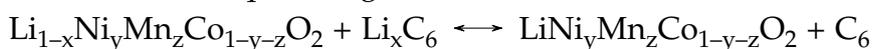


Electrodo negativo:



(1.49)

Reacción electroquímica global:



$$0 < y < 1 \quad ; \quad 0 < z < (1 - y)$$

## 1.5. Envejecimiento de baterías de litio-ion

A pesar de las ventajas que presentan las baterías de litio-ion, como su alta densidad energética, potencial elevado y amplio rango de temperaturas de operación, es inevitable que con el tiempo estas envejezcan y experimenten una reducción en su capacidad y potencia [53]. Además, estas baterías son propensas a problemas como la sobrecarga, sobredescarga, sometimiento a intensidades de corriente elevadas y temperaturas altas, por lo que es crucial supervisar y controlar su funcionamiento constantemente para garantizar la seguridad de su operación y maximizar su vida útil. El envejecimiento no solo afecta el rendimiento de las baterías, sino que también aumenta los riesgos de seguridad asociados a su uso, como posibles fugas de electrolito o cortocircuitos que podrían resultar en el sobrecalentamiento de la batería. Por lo tanto, es indispensable implementar un sistema de gestión de batería (*Battery Management System, BMS*) para la operación segura de estos dispositivos. El BMS es un dispositivo electrónico que se encarga de monitorear y controlar el SOC de la batería para garantizar que estos se mantengan dentro de los límites seguros. Además, el BMS puede equilibrar la carga de cada celda de una batería para asegurarse de que todas estén cargadas de manera uniforme. En ese contexto, para cumplir con estas funciones, el BMS puede monitorear el SOH de la batería [25].

A medida que una batería envejece, se puede observar tanto una pérdida reversible como irreversible de su capacidad y potencia. Estos fenómenos son fáciles de medir, por ejemplo, mediante ciclos de carga y descarga de la batería, sin embargo, esto no proporcionan una comprensión completa de los procesos internos que causan estos cambios [53, 54, 55]. Por contraparte, la degradación de una batería también se puede describir mediante las reacciones secundarias (conocidas como mecanismos de degradación) que ocurren dentro de la celda. Estos mecanismos describen en detalle los cambios físicos y químicos que tienen lugar en la batería, pero son difíciles de observar directamente durante su operación [53].

Los mecanismos de degradación se pueden clasificar bajo uno o más modos de degradación, los cuales agrupan a los mecanismos según el impacto que tengan sobre el comportamiento termodinámico o cinético de la celda [53]. Para comprender y dilucidar estos mecanismos de degradación, se utilizan técnicas de diagnóstico que identifican fenómenos termodinámicos (procesos en equilibrio) y cinéticos (procesos fuera del equilibrio) [55]. Las técnicas de diagnóstico cinéticas rastrean la transferencia de carga y la difusión de las especies involucradas para inferir los modos de degradación asociados. Por otro lado, las técnicas de diagnóstico termodinámicas infieren los modos de degradación a partir de los cambios de potencial experimentados por la celda.

Es importante destacar que las técnicas de diagnóstico termodinámicas siempre se ven afectadas por un componente cinético, ya que es imposible cargar o descargar las celdas con corriente nula y mantener el equilibrio en todo momento cuando circula corriente. No obstante, este componente cinético puede ser despreciado si las velocidades de carga/descarga son lo suficientemente pequeñas, por ejemplo, empleando una velocidad de 0.1 C o 0.04 C [55].

Los modos de degradación pueden ser clasificados en 3 categorías [26, 53, 54, 55]:

- La pérdida del inventario de litio (*Loss of Lithium Inventory, LLI*) es un modo de degradación relacionado con la disminución de la cantidad de iones de litio disponibles para el proceso de transporte de iones. Este proceso se atribuye principalmente a la formación y/o crecimiento de la SEI, la formación de dendritas de litio y la obstrucción de

los microporos de las partículas del electrodo negativo por litio.

- La pérdida de material activo (*Loss of Active Material*, LAM) es un modo de degradación asociado con las transformaciones estructurales de los materiales activos y el electrolito que conforman la batería. Este proceso se atribuye principalmente a la formación y/o precipitación de nuevas fases tanto en el electrodo negativo como en el positivo, la disolución, desprendimiento y/o ruptura de los materiales que conforman los electrodos, la SEI o los separadores, la generación de gas dentro de la batería, y la formación de dendritas.
- La pérdida de conductividad (*Conductivity Loss*, CL) es un modo de degradación asociado con la disminución de la conductividad eléctrica de las baterías. Esto se debe principalmente a la oxidación del colector de corriente encargado de conducir la carga hacia el circuito externo, la pérdida de electrolito causada por el crecimiento de la SEI y la descomposición del adhesivo que mantiene unido el material activo al electrodo, asegurando la conexión entre este y los colectores de corriente.

Si bien los mecanismos de degradación explican el proceso que da origen a la degradación, su ocurrencia se atribuye a factores internos y externos. Los factores internos se refieren a los tipos de materiales utilizados y las posibles inconsistencias en los procesos de fabricación, lo que implica consideraciones de diseño y producción. Estos factores pueden ser mitigados mediante la implementación de un buen diseño de proceso de fabricación y diseño de la batería, así como un riguroso control de calidad [53, 54, 55]. Por otro lado, los factores externos están relacionados con el entorno y el modo de operación de la batería. Estos incluyen la temperatura ambiente, el método de regulación de temperatura de la batería, la velocidad de carga/descarga, el SOC, la profundidad de descarga (*Depth of Discharge*, DOD, en donde  $DOD = 1 - SOC$ ), los voltajes de corte y las condiciones no homogéneas de operación, como las variaciones de temperatura o carga dentro del dispositivo [53, 54, 55]. La Figura 1.24 proporciona una visualización de estos factores, así como los mecanismos de degradación correspondientes, los modos de degradación y los efectos asociados al envejecimiento de una batería.

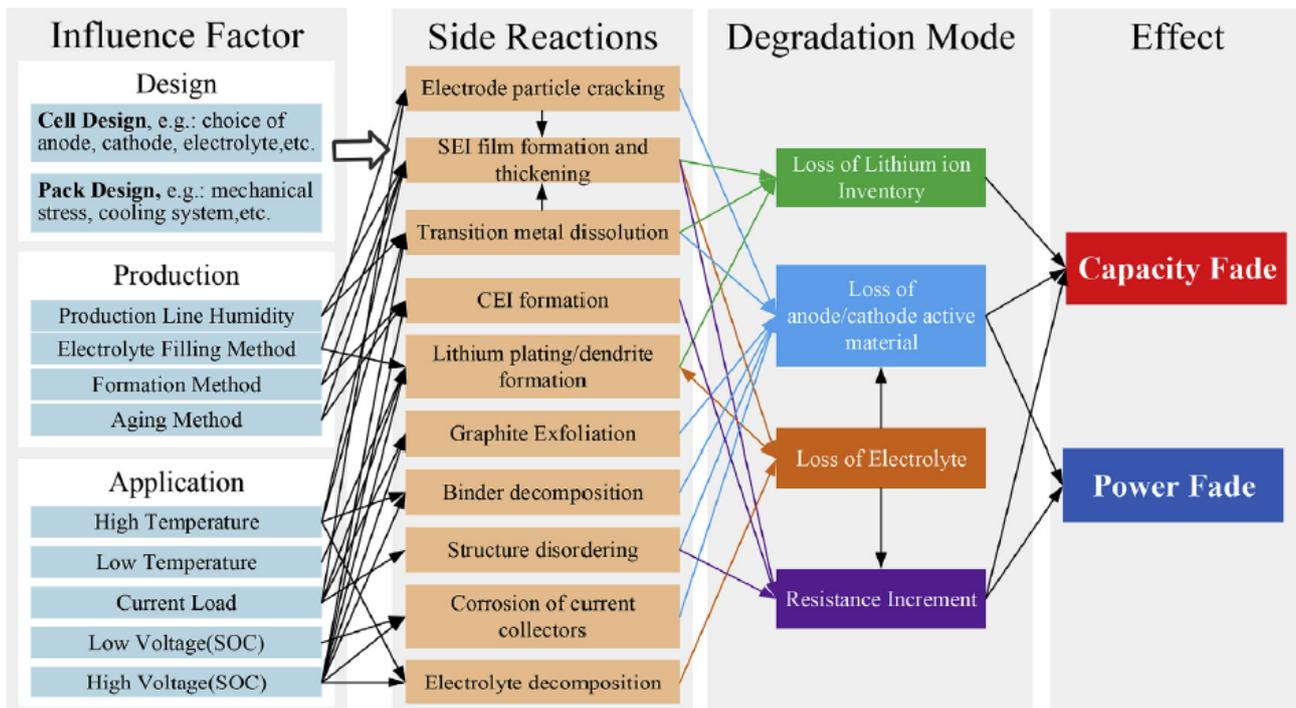


Figura 1.24: Factores internos y externos, reacciones secundarias (mecanismos de degradación) y modos de degradación asociados al envejecimiento de una batería de litio-ion. [54]

Como se ha mencionado previamente, los BMS desempeñan un papel crucial en la mitigación de los efectos causados por factores externos, controlando diversas variables como el nivel de carga, la potencia de descarga, el rango de temperatura de operación, la DOD máxima, entre otros. Para evaluar la degradación de la batería, los BMS suelen utilizar el SOH, el cual se cuantifica mediante dos medidas: la pérdida de capacidad y la pérdida de potencia [25, 54, 55, 56]. Sin embargo, dado que los BMS solo pueden realizar medidas simples, como medidas de voltaje, corriente y temperatura, estos no pueden medir directamente estos fenómenos de degradación. Por lo tanto, el monitoreo en tiempo real del envejecimiento de la batería plantea un desafío.

Como se ha mencionado, los factores externos se encuentran asociados con los modos de degradación, los cuales a su vez tienen efectos apreciables sobre los componentes de la batería. En la Tabla 1.1 se puede observar dicha relación, destacándose que algunos mecanismos de envejecimiento pueden ser desencadenados por la presencia de dos o más factores externos. Por ejemplo, el platinado de litio (el cual es un proceso mediante el cual se da la formación de dendritas de litio metálico sobre el electrodo) puede ocurrir cuando se utilizan corrientes de carga/descarga elevadas o cuando la temperatura de trabajo es baja [55]. Además, es posible que un tipo de reacción interna secundaria esté asociado con más de un mecanismo de envejecimiento, como es el caso de los cambios de fase. También se debe tener en cuenta que cada mecanismo de envejecimiento puede tener una o más reacciones internas secundarias asociadas, lo que implica que varios modos de degradación pueden estar relacionados con un mismo mecanismo.

Extrinsic factor	Level	Affected component	Ageing mechanism	Potential ageing effects	Most pertinent observed effects	Most pertinent DM
T	High (>35 °C)	NE	Electrolyte decomposition.	SEI growth. Micro pore clogging. SEI dissolution.	PF CF & PF CF & PF	LLI LLI LAM
			Transition metal dissolution.	Precipitation of new phases. Formation of dendrites.	PF PF	LAM LAM
		PE	Oxidation of electrolyte. Electrode decomposition.	SPI growth. Gas generation. Precipitation of new phases.	PF CF CF & PF	LLI LAM LAM
T	Low (<5 °C)	NE	Lithium plating.	Dendrite growth. SEI formation.	CF & PF CF & PF	LLI LLI
			Intercalation gradient strains in the active particles (with cycling).	Interstitial site loss.	CF & PF	LAM
C-rate	High (>2C)	NE	Lithium plating. Intercalation gradient strains in the active particles (with cycling). Formation of Li grains.	SEI formation. Interstitial site loss.	CF & PF CF	LLI LAM
				Graphite exfoliation. Isolation of active material. SEI formation and growth.	CF CF PF	LAM LAM LLI
SoC	Low (<0%)	NE (high potential)	Current collector corrosion.	Loss of conductivity.	PF	CL
		PE (low potential)	Crystal structure disordering. Binder decomposition.	Phase change. Loss of conductivity.	CF & PF PF	LAM CL
SoC	High (>95%)	NE (low potential)	Binder decomposition. Transition metal dissolution. Solvent co-intercalation.	Loss of conductivity. Precipitation of new phases. Formation of dendrites. Phase change. SEI growth.	CF PF PF CF & PF CF & PF	CL LAM LAM LAM LLI
			PE (high potential)	Electrode decomposition.	Precipitation of new phases. Exfoliation of active material. Gas generation.	PF CF CF
		Transition metal dissolution.		Phase change.	CF & PF	LAM
		ΔDoD	Large (>70%)	PE & NE	Intercalation gradient strains in the active particles.	Volume change.
Crystal structural disordering.	Particle cracking.				PF	LAM
Solvent co-intercalation.	Phase change. SEI growth.				CF & PF CF & PF	LAM LLI
	Volume change.				CF	LAM
Cycle number	High <sup>a</sup>	NE & PE	Intercalation gradient strains in the active particles.	Volume change.	CF	LAM
			Crystal structure disordering.	Phase change. Particle cracking.	CF & PF PF	LAM LAM

<sup>a</sup> Equivalent to 2/3 of capacity decrease or resistance increase with respect to their Beginning of Life values.

*Tabla 1.1: Relación entre los factores externos y los componentes afectados, reacciones secundarias, efectos potenciales del envejecimiento, principales efectos observados y principales modos de degradación observados. NE: electrodo negativo. PE: electrodo positivo. PF: pérdida de potencia. CF: pérdida de capacidad. [56]*

Una forma de clasificar el deterioro del SOH a lo largo del tiempo es mediante la distinción entre envejecimiento por almacenamiento y envejecimiento por ciclado. El envejecimiento de almacenamiento se refiere a la pérdida gradual de capacidad de una batería eléctrica cuando se almacena durante un período prolongado sin ser utilizada. Este fenómeno se produce debido a reacciones químicas internas que ocurren dentro de la batería, incluso cuando esta no se encuentra en uso. Por otro lado, el envejecimiento por ciclado se refiere a la pérdida gradual de capacidad de una batería eléctrica debido a la repetida carga y descarga de la misma. Tales deterioros tienen un diferente peso relativo, que no solo se deben a los diferentes factores externos que necesariamente implica su definición (a modo de ejemplo, el C-rate es necesariamente cero para el almacenamiento y no nulo para el ciclado) sino que estos también se ven afectados de forma diferente por los factores internos como las presiones de compactación y tiempos de secado durante la manufactura de las baterías [25].

Para analizar los mecanismos de degradación en las baterías de litio-ion, se emplean técnicas destructivas y no destructivas. En el caso de las técnicas destructivas, la batería no puede ser reutilizada después de su aplicación, mientras que las técnicas no destructivas permiten su posterior uso. Dentro de las técnicas destructivas, se destacan las técnicas post-mortem, las cuales se aplican en baterías al final de su vida útil. Estas técnicas incluyen la microscopía electrónica de barrido, la difracción de rayos X y la espectroscopía de dispersión de rayos X, entre otras. Por otro lado, los métodos no destructivos incluyen el análisis de capacidad incremental (*Incremental Capacity Analysis, ICA*), el análisis de voltaje diferencial (*Differential Voltage Analysis, DVA*) y la espectroscopía de impedancia electroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS*).

## 1.6. Segunda vida de baterías de litio-ion

Como se mencionó anteriormente, las baterías de litio-ion son ampliamente utilizadas en vehículos eléctricos, y se espera que el mercado de estos vehículos continúe creciendo en los próximos años. Es importante tener en cuenta que una de las características distintivas de las baterías utilizadas en vehículos eléctricos es que, una vez que alcanzan aproximadamente el 70-80 % de su capacidad nominal, estas ya no son adecuadas para su uso en dicha aplicación, ya que no cumplen con los requisitos mínimos necesarios para seguir operando en el vehículo (aunque es posible que sigan funcionando en un estado de mayor deterioro, dependiendo de las necesidades del usuario) [6, 7, 57]. Cuando la batería alcanza este límite, se considera que ha llegado al final de su vida útil [6, 7, 57]. En ese sentido, se estima que para el año 2025, 250 mil toneladas de baterías de litio-ion provenientes de vehículos eléctricos alcancen el final de su vida útil, y que incluso con estimaciones más optimistas, se espera que al menos 3.4 mil toneladas de baterías de litio-ion dejarán de ser utilizadas en vehículos eléctricos para el año 2040 [57].

Por lo tanto, dada la cantidad esperada de baterías de litio-ion desechadas, surgen preocupaciones ambientales sobre su tratamiento. Además, considerando que la batería de un vehículo eléctrico puede representar hasta un 40 % del costo total del vehículo, surge la oportunidad de mitigar los problemas ambientales y amortizar el impacto económico de estas baterías al plantear su reutilización en otra aplicación en lugar de reciclarlas o desecharlas, lo que se conoce como segunda vida de la batería [6, 57].

La justificación para utilizar baterías que han llegado al final de su primera vida radica en que estas aún conservan suficiente capacidad para ser utilizadas en aplicaciones con requisitos energéticos más bajos, como el almacenamiento de energía estacionario. Esto podría reducir los costos de las aplicaciones beneficiadas y también disminuir la intensidad del uso de recursos en la fabricación de nuevas baterías, lo cual sería más eficiente desde el punto de vista económico y más respetuoso con el medio ambiente. Además, de esta forma se contribuiría con el desafío que implica poder satisfacer la creciente demanda mundial de este tipo de baterías, que como ya se ha mencionado se espera que alcance una capacidad de entre 930 GWh y 6700 GWh para el año 2040, dependiendo del escenario de evolución tecnológica y de mercado considerado [3]. Sin embargo, este segundo uso de las baterías tiene sus limitaciones, ya que se considera que una capacidad inferior al 30-40 % no es adecuada para su uso comercial [43, 58]. En última instancia, las baterías deben ser dispuestas, y el reciclaje es la opción preferible para promover una economía circular. Además, la implementación de este tipo de baterías requiere resolver el problema de caracterizarlas para garantizar su seguridad en su nuevo uso.

Los materiales comúnmente utilizados en las baterías de litio-ion para vehículos eléctricos, como el litio, el cobalto y el grafito natural, son materias primas cuyo abastecimiento presenta riesgos debido a diversos factores, como reservas naturales limitadas, conflictos geopolíticos e inestabilidad política en países que poseen grandes cantidades de estas materias primas, o una combinación de estos aspectos. Lo mismo se aplica a los productos secundarios, como los óxidos utilizados en la fabricación de electrodos (NMC, LCO, NCA, etc.). Asia (China, Japón y Corea del Sur) suministra el 86 % de los materiales y componentes procesados para las baterías de litio-ion a nivel mundial, siendo China el mayor fabricante de celdas de litio-ion, representando las tres cuartas partes de la producción global [3]. En 2021, más del 90 % de la producción primaria de litio se concentró en tres países (53 % en Australia, 32 % en Chile y 13 % en China), mientras que el 73 % de la producción primaria de cobalto tuvo lugar en la República del Congo [3]. Por lo tanto, es esencial poder estimar la demanda futura de materias primas para evitar posibles problemas en la fabricación de vehículos eléctricos.

En lo que respecta a las reservas globales de litio, estas se estimaron en 2021 en un total de 89 millones de toneladas, mientras que se calcula que las reservas económicamente extraíbles son de 22 millones de toneladas y la producción anual de 100 mil toneladas [59]. Por otra parte, para el caso de las reservas globales de cobalto se estimaron en 2021 en un total de 25 millones de toneladas, aunque se estima también que existen reservas mayores a 120 millones de toneladas bajo el fondo marino [59]. Si bien el cobalto es más abundante que el litio, las reservas de este metal son más escasas dado que el cobalto se extrae como un subproducto de la minería del níquel y cobre. Además, la minería de este recurso sobre el fondo marino aún se encuentra en fase experimental. En este contexto, el uso de baterías de segunda vida tiene el potencial de fomentar una economía circular en la industria de las baterías eléctricas, promoviendo la reducción, reutilización y reciclaje a lo largo de toda la cadena de valor, como se muestra en la Figura 1.25. Tanto la industria manufacturera como los usuarios desempeñan un papel importante en el desarrollo de esta economía circular. Las baterías de segunda vida, junto con otros procesos como la reparación, el reacondicionamiento y el reciclaje de baterías, son fundamentales para garantizar la sostenibilidad de esta industria, especialmente ante la creciente demanda de materias primas que se espera para 2030, donde se pronostica un aumento de 4 a 24 veces en la demanda de níquel y litio [6].

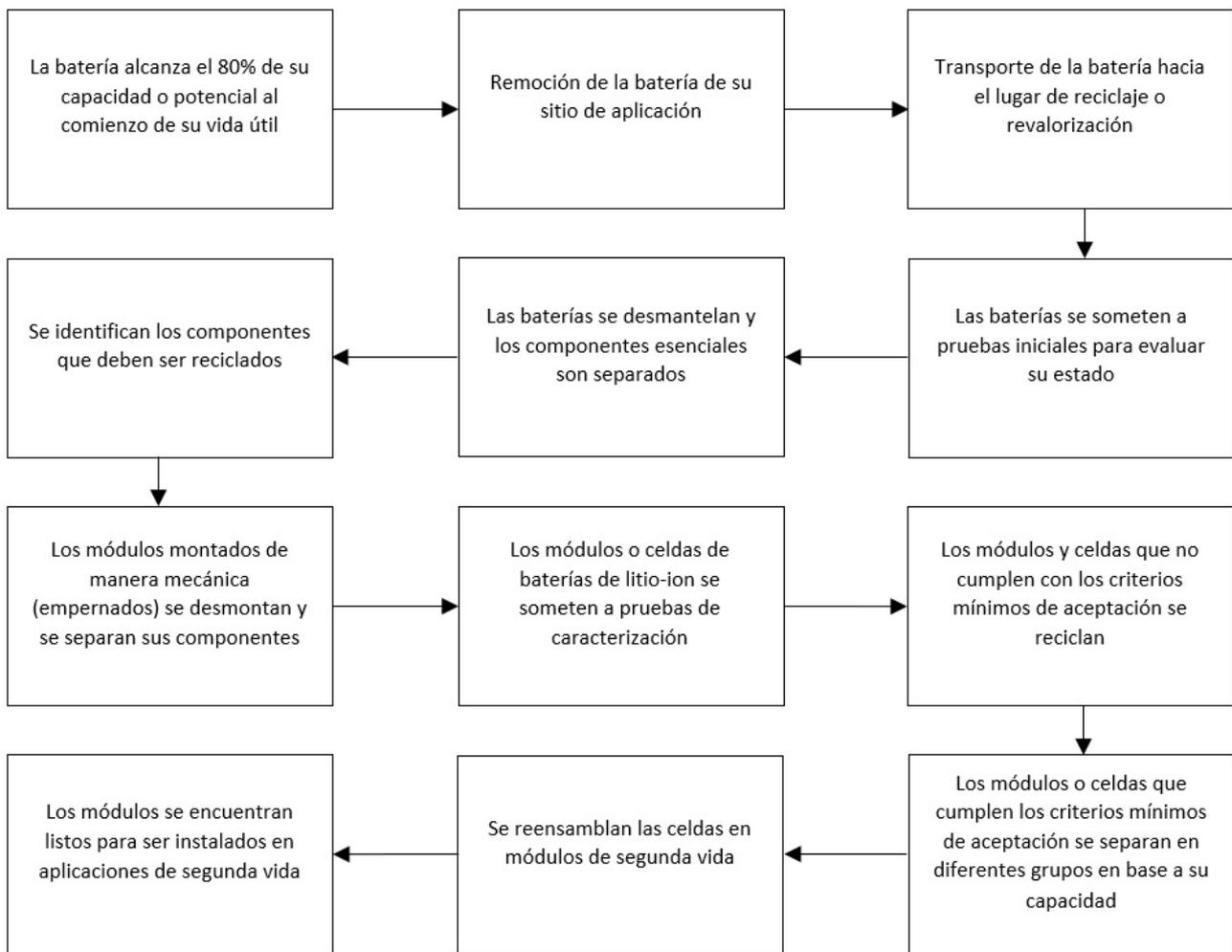


Figura 1.25: Esquema de ciclo de revalorización para una batería de segunda vida. Elaboración propia en base a [60].

A pesar de que en la Figura 1.25 se muestra un esquema que ilustra el proceso de revalorización secuencial de una batería de segunda vida, este no aborda los desafíos asociados con dicho proceso. En primer lugar, es fundamental destacar la importancia de un monitoreo adecuado de las baterías destinadas a la reutilización para determinar el momento adecuado para desmontar la batería. Además, cada fabricante utiliza diferentes tipos de celdas, lo que implica el uso de diversos tipos de módulos de baterías con características constructivas diferentes [58]. Por lo tanto, el proceso de desmontaje no es igual para todas las baterías de vehículos eléctricos, y es necesario comprender cada sistema para optimizar los tiempos de trabajo y evitar daños a la batería, las herramientas o los trabajadores involucrados en el proceso. Además, conocer cada módulo a desmontar permite agilizar la separación de los componentes esenciales y clasificarlos en aquellos que deben ser desechados, reciclados o reutilizados.

Independientemente de la batería en cuestión, la preparación adecuada antes del trabajo es fundamental, lo que implica descargar completamente las baterías para evitar cortocircuitos. Por otra parte, el proceso de desensamblado requiere de mano cualificada, por lo que considerando este y todos los otros aspectos mencionados, se puede concluir que el proceso de desensamblado consume elevadas cantidades de tiempo y dinero, siendo posible reducir tales insumos si se pudiese estandarizar la forma bajo la cual se fabrican las baterías. Una vez retiradas desensamblado el módulo de las baterías cuya primera vida útil a terminado, se

deben someter a pruebas a las celdas obtenidas con el fin de clasificarlas y agrupar aquellas con características similares, siendo fundamental la determinación de su voltaje, capacidad y SOH. Por lo tanto, el desarrollo de mejores metodologías para la medida y estimación de dichos parámetros resulta esencial para este proceso.

Un aspecto importante que debe destacarse es el manejo de las baterías de litio-ion al finalizar su primera vida útil. En este contexto, se pueden identificar cuatro posibles destinos [61]: reutilización, reconversión, remanufacturaación y reciclaje. Cuando se tiene una batería cuyo SOH es lo suficientemente elevado y se prevé que la batería podrá seguir funcionando adecuadamente durante un cierto intervalo de tiempo aceptable, se opta por la reutilización de la misma. Un ejemplo de reutilización es el empleo de una batería de un vehículo eléctrico como batería de repuesto para otro. Por otra parte, si la batería no presenta características que le permitan ser empleada para la misma aplicación para la cual fue destinada durante su primera vida útil, pero posee unas características adecuadas para otra aplicación, entonces se procede a adecuar la batería. Esto se hace aplicando los mínimos cambios que sean necesarios para adaptar a la batería a la nueva aplicación en un proceso que se conoce como reconversión. De esta forma, la reconversión reutiliza los componentes principales de la batería, limitando lo máximo posible el desmontaje de la misma procurando cambiar solo aquellos componentes estrictamente necesarios.

La remanufacturaación implica el uso de una parte de los componentes de una batería desmantelada, junto con la reparación de otros y la incorporación de nuevos elementos esenciales. Por último, el reciclaje es el proceso mediante el cual se recuperan las materias primas de la batería para fabricar nuevas baterías, utilizando diferentes métodos. Aunque el reciclaje de baterías es fundamental para la sostenibilidad y la economía circular, las eficiencias actuales de reciclaje varían del 65 % al 70 %, y se espera que mejoren en los próximos años las tasas de recuperación de materiales clave como el cobalto, níquel, litio y cobre [43]. De hecho, se prevé que para el año 2040, el volumen de material reciclado de litio y níquel podría superar la mitad de la demanda de estas materias primas [43]. Asimismo, en el caso del cobalto, esta oferta podría incluso superar la demanda completa gracias a la disminución de la cuota de mercado de los materiales que contienen cobalto en los electrodos positivos [43]. Sin embargo, para alcanzar estos objetivos, es necesario desarrollar una infraestructura de reciclaje a gran escala que permita gestionar de manera eficiente y sostenible estos volúmenes de materias primas recicladas.

Existen dos desafíos principales en el desarrollo de la industria de las baterías de segunda vida: la seguridad y la disponibilidad de baterías. En términos de seguridad, las baterías nuevas son sometidas a pruebas estandarizadas durante su desarrollo y fabricación, adaptadas a su aplicación específica. Sin embargo, debido a la diversidad del mercado de baterías de segunda vida, resulta complicado establecer normas y regulaciones que consideren la variabilidad en la calidad y, por lo tanto, la representatividad de las pruebas. Además, es crucial garantizar la seguridad, la vida útil y el rendimiento comparable o proporcional al precio de las baterías nuevas para mantener un mercado estable para las baterías de segunda vida. Por lo tanto, es fundamental que tanto las baterías nuevas como las de segunda vida cuenten con un BMS. Entonces, mejorar los BMS existentes o desarrollar mejores modelos empleados por estos contribuiría a mejorar la seguridad y el rendimiento de las baterías de segunda vida de litio-ion. Sin embargo, para lograr esto, es crucial comprender y estudiar los mecanismos que ocurren en estas baterías en los rangos de SOH que manejan, en vez de solo limitarse a los rangos de las baterías nuevas.

Finalmente, en lo que respecta a la disponibilidad de baterías, es sabido que la cantidad de

vehículos eléctricos a nivel mundial continúa en aumento, lo que implicará un incremento en la disponibilidad de baterías que han alcanzado el final de su primera vida útil. Sin embargo, debido al crecimiento en la capacidad de las baterías de litio-ion utilizadas en vehículos, con un rango preferido de mercado de aproximadamente 360 *km* [61], surge la posibilidad de reutilizar este tipo de baterías en los mismos vehículos, especialmente en el mercado de vehículos usados. En este mercado, los usuarios con necesidades de rango menos exigentes encuentran valor en los vehículos equipados con baterías de menor SOH. En ese sentido, esta opción representa una alternativa altamente rentable que compite directamente con las baterías de segunda vida, ya que no requiere la extracción, desmontaje, adquisición de nuevos componentes o reparación de la batería, siendo solo quizás necesario evaluar el SOH de la batería. Como resultado, muchas baterías de vehículos eléctricos podrían alcanzar el final de su vida útil en la misma aplicación móvil, gracias a cambios de propietario que tienen requisitos de alcance y velocidad de carga más bajos, lo cual hace que el uso de estas baterías en aplicaciones estacionarias de segunda vida, por ejemplo, sea innecesario.



## Capítulo 2

# Identificación y cuantificación de modos de degradación en baterías de litio-ion

### 2.1. Preámbulo

En el capítulo anterior, se ha mencionado al envejecimiento como uno de los principales desafíos que enfrentan las baterías recargables, ya sean de litio-ion u otros tipos. Este envejecimiento se ve reflejado en una reducción de la capacidad, potencia, tiempo de vida útil y seguridad operativa de las baterías. Por lo tanto, comprender y estudiar en detalle los mecanismos de envejecimiento de estos dispositivos resulta fundamental para, entre otras cosas, mejorar sus diseños, lograr que trabajen de manera más segura y abaratar su producción. Por este motivo, en este capítulo se llevará a cabo un estudio de los modos de degradación en baterías de litio-ion 18650 con un electrodo positivo de NMC. De esta manera, se plantea como objetivo identificar y cuantificar dichos modos de degradación

Como ya se ha comentado, los procesos de envejecimiento de las baterías son causados por factores internos y externos. A su vez, estos factores se asocian con reacciones secundarias, las cuales se clasifican según su principal modo de degradación: LLI, LAM y CL. Asimismo, estas reacciones internas producen efectos visibles en el rendimiento de la batería, siendo la pérdida de capacidad y la pérdida de potencia los más evidentes. Por lo tanto, estos efectos pueden ser estudiados para comprender la relación que los vincula con los modos de degradación, las reacciones secundarias y los factores involucrados. La vinculación entre estos conceptos puede verse en la ya presentada Figura 1.24, en donde se muestra un esquema que los asocia en el contexto de las baterías de litio-ion. Además, en la Figura 2.1 se podrán ver ilustrados los principales modos de degradación y reacciones secundarias observados en baterías de ion-litio.

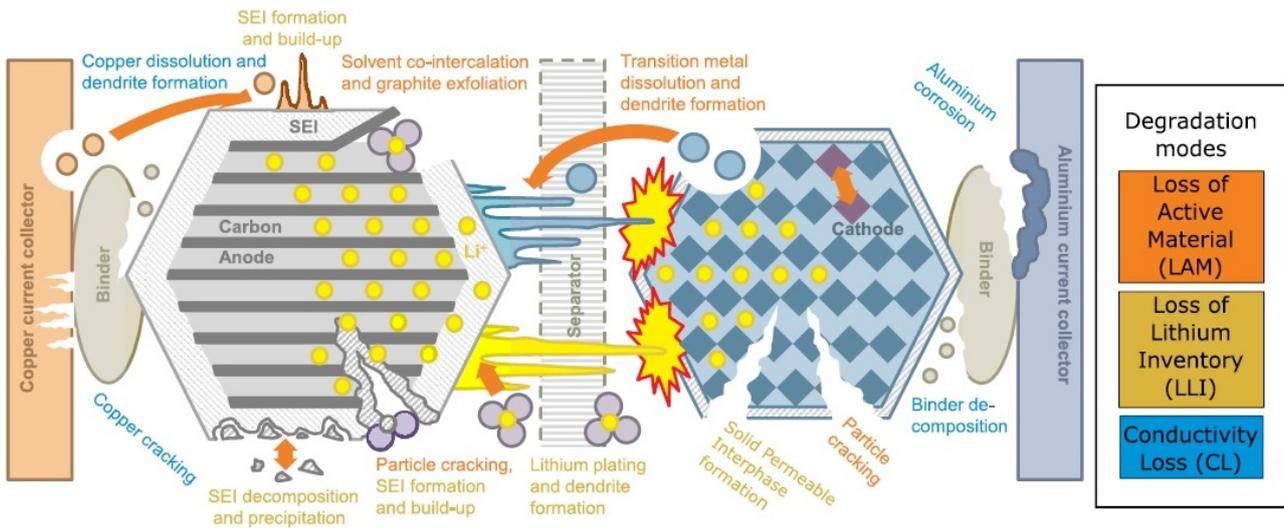


Figura 2.1: Ilustración gráfica de los principales modos de degradación y reacciones secundarias en baterías de litio-ion. [55]

En cuanto al vínculo general que puede existir entre los factores externos y el efecto resultante en un componente de una batería afectada por un mecanismo de degradación, podemos observar un ejemplo ilustrativo en la Tabla 1.1. Al analizar esta tabla, se pueden destacar las situaciones en las que varias reacciones secundarias pueden desencadenarse ante la presencia de dos o más factores externos. Un ejemplo de ello es el caso del platinado de litio, el cual puede ocurrir cuando se somete a la batería a altas corrientes de carga/descarga o cuando la temperatura de funcionamiento es baja [55]. Además, resulta posible que un tipo de reacción interna secundaria esté asociado con más de un mecanismo de envejecimiento, siendo un ejemplo de esto los cambios de fase. Asimismo, dado que cada mecanismo de envejecimiento puede tener asociadas una o más reacciones internas secundarias, es posible que varios modos de degradación estén vinculados a un mismo mecanismo. Por lo tanto, se puede ver que el estudio de los procesos y mecanismos que causan la degradación de una batería no es de índole lineal, ya que no existe una correspondencia uno a uno entre los fenómenos que pueden ocurrir. Por otro lado, cabe destacar que los mecanismos de degradación presentados en la Tabla 1.1 son genéricos para la mayoría de las baterías de litio-ion, por lo que los resultados pueden variar significativamente según factores como el material de los electrodos, la geometría y el proceso de fabricación de la batería, entre otros aspectos [56].

Con el objetivo de mitigar los efectos de la degradación, ya se ha mencionado que los BMS empleados con las baterías de litio-ion regulan variables como el nivel de carga, potencia de descarga, rango de temperatura de operación, DOD máxima, entre otros. Asimismo, se ha comentado que el fin de esta regulación es contrarrestar los impactos de los factores externos sobre el envejecimiento de una batería. En este contexto, también se destacó que el SOH es un parámetro ampliamente utilizado por los BMS para cuantificar este proceso de envejecimiento. Se ha visto que el SOH se evalúa principalmente a través de dos medidas fundamentales: la pérdida de capacidad y la pérdida de potencia. Sin embargo, se ha comentado que cuantificar estas pérdidas plantea un desafío para el BMS, ya que este solo puede utilizar variables de fácil medición en sus cálculos, como voltaje, corriente y temperatura. De esta manera, existe un desafío considerable a la hora de llevar a cabo un monitoreo en tiempo real del envejecimiento de la batería.

Con el propósito de estudiar el envejecimiento de las baterías, se emplean técnicas que permiten realizar un diagnóstico cinético y técnicas que permiten realizar un diagnóstico

termodinámico. Por un lado, las técnicas de diagnóstico cinético se centran en el estudio de los procesos químicos y electroquímicos que ocurren dentro de la batería. Estas técnicas buscan identificar y cuantificar los cambios en las propiedades cinéticas de los materiales electroactivos, los electrodos y los electrolitos de la batería. Por otro lado, las técnicas de diagnóstico termodinámico se centran en el estudio de los cambios de energía y entropía asociados a los procesos de degradación. Estas técnicas analizan la estabilidad de los materiales y las reacciones químicas en la batería. Por lo tanto, es relevante aclarar que ambos tipos de técnicas son complementarias y que las mismas se pueden utilizar en conjunto para obtener una comprensión más completa de la degradación, por lo que serán abordadas en mayor detalle en este capítulo.

La caracterización de una batería es un paso fundamental para poder estudiar la evolución de su desempeño a lo largo de su vida útil. En ese sentido, ya se ha mencionado que dentro de los diferentes tipos de metodologías de caracterización podremos encontrar los destructivos y los no destructivos, las cuales se distinguen principalmente por la posibilidad de someter a la batería a un ciclado posterior a la aplicación de la técnica. Las técnicas destructivas implican la alteración o manipulación directa de la batería con el fin de obtener información detallada sobre su estado y rendimiento. Sin embargo, esta manipulación conlleva un proceso más complejo en relación con las técnicas no destructivas. Un ejemplo de esto es la necesidad de utilizar atmósferas controladas para prevenir la reacción del electrolito con el oxígeno y el agua presentes en el aire, lo que garantiza resultados precisos, pero añade complejidad al procedimiento. Por otro lado, las técnicas no destructivas se basan en la medición de señales o propiedades externas, como la resistencia eléctrica, la capacidad, o el OCV de la batería, sin requerir su alteración o desmontaje. Estas técnicas permiten evaluar el rendimiento y el estado de la batería sin interferir con su funcionamiento normal, lo que las hace menos intrusivas y más fáciles de implementar. Sin embargo, es importante tener en cuenta que estas técnicas pueden proporcionar información menos detallada en comparación con las técnicas destructivas. La cuantificación del envejecimiento mediante el uso de técnicas no destructivas es comúnmente realizada a través del seguimiento de la pérdida de capacidad y el aumento de la resistencia. Estos parámetros reflejan la disminución de la cantidad de energía almacenada y la reducción de la potencia entregada por la batería. En este contexto, resulta crucial definir la información que se desea extraer del sistema teniendo en cuenta factores limitantes como la disponibilidad de tiempo, los equipos requeridos, los requisitos de datos y los posibles contratiempos durante la adquisición de datos. De esta forma, se deberá determinar el método más apropiado para obtener dicha información, pues no existe un método de caracterización definitivo que permita medir todos los parámetros posibles de identificar para una batería. [62]

## **2.2. Metodologías para la determinación de la capacidad**

La determinación de la capacidad de una batería es una de las formas más populares de caracterización de baterías debido a su alta reproducibilidad, simplicidad técnica y costos relativamente bajos de los equipos requeridos, así como tiempos de ejecución más cortos en comparación con otras metodologías de caracterización [62]. Como se mencionó previamente, es posible realizar la determinación de la capacidad bajo diversas condiciones de funcionamiento. Sin embargo, comprender los efectos que la elección de estas condiciones tendrá en los resultados es esencial. En ese sentido, es sabido que las pruebas de capacidad realizadas a elevados C-rates generarán resultados que combinan cambios cinéticos y

termodinámicos [62]. Esto se debe a que, cuando circula corriente a través de una batería, esta se aparta del equilibrio y experimenta fenómenos cinéticos como la transferencia de carga y la difusión de especies. Además, los fenómenos termodinámicos continuarán estando presentes y se podrán identificar a través de los cambios en el potencial de la batería.

Resulta importante tener en cuenta que al trabajar con altos C-rates, la temperatura de una batería experimenta un aumento significativo debido al efecto Joule. Por lo tanto, es aconsejado ejercer un control de la misma a nivel de la celda con una precisión superior a  $\pm 1$  °C [62]. Por este motivo, el uso exclusivo de una cámara térmica que controle la temperatura ambiente puede no ser suficiente. A pesar de esto, las pruebas con altos C-rates tienen la ventaja de demandar equipos más sencillos y económicos en comparación con los requeridos para pruebas con bajos C-rates (las cuales emplean C-rates menores a 0.1 C o 0.04 C [55]). Esto se debe a que estas pruebas requieren equipos de alta precisión para lograr una buena relación señal/ruido, manejando certezas en el orden de  $\pm 1$  mA y  $\pm 1$  mV, y una impedancia de entrada para la medición de voltaje superior a 100 MΩ [62]. Por otra parte, dado que un bajo C-rate implica un mayor tiempo de carga/descarga para completar un ciclo de la batería, estas técnicas consumen más tiempo.

Como ya se ha mencionado, la capacidad total de una batería se puede determinar cargándola completamente y luego descargándola. En ese sentido, por simplicidad se suele utilizar un perfil de corriente o voltaje constante para llevar a cabo la carga/descarga de la batería, siendo estos perfiles acompañados necesariamente de voltajes o corrientes de corte respectivos. Por otra parte, resulta importante comprender cómo las condiciones de operación pueden afectar la medición de la capacidad. Por lo tanto, resulta necesario analizar en primer lugar la ecuación de Butler-Volmer (Ecuación (1.29)). Esta ecuación revela que a medida que aumenta la densidad de corriente, se produce un incremento en el sobrepotencial. Esto se debe a que, durante una descarga, a medida que el SOC disminuye, se observa un progresivo aumento de la resistencia interna de la batería. Es por ello que, a mayores densidades de corriente se experimentarán sobrepotenciales más elevados durante la descarga, lo cual se traduce en una menor capacidad registrada, ya que el voltaje de corte de la descarga se alcanzará más rápido. Resulta importante volver a destacar que la densidad de corriente se define como la cantidad de carga que circula por unidad de tiempo a través de una superficie determinada. Sin embargo, como no siempre será posible conocer el área superficial de los electrodos de las baterías, resulta útil emplear el concepto de C-rate. Como ya se ha visto, esta variable es directamente proporcional con la intensidad de corriente, la cual es directamente proporcional con la densidad de corriente, por lo que se evidencia que la capacidad de una celda disminuirá con el incremento del C-rate.

Otra forma de visualizar los efectos de las condiciones de operación sobre la capacidad de una batería es a través del análisis de la ecuación que se considera que describe la velocidad de inserción de los iones de litio en función de la temperatura (Ecuación (2.1)), la cual se basa en una relación del tipo Arrhenius [62].

$$v = A_r \cdot \left( e^{\frac{E_a^A}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} \right)} \right) \quad (2.1)$$

En donde  $A_r$  es el factor preexponencial,  $E_a^A$  la energía de activación (la cual depende del SOC),  $R$  la constante de los gases,  $T_r$  la temperatura de referencia y  $T$  la temperatura (ambas medidas en grados Kelvin).

Al analizar la Ecuación (2.1), se observa que a medida que la temperatura aumenta, la

velocidad de inserción de los iones de litio se incrementa. Esto se debe al aumento de su movilidad y velocidad de difusión tanto en el electrolito como en los medios sólidos de los electrodos. Entonces, este aumento en la velocidad de inserción conlleva a una reducción en la impedancia interna y el sobrepotencial de la batería. Como resultado, durante la descarga, la batería experimentará una menor caída del voltaje y podrá proporcionar mayores capacidades antes de alcanzar el límite establecido por el voltaje de corte de la descarga. Por el contrario, temperaturas más bajas se traducen en una mayor viscosidad del solvente, lo cual reduce la movilidad de los iones en el electrolito. Asimismo, una temperatura inferior implica una energía cinética inferior en los átomos que conforman el material de los electrodos. Entonces, como estos átomos de la estructura deben tener suficiente energía para moverse y abrir espacios en su estructura cristalina, permitiendo que los iones de litio puedan intercalarse o deintercalarse, la velocidad de difusión del litio se verá reducida.

Al considerar los efectos combinados de la temperatura y la densidad de corriente, es crucial tener en cuenta que elevadas densidades de corriente pueden conllevar a un incremento sustancial de la temperatura de la celda respecto a la temperatura ambiente durante la descarga. Esto resalta la importancia de controlar adecuadamente la temperatura de la celda con el fin de obtener una capacidad que esté correctamente definida para las condiciones experimentales consideradas.

Una vez analizados los efectos de la temperatura y densidad de corriente sobre la capacidad de las baterías, resulta crucial considerar las diferentes técnicas que pueden contribuir al estudio de estos procesos. Las cuáles serán descritas a continuación.

### **Cronopotenciometría:**

La cronopotenciometría es una técnica de caracterización que consiste en la aplicación controlada de una corriente (constante o no) de carga o descarga en el sistema, con el objetivo de registrar el potencial de respuesta en función del tiempo. Una de las principales ventajas de esta técnica radica en la simplicidad de la instrumentación necesaria en comparación con otros métodos, lo cual se debe a que, por ejemplo, no hace falta la incorporación de un electrodo de referencia (ver Figura 2.2).

Cuando se aplica una corriente constante para inducir una reacción de reducción, el consumo de la especie oxidada ocurrirá a una velocidad constante. Entonces, a medida que la concentración de la especie oxidada disminuye, los valores de potencial experimentarán cambios hasta que la concentración sea nula en la superficie del electrodo. En ese momento, el flujo de la especie oxidada hacia la superficie del electrodo no será suficiente para aceptar todos los electrones forzados a circular a través de la interfaz. Como consecuencia, el potencial del electrodo se volverá más negativo hasta que se inicie un nuevo proceso de reducción en la interfaz (ver Figura 2.3).

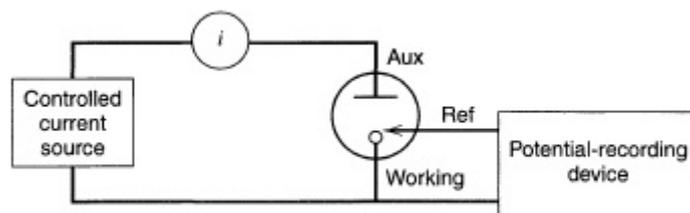


Figura 2.2: Diagrama simplificado de un equipo para realizar medidas de cronopotenciometría. [15].

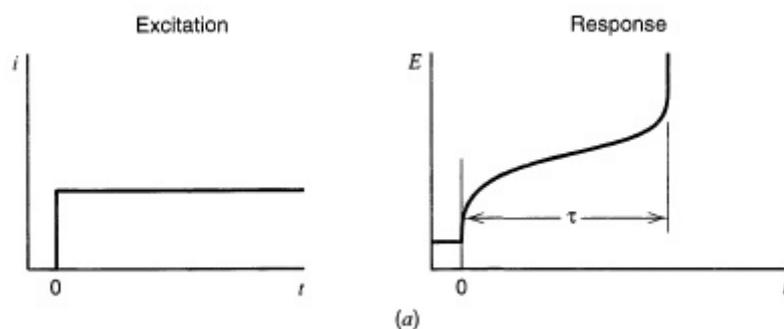


Figura 2.3: Perturbación y respuesta de un sistema electroquímico en donde ocurre una reacción de reducción durante una cronopotenciometría de corriente constante. [15].

### Pruebas de voltaje de circuito abierto

Las medidas de OCV permiten construir curvas de esta variable en función del SOC, las cuales pueden ser implementadas en un BMS para realizar estimaciones del SOC. Además, las medidas de OCV proporcionan información termodinámica sobre el sistema, como la estabilidad de la batería a lo largo del tiempo, en donde los cambios en el OCV pueden indicar la presencia de reacciones secundarias, degradación de los materiales activos, acumulación de productos de descomposición u otros fenómenos que puedan impactar sobre el rendimiento y la vida útil de la batería.

Como ya se ha visto, en el equilibrio, y para cada fase, el OCV puede ser calculado con la ya mencionada ecuación de Nernst (Ecuación (1.16)), siempre y cuando el electrodo presente un comportamiento Nernstiano. En ese sentido, el OCV de un electrodo dependerá de la cantidad de fases o soluciones sólidas y la cantidad de transiciones de fase que se puedan observar durante la carga/descarga del electrodo [62]. En el caso de una solución sólida, las reacciones químicas involucran cambios de composición, lo que implica una variación de la energía libre de Gibbs, lo cual también implica una variación del OCV [63]. Por contraparte, durante una transición de fase la energía libre de Gibbs se mantiene constante, por lo que el OCV se mantendrá también constante [63]. Por este motivo, una modificación del material activo o del inventario de litio disponible pueden modificar el OCV del electrodo, lo cual implica un cambio en el OCV de la batería.

Como ya se ha mencionado, cuando se habla del voltaje de una batería se hace referencia a la diferencia de potencial entre los electrodos positivo y negativo de la misma. En ese contexto, la curva de OCV vs. SOC se define a partir de las curvas de los dos electrodos, con la particularidad de que se deben considerar las relaciones entre la cantidad de material activo (la diferencia de capacidad) de los electrodos. Debido a esto, es posible que un electrodo esté completamente cargado/descargado mientras que el otro aún no haya alcanzado una descarga/carga completa [62]. En la mayoría de los casos, la curva OCV vs. SOC de cada electrodo individual no sufre modificaciones con el envejecimiento. Sin embargo, a pesar de esto, la curva OCV vs. SOC de la batería sí sufrirá modificaciones debido a que el envejecimiento afecta la diferencia de SOC entre los electrodos de la misma.

Previamente se ha definido al SOC como un valor que cambia con el nivel de carga de la batería, este toma un valor del 0% cuando la batería se encuentra completamente descargada, mientras que esta variable toma un valor del 100% cuando la batería se encuentra completamente cargada. Si bien esta definición es sencilla, resulta importante recurrir a una definición más rigurosa para poder darle un significado termodinámico. En ese sentido, el

SOC puede entenderse como la relación entre la capacidad remanente de una celda que se descarga a un determinado C-rate bajo ciertas condiciones ambientales, con la capacidad máxima medida a ese mismo C-rate y en las mismas condiciones [62]. En ese sentido, resulta importante destacar que la capacidad máxima no necesariamente coincidirá con la capacidad nominal, salvo que se emplee el mismo C-rate y las mismas condiciones ambientales. Por otra parte, el SOC también puede definirse como un estado termodinámico que expresa la relación entre los sitios remanentes disponibles para la intercalación de iones de litio y el número total de sitios disponibles [62]. En este caso, se entiende esta definición en el marco de una condición de equilibrio, en donde la capacidad es la máxima teórica posible. Desafortunadamente, esta definición no puede adaptarse a las baterías de litio-ion cuyos electrodos de trabajo no utilizan la totalidad de sus sitios de intercalación, pues esto implica que el SOC máximo no puede ser alcanzado. Entonces, surge la alternativa de emplear una definición universal que considere únicamente el máximo número de iones de litio intercambiables a una velocidad baja, es decir, en condiciones de pseudo-equilibrio (ver Ecuación (2.2)). En tales condiciones de pseudo-equilibrio (en donde se mide un pseudo-OCV), la definición resulta ser aplicable tanto a medias celdas, celdas completas y paquetes de baterías [62].

$$SOC = \frac{\text{Iones de Li}^+ \text{ remanentes intercambiables}}{\text{Iones de Li}^+ \text{ totales intercambiados}} = \frac{\text{Capacidad residual}_{C\text{-rates bajos}}}{\text{Máxima capacidad}_{C\text{-rates bajos}}} \quad (2.2)$$

Resulta importante destacar que, para cada SOH, el 100 % del SOC se encuentra disponible si se emplean condiciones de equilibrio o en su defecto bajas velocidades. Entonces, la escala del SOC (definida para las condiciones ambientales y el C-rate empleado) debe ser continuamente ajustada con el envejecimiento si se desea mantener la correspondencia entre el 100 % del SOC con la máxima capacidad disponible [62].

Para proceder con este estudio, se presentarán a continuación los métodos más comunes para medir la curva OCV vs. SOC.

#### *Técnica de valoración galvanostática intermitente:*

La técnica de valoración galvanostática intermitente (*Galvanostatic Intermittent Titration Technique, GITT*) consiste en la modificación del SOC de una celda mediante la aplicación de una corriente controlada combinada con periodos prolongados de relajación, los cuales evitan en gran medida los efectos cinéticos sobre el voltaje. Esto se debe a que luego de aplicada una corriente, el voltaje de la celda varía con el tiempo a causa de un gradiente de concentración formado en el electrolito y en la fase sólida durante la aplicación de la misma, por lo que un período de relajación ayuda a que dichos gradientes desaparezcan y se alcance un equilibrio [62].

La duración y la corriente aplicada en las etapas de carga/descarga, así como la duración de los tiempos de relajación, dependen de la temperatura de la celda y de la precisión requerida. En ese sentido, es importante considerar la presencia de reacciones lentas que puedan alterar el equilibrio y, por lo tanto, la precisión. Esto podría implicar asumir tiempos más prolongados de relajación y, por ende, mayores tiempos de medición. Asimismo, se destaca que los incrementos del SOC no necesariamente deben ser equidistantes. Resulta más deseable adquirir más datos en aquellas regiones no lineales de la curva, pues los cambios de pendiente se encuentran relacionados a cambios de fase. Una de las principales desventajas de estas pruebas es su larga duración, junto con el costo asociado de los equipos necesarios para realizar mediciones precisas de corriente en comparación con otras alternativas, como

el ciclado a bajas velocidades. Por otra parte, es importante señalar que, aunque esta técnica generalmente permite obtener medidas precisas del pseudo-OCV gracias a los prolongados períodos de relajamiento, existen casos en los que se puede observar histéresis, causada (por ejemplo) por procesos como los cambios de fase que ocurren durante la intercalación o deintercalación [62].

#### *Ciclado a bajas velocidades y prueba de pseudo-OCV:*

Una alternativa a la técnica de GITT que permite obtener medidas de manera más rápida es el ciclado a bajas velocidades. Esta técnica permite medir un pseudo-OCV empleando una corriente constante de carga/descarga, típicamente empleando C-rates iguales o menores a 0.04 C [62]. Si bien esta técnica permite obtener resultados más rápido en comparación con la técnica GITT, resulta imposible eliminar completamente las contribuciones cinéticas a pesar de que se empleen bajas velocidades de carga/descarga. De esta forma, se podrá observar histéresis entre la carga y descarga a causa de los efectos cinéticos, la cual deberá tenerse en cuenta y no deberá ser confundida con otros procesos causantes de histéresis como los ya mencionados cambios de fase que ocurren durante la litación/delitación.

#### **Espectroscopía electroquímica de voltaje**

La espectroscopía electroquímica de voltaje es un conjunto de técnicas que analizan el comportamiento de una celda o electrodo a partir del estudio del voltaje de la misma en función de su capacidad. En ese sentido, debido a que los cambios de voltaje en una celda o electrodo suelen ser pequeños y, en su mayoría, difíciles de visualizar en una curva de voltaje en función de la capacidad, esta técnica recurre a la diferenciación para amplificarlos [62]. Por lo tanto, se denominará como curva de capacidad incremental (*Incremental Capacity, IC*) a la derivada del voltaje con respecto a la capacidad en función del voltaje, mientras que se le llamará curva de voltaje diferencial (*Differential Voltage, DV*) cuando la derivada considerada sea la de la capacidad con respecto al voltaje en función de la capacidad. Es importante destacar que, en el caso de una celda, las curvas IC o DV se relacionan con sus electrodos correspondientes según las Ecuaciones (2.3) y (2.4).

$$\text{Curva DV: } \left(\frac{dV}{dQ}\right)_{\text{celda}} = \left(\frac{dV}{dQ}\right)_{\text{electrodo positivo}} - \left(\frac{dV}{dQ}\right)_{\text{electrodo negativo}} \quad (2.3)$$

$$\text{Curva IC: } \left(\frac{dQ}{dV}\right)_{\text{celda}} = \frac{1}{\left(\frac{dQ}{dV}\right)_{\text{electrodo positivo}} - \left(\frac{dQ}{dV}\right)_{\text{electrodo negativo}}} \quad (2.4)$$

Si bien las curvas IC y DV se construyen a partir de la misma información, ambas difieren en el tipo de lectura que se puede realizar con las mismas. En el caso de las curvas IC, los picos de estas indican los cambios de pendiente del voltaje en función de la capacidad, por lo que será más fácil identificar cuándo ocurren las transformaciones de fase. Por otra parte, los picos de las curvas DV indican los momentos en que solo hay una única fase.

Las curvas DV permiten identificar fácilmente las contribuciones del electrodo positivo y negativo, lo cual se debe a su naturaleza aditiva. No obstante, estas curvas son sensibles a la escala empleada y suelen requerir un ajuste para evitar la pérdida de información. Por otra parte, se debe tener en cuenta que la capacidad en estas curvas se representa en el eje de abscisas. Entonces, considerando que este valor cambia con el envejecimiento, se plantea la necesidad de normalizar o alinear las curvas en alguno de sus extremos, lo cual puede

ocasionar complicaciones a la hora de comparar resultados obtenidos si no se lleva esto a cabo.

A diferencia de las curvas DV, en las curvas IC no se puede observar de forma directa la contribución del electrodo negativo y positivo. Sin embargo, se debe destacar que en aquellos casos en los que el sistema cuente con electrodos compuestos por múltiples materiales activos, la señal individual de cada uno de estos si estará compuesta por la suma lineal de la contribución de estos materiales [62]. Una ventaja de estas curvas sobre las anteriores es que, como estas ubican el voltaje en el eje de las abscisas, no hace falta alinear las curvas a medida que envejece la batería. Adicionalmente, otra ventaja de ubicar al voltaje en el eje de las abscisas es que, al trabajar en situaciones alejadas del equilibrio las curvas IC permiten visualizar e incluso cuantificar los cambios en la resistencia interna de la celda a partir del corrimiento hacia voltajes más elevados/bajos durante la carga/descarga.

La variación que experimentan las curvas IC y DV con el envejecimiento de una batería permiten según el caso obtener información cuantitativa relevante asociada a los mecanismos de degradación. Un ejemplo de esto es el caso en que se compare el comportamiento de una misma celda frente a diferentes condiciones de trabajo (como temperatura o C-rate). Entonces, si se desean emplear las curvas de capacidad en función de los ciclos para realizar observaciones sobre la degradación, resulta necesario tener presente que la pérdida de capacidad y la degradación son conceptos diferentes. Esto último se debe a que distintos mecanismos de degradación pueden conducir a una misma pérdida de capacidad aparente, mientras que la degradación de un electrodo puede ocurrir sin una pérdida aparente de capacidad [62]. Por este motivo, las curvas IC y DV pueden representar una buena fuente de información, dado que curvas similares implican procesos de degradación similares, mientras que curvas diferentes indican procesos diferentes de degradación [62]. Esta propiedad de las curvas IC y DV habilita que mediante la simulación de modos de degradación se pueda llevar a cabo una comparación con curvas obtenidas experimentalmente. De esta forma, en aquellos casos en los que se logre simular correctamente el comportamiento de las curvas experimentales, se puede afirmar que la degradación seguida por estas se corresponda con la simulada. Por contraparte, la no correspondencia entre la curva simulada y experimental descarta el modelo de degradación.

En lo que respecta a la obtención de información cuantitativa con las curvas IC y DV para evaluar los modos de degradación. Esto no resulta sencillo dada la posibilidad de que múltiples modos de degradación se pueden presentar al mismo tiempo en la celda en diferentes proporciones y formas o a lo largo de su vida. Debido a esta complejidad, el uso exclusivo de estas curvas no permite realizar un análisis cuantitativo [62]. No obstante, estas curvas igualmente permiten obtener información básica cualitativa sobre los modos de degradación que se presentan durante el envejecimiento de una celda.

Anteriormente se mencionó que los modos de degradación se pueden clasificar en tres categorías: LAM, LLI y CL. Asimismo se comentó que la degradación que sufre una celda se relaciona con la alteración de la relación de capacidad entre el electrodo positivo y negativo. Entonces, al considerar las curvas DV, se sabrá que los modos de degradación clasificados como LLI no implicarán alteraciones sobre las curvas de los electrodos, aunque con ellos si se observará una reducción en el rango de capacidad bajo el cual podrá ciclarse el electrodo, es decir, se obtendrá la misma curva, pero no se podrá observar en todo su rango de capacidad nominal [62]. Por otra parte, en el caso de los modos de degradación clasificados como LAM, la señal del electrodo que se vea afectado por este tipo de modos se verá reducida en comparación con la del otro electrodo [62]. Por último, los modos de degradación

clasificados como CL no podrán ser visualizados con estas curvas, ya que el incremento de la resistencia de los electrodos o de la celda no implican un cambio de su capacidad [62].

En el caso de las curvas IC, la relación entre los cambios de la misma con los modos de degradación puede ejemplificarse a través de la analogía de Clepsydra (analogía de los vasos comunicantes) [62]. Esta asocia a la curva IC de una celda con un sistema de dos tanques intercomunicados que contienen líquido, en donde cada tanque representa uno de los dos electrodos. Con esta analogía, el voltaje de cada electrodo se asocia con el nivel de líquido de su tanque respectivo, por lo que la diferencia de altura entre ambos tanques se correlaciona con el voltaje de la celda. Asimismo, la cantidad de líquido en cada tanque se asocia con la capacidad de cada electrodo, en donde una mayor cantidad de líquido implica una mayor capacidad. Entonces, al modificarse el tamaño o la forma de cada tanque o el volumen de líquido dentro de cada uno, es posible establecer una correlación entre esta analogía, los modos de degradación y el impacto que estos tienen sobre el sistema. En el caso de la LAM en un electrodo, se puede asociar dicho proceso con la reducción del tamaño del tanque de este en relación con el del otro electrodo. Por lo tanto, se tendrá una reducción del volumen del tanque asociado, lo cual implicará que existe una menor cantidad de líquido (capacidad) para lograr alcanzar el mismo nivel de llenado (potencial), lo cual requiere modificar la forma del tanque. Entonces, esto implicaría reducir el área de la base del tanque, lo cual se relaciona con una reducción del área de pico en las curvas IC del electrodo. Se debe aclarar que el voltaje de los picos de la curva IC tanto del electrodo como de la celda se conservarán porque el OCV del electrodo afectado no cambiará. Por lo tanto, la presencia de LAM implicará una reducción del área del pico sin que se produzca un corrimiento del voltaje del mismo. En lo que respecta a la LLI, este se puede asociar con una pérdida de líquido, en donde ambos tanques se mantienen físicamente intactos, pero con una menor cantidad de líquido (pérdida de capacidad). Por lo tanto, si se considera un mismo estado inicial para un tanque (mismo nivel de líquido), el nivel del otro deberá ser menor. Entonces, se tendrá que a pesar de que un tanque se encuentre en su mismo estado inicial, se observará un cambio en la diferencia de niveles. Esta diferencia de niveles será menor durante la descarga y mayor durante la carga. Por lo tanto, la presencia de LLI implica que en la curva IC se observe un desplazamiento hacia voltajes más bajos durante una descarga y hacia voltajes más elevados durante una carga, a la vez que se observa una reducción del área de los picos. Finalmente, en lo que respecta a la CL, este se puede asociar con un alargamiento del tanque, lo cual se correlaciona en la curva IC como un ensanchamiento de los picos cuya área se mantiene constante (se conserva la capacidad y disminuye el voltaje). [62]

### **2.3. Modos de degradación asociados a un electrodo negativo a base de carbono**

En la introducción a este trabajo se comentó que uno de los electrodos negativos más utilizados para la construcción de baterías de litio-ion son los electrodos de carbono grafito. Asimismo, se comentó que el rendimiento de estos electrodos depende en gran medida de las características estructurales del material, como el tamaño, densidad y porosidad de las partículas.

Entre los principales procesos responsables de la degradación de las baterías que emplean estos electrodos, se encuentran el platinado de litio y la formación de la ya mencionada SEI. La formación de la SEI ocurre en la superficie de este electrodo, como resultado de reacciones

de descomposición de solventes, sales, iones de litio e impurezas. Específicamente, esta capa se forma cuando el potencial del electrodo de grafito desciende por debajo de la ventana de estabilidad del electrolito, lo cual puede ocurrir durante la carga de la batería [36]. De esta manera, el electrodo negativo de grafito se oxidará durante el proceso de intercalación de los iones de litio en la red de grafito, brindando la oportunidad para que los solventes e impurezas del electrolito reaccionen con los iones de litio y formen la SEI.

Debido a la formación y crecimiento de la SEI, no solo se consumen iones de litio, sino que también se produce un aumento en la resistencia al flujo de dichos iones. Como resultado, se produce un incremento de la resistencia a la transferencia de carga y de la impedancia del electrodo negativo, lo cual dificulta la cinética de intercalación del litio. En última instancia, esto limita tanto la densidad energética como la potencia que la batería puede brindar [36, 64, 65].

El incremento de la impedancia se encuentra influenciado por varios factores, tales como la velocidad de carga, el número de ciclos, la temperatura y el tamaño de partícula del electrodo negativo. A bajas temperaturas (entre 10 °C y 30 °C) y bajas velocidades de carga (0.05 C), la contribución del electrodo negativo a la impedancia total de la batería es baja. Esto se debe al pequeño tamaño del film formado en la superficie del electrodo bajo estas condiciones. En dicho caso, la baja velocidad de carga limita la cantidad de iones de litio excedentes que pueden reaccionar con el electrolito en lugar de participar en el proceso de intercalación. Por el contrario, temperaturas de operación más altas y mayores velocidades de carga fomentan las reacciones de formación de la SEI. Esto resulta en la formación de una capa más gruesa, una mayor LLI y un aumento de la impedancia. [64]

Una desventaja de la SEI es que, luego de formada, la misma presenta una composición, morfología y conductividad iónica heterogénea, lo cual favorece la deposición y crecimiento desproporcionado de dendritas en la superficie del electrodo [65]. Las dendritas son estructuras ramificadas de litio metálico que pueden formarse en el electrodo negativo y extenderse hasta el electrodo positivo, lo cual puede ocasionar un cortocircuito si estas logran romper el separador. Estas dendritas se forman debido a la distribución no uniforme de la corriente causada por los desbalances que introduce la SEI y el grado de orientación aleatoria de las partículas de grafito, especialmente durante la tercera y cuarta etapa del proceso de intercalación de los iones de litio [64]. Además, a medida que la temperatura y la velocidad de carga aumentan, se acelera la velocidad de deposición del litio metálico en aquellas regiones con mayor densidad de corriente [64]. Por otro lado, es importante destacar que la elevada área superficial de las dendritas acelera la descomposición del electrolito durante el ciclo de la batería, lo cual favorece la formación de la SEI sobre las mismas. Además, a medida que la batería se cicla, el espesor de la SEI aumenta. Este incremento en el espesor no solo resulta en un aumento de la impedancia de la capa, sino que también la vuelve más susceptible a la expansión y contracción de la red cristalina del grafito durante los procesos de litación y delitación, lo cual puede comprometer la integridad física de la SEI [65].

Controlar la composición química, morfología y estabilidad de la SEI es un desafío complejo debido a la influencia de varios factores en su proceso de formación. Estos factores incluyen el tipo de grafito utilizado, la morfología específica del grafito, la composición del electrolito, las condiciones electroquímicas y la temperatura de la celda [36]. La mayor fracción de la SEI se forma durante el primer ciclo de la batería, lo que generalmente resulta en una pérdida irreversible del 10 % de la capacidad en este tipo de electrodos [36, 65]. Con el fin de evitar una pérdida adicional de capacidad por crecimiento de la SEI, esta debe tener una composición, morfología y conductividad iónica lo más homogénea posible. Además,

esta debe ser flexible y resistente para adaptarse a los esfuerzos mecánicos generados por los cambios de volumen, y eléctricamente aislante para prevenir la descomposición continua del electrolito [36, 65].

Idealmente, la SEI debe tener una alta resistencia eléctrica, permeabilidad, conductividad iónica y selectividad hacia los iones de litio. Además, esta debe ser insoluble en el electrolito y estable en un amplio rango de potenciales y temperaturas. De esta manera, una SEI ideal debe proteger al electrodo impidiendo que este reaccione con el electrolito, a la vez que permite el flujo de iones de litio hacia o desde el grafito. Durante el ciclo de la batería, las capas de SEI se vuelven inestables debido a la expansión y contracción del grafito durante los procesos de intercalación y deintercalación. Esto puede dar lugar al desprendimiento de las capas de la misma (ver Figura 2.4), lo cual habilita nuevamente a que ocurra la formación de la SEI [64]. Por otra parte, la insolubilidad de la SEI evita la pérdida irreversible de capacidad a causa de la formación de una nueva capa sobre el electrodo. Por lo tanto, una SEI bien formada es esencial para el correcto funcionamiento de las baterías de litio-ion, a pesar de la pérdida de capacidad y aumento de la impedancia que implica su formación inicial [36].

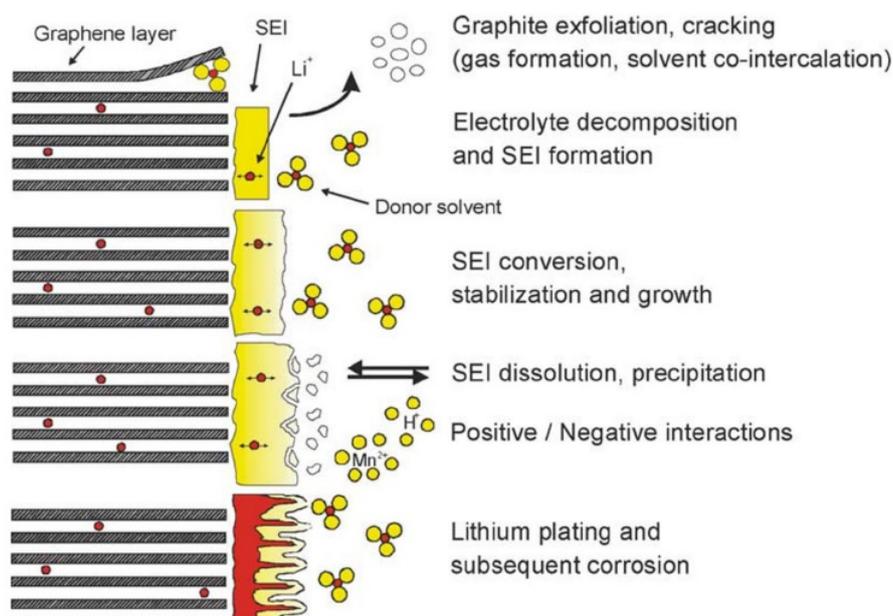


Figura 2.4: Esquema de formación y degradación de la SEI en electrodos negativos de grafito. [66]

Debido a la formación de una SEI no ideal y a la continua reorganización de sus capas, así como a la degradación constante del electrolito en el electrodo negativo, se considera que este fenómeno es uno de los principales mecanismos de degradación en las baterías que los utilizan. Los principales efectos de este fenómeno consisten en una disminución del inventario de litio y un aumento en la resistencia, lo cual implica un incremento en el potencial del electrodo negativo y, a su vez, una reducción/aumento del potencial de descarga/carga de la batería [36, 64].

Como ya se ha visto, la formación de la SEI se encuentra directamente relacionada con el tipo de electrolito utilizado, los cuales pueden contener diversas sales y disolventes (como carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y metil etil carbonato). En la Figura 2.5 se muestra un ejemplo de la SEI formada con un electrolito compuesto de carbonato de propileno y carbonato de etileno a diferentes voltajes. La composición de la SEI involucra la reacción de trazas de agua presentes en el electrolito con las sales de litio fluora-

das que lo conforman (como el  $\text{LiPF}_6$ ), dando lugar a productos comunes como el fluoruro de litio ( $\text{LiF}$ ) y el ácido fluorhídrico ( $\text{HF}$ ) [65]. Además, los carbonatos presentes en los disolventes del electrolito pueden descomponerse para formar productos como el  $\text{R-OCO}_2\text{Li}$  o  $\text{CO}_2\text{OLi}$ . A su vez, el  $\text{R-OCO}_2\text{Li}$  puede reducirse ante la presencia de  $\text{CO}_2$  y trazas de agua presentes en el electrolito, formando en el proceso carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), el cual puede reaccionar con el carbonato de etileno para dar productos de transesterificación [64].

Otro aspecto a resaltar sobre estos electrodos es que, ante la presencia de aniones contaminantes, como el fluoruro, que reaccionan de manera no uniforme con el litio, puede darse la formación de productos insolubles en la superficie de las partículas de grafito, las cuales actúan como aislantes eléctricos inestables [64]. Además, la disolución de metales presentes en el electrodo positivo debido a la presencia de trazas de ácido fluorhídrico en el electrolito puede ocasionar la deposición de cationes contaminantes, como Mn, Co y Fe, en la superficie del electrodo negativo [64].

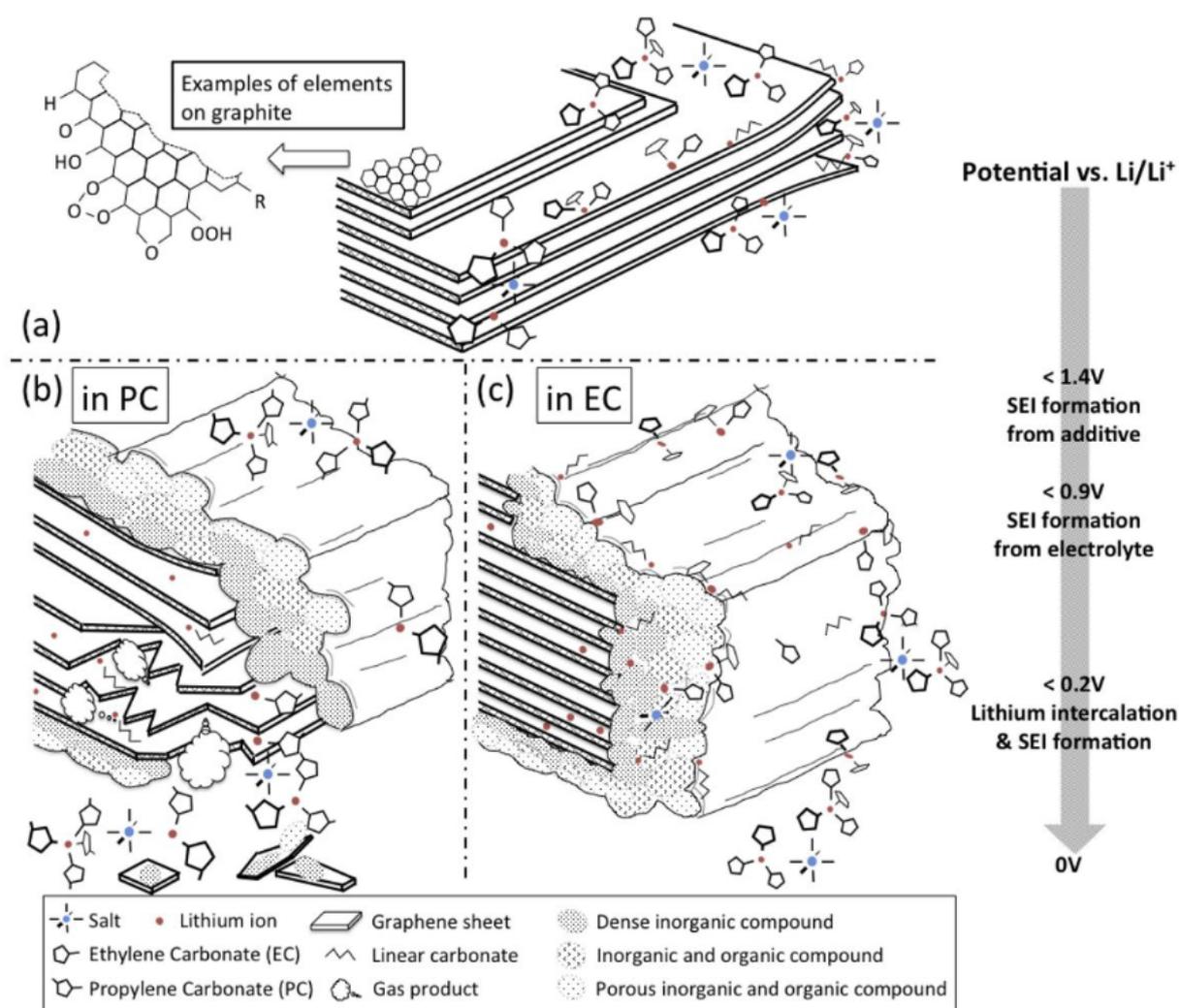


Figura 2.5: Esquema de formación de la SEI en un electrodo negativo: (a) capas de grafito rodeadas de sales y disolventes del electrolito por encima de 1.4 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , (b) intercalación de carbonato de propileno con iones de litio en las capas de grafito por debajo de 0.9 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , lo cual produce exfoliaciones (razón por la cual este compuesto no es utilizado para formular electrolitos comerciales), y (c) formación estable de la capa de SEI en el electrolito a base de carbonato de etileno por debajo de 0.9 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (se destaca que la parte del plano presenta una capa de SEI más delgada y el borde presenta una capa de SEI más gruesa). [36]

Resulta interesante destacar que, para el diseño de las baterías de litio-ion se suelen utilizar dimensiones geométricas superiores para el electrodo negativo en comparación con el electrodo positivo para prevenir la formación de dendritas de litio en los extremos del electrodo negativo [64]. Además, para evitar la aparición de dendritas durante la carga, se suele adicionar una capacidad en exceso al electrodo negativo en relación al electrodo positivo, siendo este exceso aproximadamente del 10 % [36]. De esta manera, se evitan alcanzar densidades de carga elevadas que fomenten el crecimiento de dendritas [64].

Otro aspecto destacado de los electrodos negativos de carbono grafito es que idealmente estos deben contar con una superficie de electrodo elevada en relación a la superficie activa. Esto se debe a que una mayor superficie de electrodo facilita la difusión de los iones de litio a través de los caminos más cortos entre las partículas de grafito, lo que permite alcanzar velocidades de carga/descarga más elevadas y mejora la capacidad de la batería [64]. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que una mayor superficie implica un mayor consumo de litio durante la formación de la SEI, lo que resulta en una pérdida irreversible de capacidad y una disminución de la densidad energética de la batería [36, 64].

Por otra parte, el ciclado a grandes velocidades de carga y con estados de carga elevados produce esfuerzos mecánicos sobre la red cristalina del electrodo negativo. Esto se debe a que se forma un gradiente de iones de litio a causa de los procesos de intercalación. Entonces, si este gradiente de iones es lo suficientemente grande, se puede generar un gradiente de distancias interatómicas. Por lo tanto, dichos gradientes de distancias darán origen a los esfuerzos mecánicos, los cuales provocarán rajaduras y fisuras que fragmenten las partículas de grafito, disminuyendo así su orientación estructural. Esta pérdida de orientación de las partículas permite incrementar la conductividad iónica, a la vez que reduce la resistencia óhmica y provoca una pérdida irreversible de capacidad. Que la orientación de las partículas de grafito tenga un impacto sobre la capacidad reversible del electrodo negativo se debe a que la cinética de intercalación de los iones de litio se ve dificultada en partículas con menor orientación, pues en estas se forman nuevas interfaces entre cristalitas que pueden dar lugar a reacciones irreversibles entre los iones de litio y el electrolito. A pesar de que la estructura cristalina del electrodo negativo típicamente no cambie con el envejecimiento, existen reportes de cambios estructurales que implican un desordenamiento de la estructura durante la primera y tercera fase del proceso de intercalación de iones de litio en estos electrodos. De todas maneras, se ha reportado que estos cambios estructurales no contribuyen tanto como la formación de la SEI o el platinado de litio en la degradación de la batería. [64]

Otro aspecto que influye en el rendimiento de estos electrodos es el tamaño y densidad de partícula, teniéndose que para aquellas partículas más pequeñas se tiene una mayor superficie de contacto con el electrolito. Dicha superficie estará disponible para el proceso de intercalación/deintercalación, lo cual permite alcanzar velocidades de transferencia iónica más elevadas e incrementar la eficiencia de la batería. No obstante, se debe recordar que mayores velocidades de reacción conllevan a un incremento en la generación de calor interno, lo cual puede derivar en una pérdida irreversible de capacidad. En lo que respecta a la densidad, una densidad mayor contribuye a una mayor resiliencia térmica del electrodo y a una menor porosidad de partícula, lo cual se correlaciona con una superficie activa inferior. Por otra parte, una superficie activa inferior conlleva un menor contacto entre las partículas del electrodo y el electrolito, por lo que las velocidades alcanzables serán inferiores al igual que la generación de calor, lo cual implica que cuanto mayor sea la densidad de las partículas menor será la capacidad irreversible del electrodo. [64]

Finalmente, otro aspecto a destacar de los electrodos de grafito es que existen diversos fac-

tores que alteran el proceso de formación de litio metálico sobre la superficie de los mismos, entre los cuales se destacan: la naturaleza del electrolito, la relación de capacidades entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, la temperatura de operación y la velocidad de descarga. Estos factores afectan la cinética de la reacción de platinado y la velocidad de difusión del litio, favoreciéndose el platinado frente a la intercalación del litio. [64]

## 2.4. Modos de degradación asociados a un electrodo positivo del tipo NMC

Como ya se ha comentado en la introducción a este trabajo, uno de los electrodos positivos con los que se puede construir una batería de litio-ion es el de NMC, el cual cuenta con una buena estabilidad estructural y una excelente reversibilidad. La característica principal de estos electrodos es su estructura, formada por capas compuestas por tres metales de transición. Los electrodos de NMC se derivaron de los inestables electrodos de  $\text{LiNiO}_2$  mediante la introducción de los metales de transición Co y Mn como sustitutos del Ni. Asimismo, se ha explicado que existen dos subcategorías principales de electrodos de NMC: aquellos con una proporción equitativa de Ni, Mn y Co ( $\text{LiNi}_{x/3}\text{Mn}_{x/3}\text{Co}_{x/3}\text{O}_2$ ) y aquellos enriquecidos en Ni en comparación con el Mn y Co ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ , en donde generalmente  $x \geq 0.5$ ). La mayoría de los mecanismos de degradación de estos electrodos son generalmente independientes de la proporción de los tres metales de transición utilizados, ya que la estructura de estos electrodos es similar [47]. Sin embargo, se ha destacado que los electrodos que presentan una mayor proporción de Ni permiten construir baterías con mayores capacidades a costa de una mayor velocidad de degradación, lo cual se debe a una mayor susceptibilidad frente a los efectos de las velocidades de carga/descarga aplicadas y a una menor estabilidad estructural de los materiales [47, 67]. A pesar de sus desventajas, los electrodos de NMC ricos en Ni presentan capacidades en el entorno de los 200-250  $\text{mAh/g}$ , a la vez que poseen elevados voltajes de alrededor de 4.3V *vs*  $\text{Li/Li}^+$  [67]. Considerando que los electrodos de NMC serán objeto de estudio en este trabajo, resulta fundamental no solo estudiar los modos de degradación de estos electrodos cualquiera sea su composición, sino que también será importante entender en detalle los mecanismos que impulsan la degradación en los electrodos de este tipo.

Los electrodos positivos de NMC poseen una estructura cristalina romboédrica ordenados en una red cúbica compacta. En esta estructura, los átomos de oxígeno forman los vértices de octaedros que son ocupados por litio o metales de transición, de tal forma que se tienen capas de litio y capas de óxidos de metales de transición intercaladas por capas de oxígeno (ver Figura 2.6).

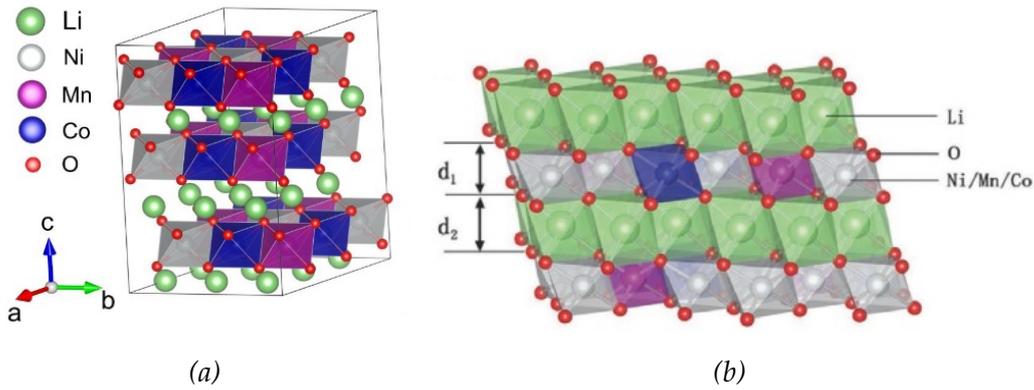


Figura 2.6: (a) Esquema de la estructura de capas de los electrodos positivos de NMC con una proporción 1:1:1 [68]. (b) Esquema de la estructura de capas de los electrodos positivos de NMC con una proporción enriquecida en Ni [69].

La estructura de estos electrodos es del tipo bidimensional, por lo que la difusión del litio se dará en función de esta geometría. En ese sentido, se sabe que existen dos tipos de rutas de difusión posibles. La primera de ellas involucra el movimiento del catión litio desde un sitio octaédrico hacia el siguiente, pasando por los sitios tetraédricos intermedios (ver Figura 2.7a), mientras que la segunda ruta involucra la interacción con pares de oxígeno (ver Figura 2.7b). En una primera instancia, es sabido que durante el comienzo de la delitaci3n se puede observar un predominio de la ruta de pares de oxígeno, mientras que una vez extraído un tercio de los iones de litio la ruta predominante pasa a ser la tetraédrica [67].

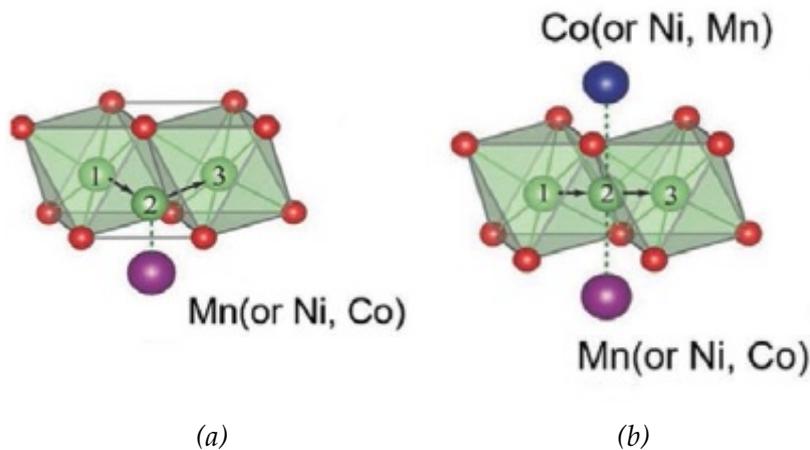


Figura 2.7: (a) Esquema de la ruta de difusión tetraédrica de los iones de litio en electrodos de NMC [69]. (b) Esquema de la ruta de difusión de pares de oxígeno de los iones de litio en electrodos de NMC [69].

La introducci3n de metales de transici3n como Co y Mn permite combinar las ventajas de diferentes 3xidos estratificados del tipo  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni, Co o Mn}$ ), con el fin de formar un electrodo con una menor toxicidad, mayor estabilidad térmica, superior estabilidad electroquímica, capacidad reversible más elevada, costos menores, etc. [48]. Sin embargo, la presencia de diferentes metales de transici3n origina una interacci3n electroquímica complicada que involucra diferentes estados de oxidaci3n durante los procesos de carga y descarga. Por ejemplo, cuando se remueve litio de la estructura de este electrodo (descarga de la batería), los metales de transici3n incrementan su estado de oxidaci3n, lo que crea una uni3n

entre átomos de oxígeno de la estructura con estos metales [47]. Esto resulta importante ya que los enlaces en donde participan los metales de transición y no los iones por si solos son los que determinen la estabilidad de la estructura [70].

Para el caso de los electrodos de NMC, un mayor contenido de Ni se asocia con una mayor capacidad y una disminución de la estabilidad de la estructura del electrodo. Dicho aumento de capacidad se debe a que un incremento de los iones de Ni conlleva a un aumento de los iones de Ni de elevada valencia ( $\text{Ni}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{4+}$ ) [47, 67, 71]. Es decir, un mayor número de electrones podrá participar electroquímicamente en los procesos de la batería dado que la primera transición involucra el cambio desde el estado de oxidación  $\text{Ni}^{2+}$  hacia el  $\text{Ni}^{3+}$ , para luego alcanzar el estado  $\text{Ni}^{4+}$ . Desafortunadamente, los iones  $\text{Ni}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{4+}$  tienden a reaccionar con el electrolito cuando el SOC es elevado (pues su concentración es mayor en este caso), desestabilizando la estructura en el proceso [67]. En ese sentido, el  $\text{Ni}^{4+}$  y  $\text{Ni}^{3+}$  se encontrarán disponibles para reaccionar con el electrolito y de esta forma dar lugar a una interfaz electrodo positivo-electrolito (*Cathode Electrolyte Interphase*, CEI) [47]. Dicha CEI tiene en común varios aspectos con la ya descrita SEI, ocurriendo que la formación de la misma reduce el número de iones de litio disponibles, incrementa la impedancia y reduce la capacidad de la batería.

La razón por la cual se emplea Mn en los electrodos de NMC es debido a que estos introducen estabilidad estructural en lo que de lo contrario sería una inestable estructura de  $\text{LiNiO}_2$  [70, 71]. Por ejemplo, en el caso del  $\text{Mn}^{4+}$ , se tiene que este ion forma fuertes enlaces con el resto de los metales de transición [70]. Además, el mismo no puede oxidarse por encima de ese estado y, por lo tanto, no puede participar electroquímicamente en el proceso de delitiación, lo cual mantiene la estructura cristalina estable y le confiere una mayor vida útil a la batería [47, 48]. Por lo tanto, aquellos electrodos de NMC con un relativamente bajo contenido de Mn no serán capaces de alcanzar voltajes de corte elevados en comparación con electrodos que si poseen un contenido adecuado de  $\text{Mn}^{4+}$  como estabilizador de la estructura. A pesar de estos beneficios, el Mn también puede perjudicar en ciertos aspectos el rendimiento de la batería, como ocurre con el ion  $\text{Mn}^{3+}$ , cuyos débiles enlaces (en relación con otros metales y otros estados de oxidación del Mn) debilitan la estructura del electrodo de NMC [70].

En lo que respecta al Co, este elemento se adiciona para favorecer la resistencia frente al uso de elevadas corrientes de carga o descarga durante cortos períodos de tiempo, a la vez que dificulta el proceso de mezcla de cationes (el cual se describe más adelante) [67, 71]. Se debe destacar que la adición de este elemento disminuye ligeramente la capacidad en comparación con una estructura con un mayor contenido de Ni y menor de Co. Asimismo, se destaca que, a diferencia del Mn, la adición de proporciones de Co inferiores a un tercio no perjudica notoriamente la estabilidad de la estructura. Considerando el caso de electrodos de NMC con una proporción 1:1:1, el par  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$  es responsable de la mayor parte de la capacidad de ciclo hasta la deintercalación/intercalación de dos tercios del Li [48]. Luego de completados los cambios de valencia del Ni, se produce la transición del Co entre los estados de oxidación  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Co}^{4+}$  [48], lo cual involucra el tercio restante de los iones de Li (lo cual se debe a que esta transición solo implica un electrón).

Considerando las explicaciones anteriores y teniendo en cuenta los cálculos computacionales de [70], se puede visualizar en el diagrama de energía de mezcla de fases sólidas (ver Figura 2.8) las tendencias de estabilidad esperadas. En dicho diagrama se puede observar que un aumento de Co mantiene la estabilidad estructural hasta que se alcanza una este-

quiometría 1:1:1 de Ni, Mn y Co, lo cual se asocia con la conservación de los enlaces  $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$  y  $\text{Ni}^{2+}-\text{Mn}^{4+}$  [70]. Por otra parte, se puede ver cómo la adición de Mn estabilizaría una estructura con un elevado contenido de Ni, aunque también se destaca cómo un mayor contenido de Mn compromete la estabilidad estructural, lo cual se debe a que las fases  $\text{LiCoO}_2$  y  $\text{LiNO}_2$  se vuelven inmiscibles en la fase  $\text{LiMnO}_2$ . Dicha inmiscibilidad se asocia a la preponderancia de la especie  $\text{Mn}^{2+}$ , cuya fuerza de enlace con otros metales de transición resulta menor que el de otras especies [70].

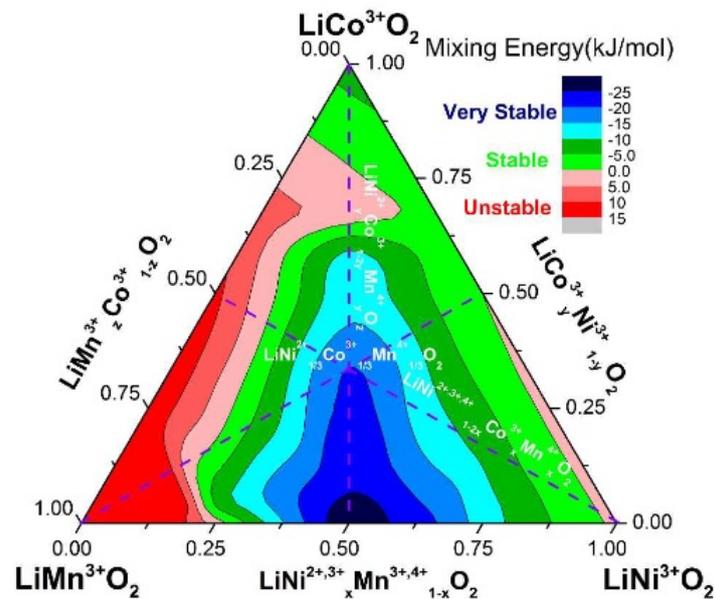


Figura 2.8: Diagrama de energías de mezcla de fases sólidas  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}$  o  $\text{Mn}$ ), determinadas computacionalmente. [70]

La solubilidad del Mn en la fase  $\text{LiCoO}_2$  se puede asociar con el fuerte enlace  $\text{Co}^{3+}-\text{Co}^{3+}$ , el cual compensa el débil enlace  $\text{Co}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ , mientras que la fase  $\text{LiCoO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  resultan solubles gracias al fuerte enlace  $\text{Co}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$  [70]. Adicionalmente, la importancia del Mn como estabilizante de la estructura también puede ser observada al destacarse que la fase  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  es la más estable de todas, lo cual se debe a la presencia de un gran número de enlaces  $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$  y  $\text{Ni}^{2+}-\text{Mn}^{4+}$  [70].

Si ahora nos enfocamos en los electrodos de NMC enriquecidos en Ni, comenzaremos por destacar nuevamente que, a pesar de que estos presentan mayores capacidades específicas que sus contrapartes con menores proporciones de Ni (ver Figura 2.9), los mismos experimentan envejecimientos más acelerados (ver Figura 2.10), especialmente cuando se alcanzan SOC más elevados [67].

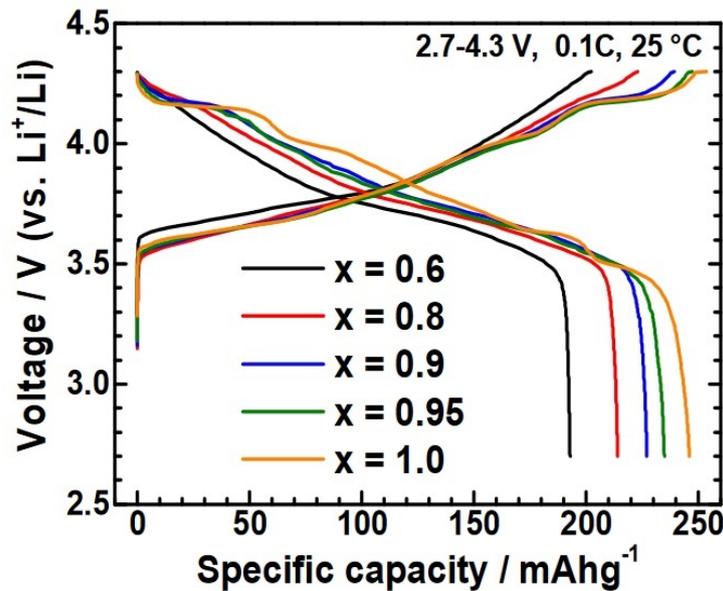


Figura 2.9: Primeros ciclos de carga y descarga para  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$  ( $x = 0.6, 0.8, 0.9, 0.95$  y  $1$ ) vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Ciclado realizado a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  en el rango de  $2.7\text{ V}$  a  $4.3\text{ V}$  y a  $0.1\text{ C}$ . [72]

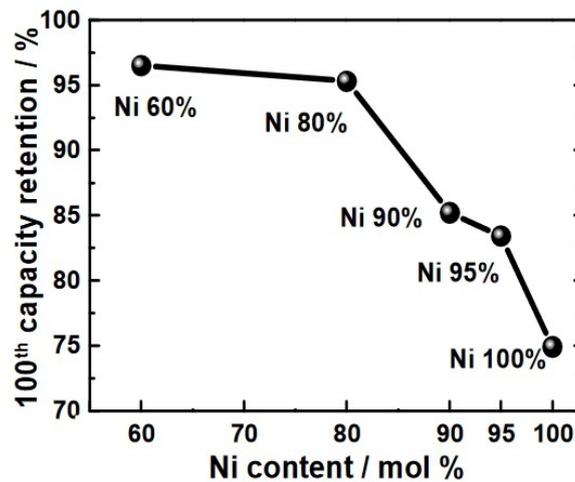


Figura 2.10: Retención de la capacidad luego de 100 ciclos a  $0.5\text{ C}$  para diferentes electrodos de NMC con diferentes contenidos de Ni. [72]

### Transformaciones de fase:

Durante el proceso de litiación/delitiación de un electrodo de NMC, se pueden observar hasta tres transiciones de fase (involucrando 4 fases) dependiendo del contenido de Ni [67, 71, 73]. La primera fase se denomina usualmente como H1 y esta es de simetría hexagonal-1, la cual sufre un cambio hacia una segunda fase de simetría monoclinica denominada M durante la delitiación. Luego, esta fase M se transforma en una tercera fase de simetría hexagonal diferente a H1 denominada H2. Finalmente, la fase H2 se transforma en una tercera fase de simetría hexagonal diferente a H1 y H2 denominada H3. En el caso de los electrodos de NCM con una proporción de Ni superior al 80 %, se logran observar las 3 transiciones de fase, mientras que algunas transiciones como la H2/H3 pueden no ser visualizadas para electrodos de NMC con concentraciones inferiores de Ni (ver Figura 2.11). Dichas transiciones ocurren en tales electrodos a  $3.7\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$  en el caso de la transición H1/M,  $4.0\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$  en el caso M/H2 y  $4.2\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$  en el caso H2/H3 [67, 73].

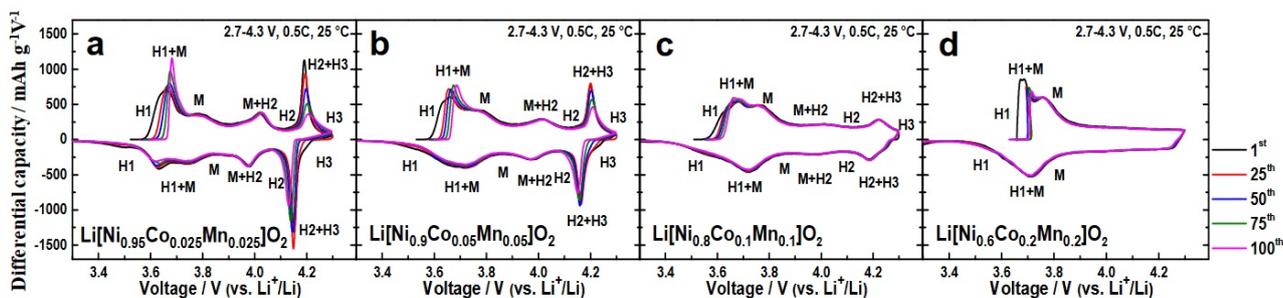


Figura 2.11: Curvas IC de  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$  vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ : (a)  $x = 0.95$ , (b)  $x = 0.9$ , (c)  $x = 0.8$  y (d)  $x = 0.6$ . [72]

La transición H2/H3 presente en electrodos de NMC con un contenido elevado de Ni (alrededor de 4.11 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  para un electrodo con una proporción 8:1:1) ocurre en un rango de voltaje considerado inestable para estos electrodos pero estable para electrodos con una menor proporción de Ni, esto se debe a que para elevados estados de delitaci3n del electrodo dicha transici3n involucra una contracci3n de la red cristalina que reduce la capacidad del electrodo (ver Figuras 2.12 y 2.13) [67]. Dicha contracci3n de la red se debe a cambios en las fuerzas de repulsi3n causados por desbalances de cargas entre regiones con un mayor contenido de litio que otras [47]. Por otra parte, para voltajes superiores a 4.4 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  todos los tipos de electrodos de NMC se encuentran en una regi3n inestables (ver Figura 2.13).

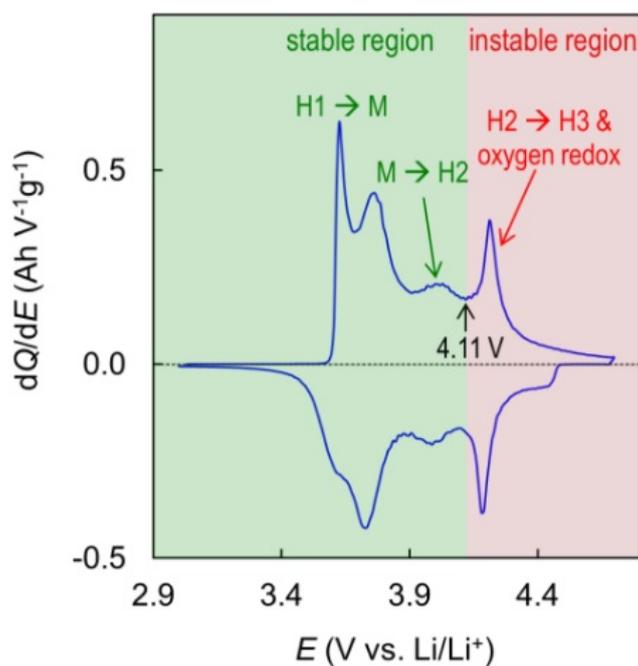


Figura 2.12: Curva IC con regiones de estabilidad e inestabilidad de un electrodo de NMC con una composici3n 8:1:1 vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . [74]

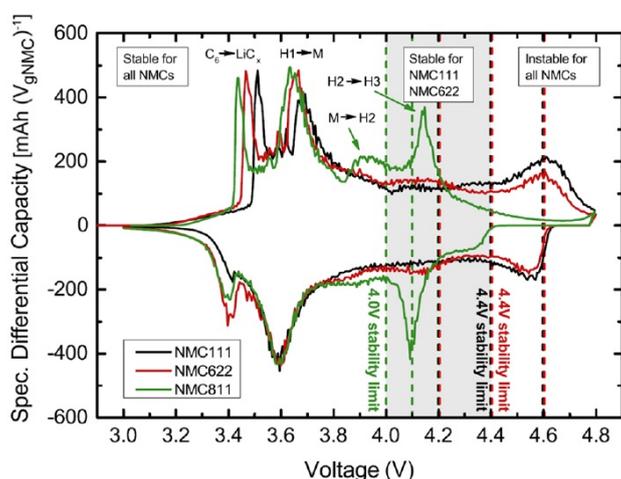


Figura 2.13: Curva IC de electrodos de NMC con diferentes composiciones vs. grafito. Se destacan las regiones de potenciales estables e inestables. [73]

Una vez presentadas las características electroquímicas principales de los electrodos de NMC ricos en Ni, resulta fundamental comprender para el desarrollo de este trabajo los mecanismos que dan origen a su degradación. Estos mecanismos son los siguientes: presencia de impurezas, desordenamiento catiónico, reconstrucción de la superficie, liberación de gases en la superficie del electrodo, disolución de metales de transición, formación de grietas intragranulares e intergranulares y falta de estabilidad térmica [67]. Estos mecanismos pueden ser clasificados en dos tipos: químicos o mecánicos. Los mecanismos químicos involucran reacciones que producen sustancias que dañan la superficie, mientras que los mecanismos mecánicos se relacionan con un daño estructural de los materiales activos.

### Presencia de impurezas:

La formación de impurezas en electrodos de NMC ricos en Ni es un proceso inevitable que deriva en la aparición de especies como  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  y  $\text{LiHCO}_3$ , las cuales se transforman eventualmente en  $\text{LiOH}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  durante el almacenamiento de la batería [67]. De forma de poder lograr una síntesis adecuada de los electrodos de NMC ricos en Ni, es necesario emplear excesos de sales de litio con el fin de compensar pérdidas de litio por la volatilidad del mismo durante la calcinación que requiere la síntesis [47, 67]. Una de las desventajas de usar dicho exceso es la posibilidad de que se den reacciones en la superficie del electrodo con el agua, oxígeno y dióxido de carbono del aire [67]. Dichas reacciones formarán las impurezas ya mencionadas en forma de una capa superficial, la cual será más gruesa cuanto mayor sea el contenido de Ni a causa de las menores temperaturas y mayores purzas de oxígeno requeridas durante la calcinación [67]. De manera similar, una capa superficial puede ser formada cuando el electrodo entra en contacto con las mismas especies presentes en el electrolito, lo cual también puede ocasionar el desprendimiento de oxígeno, lo cual puede implicar un riesgo de ruptura de la batería si la acumulación de dicho gas conlleva a un gran aumento de la presión. Asimismo, los iones de  $\text{Ni}^{3+}$  pueden participar en reacciones de formación de estas impurezas mediante la oxidación del oxígeno de la red a  $\text{O}^{2-}$ , especie que no solo puede reaccionar con el litio para formar impurezas, sino que también puede dar lugar al desprendimiento de oxígeno [67]. La composición real y la cantidad de impurezas superficiales varían según los parámetros de síntesis y las condiciones de almacenamiento, como la temperatura y la humedad del aire. Asimismo, el efecto inmediato de la capa superficial sobre el electrodo es incrementar la impedancia del electrodo y dificultar la difusión del litio.

### **Desordenamiento catiónico:**

El desordenamiento catiónico involucra la migración de especies de metales de transición hacia sitios correspondientes al  $\text{Li}^+$ , lo cual conlleva a la transformación de la estructura cristalina. Dicha transformación bloquea la difusión del  $\text{Li}^+$ , y la misma es más frecuente en electrodos con mayores contenidos de Ni, expuestos a elevadas temperaturas de operación, con elevados voltajes de corte y mayores SOC [47, 48, 67]. Por otra parte, se destaca que la adición de Co o el agregado de excesos de sales de litio ayudan a evitar este desordenamiento [48, 67].

Cuanto mayor sea la proporción de Ni, mayor será la fracción de iones de este elemento con una elevada valencia, lo cual favorece los procesos de desordenamiento. En particular, los iones de  $\text{Ni}^{2+}$  ubicados en las capas del material poseen un radio atómico similar al  $\text{Li}^+$ , lo cual facilita la migración de este ion hacia las posiciones cristalinas del  $\text{Li}^+$ . Adicionalmente, el ion  $\text{Mn}^{4+}$  puede ser reemplazado en la red por el Ni en electrodos con grandes proporciones de Ni, lo cual implica un incremento de la valencia del Ni e impide que este posteriormente remplace al  $\text{Li}^+$ . Sin embargo, dado que el contenido de Ni en estos electrodos positivos es superior, igualmente existirá una gran cantidad de  $\text{Ni}^{2+}$  que pueda migrar hacia los sitios del  $\text{Li}^+$ , como ya se ha mencionado. [47]

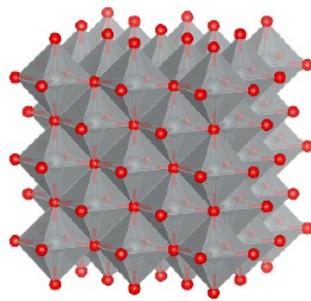
El exceso de sales de litio empleadas durante la síntesis de estos electrodos ayuda a evitar el desordenamiento catiónico, sin embargo, existe una relación de compromiso entre la reducción de este fenómeno, y la formación de impurezas [67]. Asimismo, el desordenamiento catiónico también puede verse incrementado si se emplean tanto bajos como altos excesos de estas sales. Un bajo exceso deriva en un desordenamiento como consecuencia de la volatilización del litio durante el proceso de fabricación, esta induce la formación de vacancias en la red cristalina que reducen el grosor de las capas de litio de la estructura del electrodo, lo cual favorece el desordenamiento catiónico [67]. Por contraparte, un exceso de sales de litio permite que el  $\text{Li}^+$  remplace a los metales de transición, resultando esto en la expansión de la capa de metales de transición y una consecuente reducción del grosor de la capa de litio, lo cual reduce la movilidad de los iones  $\text{Li}^+$ , favorece el desordenamiento catiónico y disminuye la cantidad de Li y Ni activos [47, 67]. De esta forma, solo una proporción optimizada permite la expansión de las capas de litio y la contracción de las capas de metales de transición, evitando de forma tal que se evite el desordenamiento de la estructura. Otro aspecto a considerar es la temperatura y el tiempo de calentamiento con el cual se realiza la síntesis de estos electrodos, siendo estos factores importantes a la hora de determinar el grado de desorden catiónico de la estructura. En particular, se requieren menores tiempos de calentamiento cuanto mayor sea la temperatura empleada, aunque, de todas formas, se deben tener en cuenta todos los efectos de la temperatura de síntesis (que serán vistos más adelante) y la presencia de especies de Co (las cuales pueden facilitar la formación de una estructura estable y deficiente en litio a bajas temperaturas a la vez que dificultan el desorden catiónico a altas temperaturas) [67].

### **Reconstrucción de la superficie:**

La reconstrucción de la superficie de electrodos de NMC ricos en Ni involucra una serie de transiciones de fase que ocurre principalmente sobre la superficie del material, las cuales modifican la estructura en una de capas de espinela y una de sal de roca. Dicho proceso involucra la combinación del desordenamiento catiónico y la pérdida de oxígeno de la red cristalina. El mismo ocurre tanto durante la síntesis del material como durante el ciclado del electrodo, específicamente durante la transición H2/H3 de la estructura (SOC de aproxi-

madamente 70 %) [47, 67]. Asimismo, la liberación de oxígeno por la formación de esta fase produce una gran cantidad de calor que puede desencadenar el embalamiento térmico de la batería además de los perjuicios que la liberación del oxígeno conlleva, como la reacción del mismo con el electrolito o el aumento de la presión [47].

La formación de la fase de sal de roca se ve acelerada cuanto mayor sea el contenido de Ni, el SOC, la temperatura del electrodo, el voltaje de corte y la presencia de defectos cristalinos en la estructura original, en donde las principales consecuencias implican la reducción de la conductividad iónica y el bloqueo las vías de difusión del Li [67]. Por otra parte, durante el ciclado de estos electrodos, la fase de sal de roca puede crecer sobre los bordes del electrodo y atrapar iones de litio dentro del mismo, lo cual implica una pérdida del inventario de litio y una consecuente reducción del SOC máximo alcanzable [67].



*Figura 2.14: Esquema de estructura del tipo sal de roca (Fm3m) con coordinación octaédrica de metales de transición (gris) y oxígeno (rojo). [75]*

### **Liberación de gases en la superficie del electrodo:**

La liberación de gases como oxígeno o dióxido de carbono dentro de una batería conlleva un riesgo de seguridad para esta, siendo especialmente peligroso la acumulación de los mismos y el consecuente aumento de la presión interna que esto implica, lo cual puede derivar en daños mecánicos o incluso la explosión de la batería. Asimismo, las reacciones involucradas en la liberación de gases son generalmente exotérmicas, lo cual puede desencadenar al embalamiento térmico de la batería [67].

Los cátodos ricos en Ni presentan tres mecanismos principales mediante los cuales puede ocurrir el desprendimiento de gases: 1) Reacciones superficiales con el electrolito, lo cual incluye reacciones con hidróxido de litio, reacciones con precursores que no reaccionaron durante la síntesis y por medio de procesos como la pérdida de oxígeno de la red cristalina ocasionado por el desordenamiento catiónico y la reconstrucción superficial; 2) descomposición del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y reacción con el electrolito; 3) oxidación directa del electrolito [67].

Cuando se tiene un elevado SOC, grandes voltajes de operación, elevadas concentraciones de impurezas en la superficie y una gran cantidad de defectos de superficie, la generación de gases se ve fomentada [47, 67]. Asimismo, un SOC elevado favorece la reactividad de la superficie con el electrolito, el cual tiene una reactividad dependiente de los compuestos e impurezas presentes en el mismo. La liberación de oxígeno se encuentra ligada a los defectos superficiales del electrodo y a elevados SOC, mientras que la liberación de dióxido de carbono se encuentra ligada con la descomposición del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y el electrolito, aunque este gas también puede ser liberado durante procesos superficiales como la transformación de fase cuando el oxígeno parcialmente oxidado reacciona con el electrolito [67].

Como ya se ha mencionado, el almacenamiento de la batería en un SOC elevado puede

producir una significativa oxidación del electrolito, así como otras reacciones secundarias frente al ion  $\text{Ni}^{4+}$  para dar dióxido de carbono junto a otros productos, siendo este proceso fomentado por la aplicación de elevados voltajes y en electrodos con un elevado contenido de Ni [47, 73]. Asimismo, elevados SOC favorecen la presencia de otros metales de transición con una elevada valencia, como en el caso del  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Co}^{4+}$ . Dichos iones pueden recibir electrones por parte del  $\text{O}^{2-}$ , en un proceso que libera oxígeno [47]. En lo que respecta a la oxidación del electrolito, la aplicación de voltajes más elevados puede ocasionar su descomposición para producir dióxido de carbono y otros productos. Por otra parte, la hidrólisis del solvente (en el caso de que existan cantidades traza de  $\text{OH}^-$ ), la oxidación de impurezas del electrolito, la reacción de HF con el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y la descomposición del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  también son responsables de la producción de dióxido de carbono [47].

### **Disolución de los metales de transición:**

La disolución de los metales de transición que componen a los electrodos de NMC es un proceso que resulta irremediablemente en la pérdida de capacidad debido a la pérdida de sitios de inserción para los iones de litio. Dicho proceso es ocasionado principalmente por la corrosión de subproductos de la descomposición del electrolito, como el ácido fluorhídrico (HF) y el ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ), siendo este deterioro más rápido cuanto mayor sea la temperatura y el voltaje de operación [47, 67]. Dichos subproductos son formados a partir de la reacción de trazas de agua presentes en el electrolito con las sales de litio, aunque también se pueden producir estas especies ácidas si los disolventes orgánicos del electrolito reaccionan con aniones hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ ) o el anión perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ), o también se pueden producir por la pérdida de oxígeno de la red cristalina [67]. Adicionalmente, la disolución de estos metales puede favorecer la formación de depósitos resistivos del tipo  $\text{MF}_x$  sobre la superficie de las partículas del electrodo positivo [47].

Se debe destacar que iones metálicos con estados de valencia más bajos son más solubles en el electrolito en comparación que iones con valencias más elevadas, y que el Ni tiene una mayor afinidad por la disolución en comparación con el Co y Mn [67]. Además, partículas con mayores cantidades de poros y grietas sufren de una disolución acelerada a causa de su mayor área superficial, la cual facilita su interacción con los ácidos del electrolito y la difusión de los iones [67]. Por otra parte, si bien la disolución de metales de transición impacta directamente al electrodo positivo, el electrodo negativo también se ve afectado. Dado que los iones metálicos disueltos pueden atravesar el separador, estos pueden electro-reducirse y formar depósitos metálicos sobre la superficie del electrodo negativo, los cuales tendrán un impacto negativo en el rendimiento de la batería por facilitar la reducción del electrolito y el crecimiento de dendritas gracias a su actividad catalítica [47, 67].

### **Formación de grietas intragranulares e intergranulares:**

La aparición y crecimiento de grietas en partículas del electrodo es un fenómeno que influye considerablemente sobre la degradación de la batería, siendo este fenómeno relacionado con el colapso de la red cristalina, las transformaciones de fase, el desordenamiento catiónico, la pérdida de oxígeno de la red, la reconstrucción superficial y la litación/delitación heterogénea [67].

Un electrodo se compone de partículas tanto primarias como secundarias. Las partículas primarias son aquellas partículas individuales que componen el electrodo activo. Las partículas primarias tienen su estructura cristalina y propiedades definidas. Estas conforman la unidad básica del material activo utilizado en el electrodo, como los óxidos de níquel, cobalto, manganeso u otros materiales. Por otro lado, las partículas secundarias tienen una

estructura más grande y compleja dado que estas se forman cuando las partículas primarias se aglomeran. Las grietas, tanto en partículas primarias como secundarias pueden producir una pobre conexión entre partículas y los microporos, lo cual aísla al material. Asimismo, las grietas también pueden incrementar el área de superficie, favoreciendo reacciones indeseables (como, por ejemplo, con el electrolito) [47].

La formación de grietas es un fenómeno que comprende la formación de grietas intra-granulares o intergranulares. Las primeras se producen generalmente a partir de las distorsiones ocasionadas por defectos antisitio Ni-Li, la repulsión coulombica entre iones u otros defectos puntuales de la red [67]. Por otra parte, las grietas intergranulares se producen principalmente por cambios anisotrópicos del volumen en la partícula durante la litación/delitación ocasionados por las diferentes orientaciones de los cristales que la componen [67].

Es sabido que las grietas se forman y crecen dentro de la fase de sal de roca y que la formación de las mismas se ve favorecida en electrodos con mayores contenidos de Ni, cuando se alcanza un SOC más elevado y se alcanzan mayores números de ciclos [67]. Entonces, considerando lo referente a la fase de sal de roca, se tendrá que la superficie expuesta por las grietas tendrá un comportamiento cinético desfavorable para los procesos de litación/delitación, apreciable como una resistencia más elevada de la batería [67]. Por último, la formación de grietas también se ve favorecida por concentraciones desiguales de litio dentro de la estructura, lo cual es más propenso a ocurrir cuando se emplean C-rates elevados. Dicha heterogeneidad de concentración de litio favorece la coexistencia de las fases H2 y H3, cuyos parámetros estructurales diferentes provocan cambios heterogéneos de volumen y tensiones mecánicas heterogéneas que favorecen la formación de grietas [67].

#### **Falta de estabilidad térmica:**

Es sabido que durante el ciclado de una batería se genera calor, el cual en el caso de no ser debidamente disipado puede ocasionar un incremento indeseado de la temperatura y conllevar a producir el embalamiento térmico de la misma. Asimismo, incluso cuando la batería se encuentra almacenada (es decir, no se está ciclando), temperaturas ambientales elevadas también pueden desencadenar procesos que degradan a la batería. A la hora de analizar la estabilidad térmica de una batería, un aspecto importante a tener en cuenta en conjunto con la temperatura de la batería es el SOC. Por ejemplo, es sabido que un elevado SOC favorece la liberación de calor a menores temperaturas [67]. Por otra parte, en el caso de los electrodos con elevado contenido de Ni, estos presentan una menor estabilidad térmica que sus contrapartes con menos Ni [67]. Esto último se asocia con la mayor debilidad de los enlaces metal-oxígeno en estos electrodos y a la debilitación adicional de estos cuando el SOC es elevado [67].

El debilitamiento de los enlaces metal-oxígeno favorece los procesos exotérmicos que liberan oxígeno y oxidan al Ni, lo cual combinado con la expansión de la red cristalina favorece la migración de los cationes de la red y acelera las reacciones de descomposición térmica [67]. Por lo tanto, se puede afirmar que un electrodo de NMC con un contenido elevado de Ni es más susceptible a los cambios térmicos abruptos y que este produce más calor y gas durante su ciclado en comparación con aquellos electrodos con un menor contenido de Ni. Finalmente, dependiendo de la cantidad de Mn y Co presentes en la estructura del electrodo, se podrá observar una ganancia en estabilidad, siendo aquellos electrodos ricos en Co más resistentes a la temperatura que los ricos en Mn [67].

## 2.5. Metodología empleada

Para llevar a cabo el estudio de baterías comerciales planteado en este trabajo, se planteó analizar las curvas IC derivadas del ciclado de estas baterías. Las medidas necesarias para su construcción se obtuvieron mediante el uso de la técnica de cronopotenciometría de corriente constante, cuyo procesamiento de datos posterior se realizó con el programa OriginPro (versión 8.5).

Las baterías estudiadas fueron sometidas a un protocolo de carga/descarga en el cual cada ciclo implicó una corriente constante de carga de 1.0 A y una corriente constante de descarga de 1.3 A (aproximadamente 0.5 C) o de 3.0 A (aproximadamente 1.0 C). Para cada ciclo, se estableció un voltaje de corte de 4.2 V para la carga, mientras que se seleccionó un voltaje de corte de 3.0 V para la descarga. Asimismo, se estableció un período constante de muestreo de 10 s para la adquisición de medidas. Por otro lado, se empleó una cámara termostataza para estudiar los efectos de la temperatura ambiente. En ese sentido, se trabajó con tres temperaturas diferentes: 10 °C, 25 °C y 45 °C (se aclara que para el caso de 25 °C y 0.5 C las medidas fueron realizadas por fuera de la cámara a temperatura ambiente por fallas técnicas, siendo esta temperatura cercana a 25 °C). Por lo tanto, considerando las dos posibles corrientes de descarga y las tres temperaturas de trabajo, se realizaron un total de 6 experimentos cuyos detalles experimentales se pueden observar en la Tabla 2.1. Finalmente, se destaca que no se aplicó un tiempo de relajación entre cada carga y descarga.

Batería	$I_{carga}$ (A)	$I_{descarga}$ (A)	$T_{ambiente}$ (°C)
1	1.00	1.30	10
2	1.00	3.00	10
3	1.00	1.30	25
4	1.00	3.00	25
5	1.00	1.30	45
6	1.00	3.00	45

Tabla 2.1: Resumen de condiciones experimentales de cada batería.

Una vez obtenidas las curvas de descarga ( $C(Ah)$  vs.  $E(V)$ ), se procedió a utilizar la función derivada del programa OriginPro sobre las mismas para construir las curvas IC de la descarga. Estas curvas fueron sometidas posteriormente a un suavizado empleando el método Savitzky-Golay, ajustando los puntos de ventana entre 15 y 40. Una vez obtenidas las curvas IC suavizadas, se procedió a realizar un ajuste de picos para una cierta cantidad de ciclos equiespaciados de cada experiencia. El ajuste de picos se realizó utilizando picos gaussianos y tomando como línea de base el mayor valor registrado de la capacidad incremental. En todos los casos, se estudiaron las baterías hasta que su SOH disminuyera aproximadamente hasta un 70 % (considerando la capacidad registrada en cada ciclo de descarga definido y comparándola con la capacidad registrada en la primera descarga).

El equipamiento utilizado para la adquisición de datos constó de un ciclador Battery Test System modelo 585 del fabricante Scribner® junto con sus respectivos cables y soportes de baterías. Dicho equipo permite realizar pruebas con un monitoreo en tiempo real durante largos períodos, de manera simultánea con hasta 8 baterías. Las especificaciones del mismo se pueden observar en la Figura A.1 del anexo. Por otra parte, se empleó una cámara de control de temperatura Thermoelectric Temperature Chamber modelo TEC1 del fabricante TestEquity LLC®. Dicha cámara permite alcanzar temperaturas comprendidas en el rango

de 10 °C a 60 °C, con una precisión de  $\pm 2.0$  °C. Las especificaciones de la cámara de temperatura se pueden observar en la Figura A.2 del anexo.

## 2.6. Resultados y discusión

Luego de llevar a cabo las medidas, se realizó la determinación de la capacidad de los dispositivos durante la descarga utilizando los datos obtenidos de las cronopotenciometrías. Este cálculo se llevó a cabo empleando la Ecuación (1.36). Entonces, considerando una eficiencia coulombica del 100 % se tendrá que la capacidad de la batería entre cualquier SOC puede calcularse de la siguiente manera:

$$C_{(SOC_{t_2}-SOC_{t_1})} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{i}{3600} dt \quad (2.5)$$

En donde  $C_{(SOC_{t_2}-SOC_{t_1})}$  es la capacidad en Ah entre dos estados de carga,  $i$  es la intensidad de corriente en A y  $t$  el tiempo del ciclo (de carga o de descarga) en s.

Por otro lado, si se considera la capacidad total durante el transcurso de un ciclo (tanto de carga como de descarga), se obtendrá la siguiente expresión:

$$C_{ciclo} = \int_0^{t_{ciclo}} \frac{i}{3600} dt \quad (2.6)$$

En donde  $C_{ciclo}$  es la capacidad en Ah de la batería en un determinado ciclo,  $i$  es la intensidad de corriente en A y  $t_{ciclo}$  el tiempo del ciclo en s.

Considerando la Ecuación (2.6), se procedió a calcular la capacidad total de cada ciclo de descarga empleando la función integradora del programa OriginPro, permitiendo de esta manera construir las curvas de capacidad de descarga en función de los ciclos (ver Figura 2.15) y las curvas de capacidad de descarga en función del potencial (ver Figuras 2.16 a 2.18). Estas gráficas ilustran las tendencias de envejecimiento de las baterías, demostrando, como era de esperar, que no siguen un comportamiento lineal.

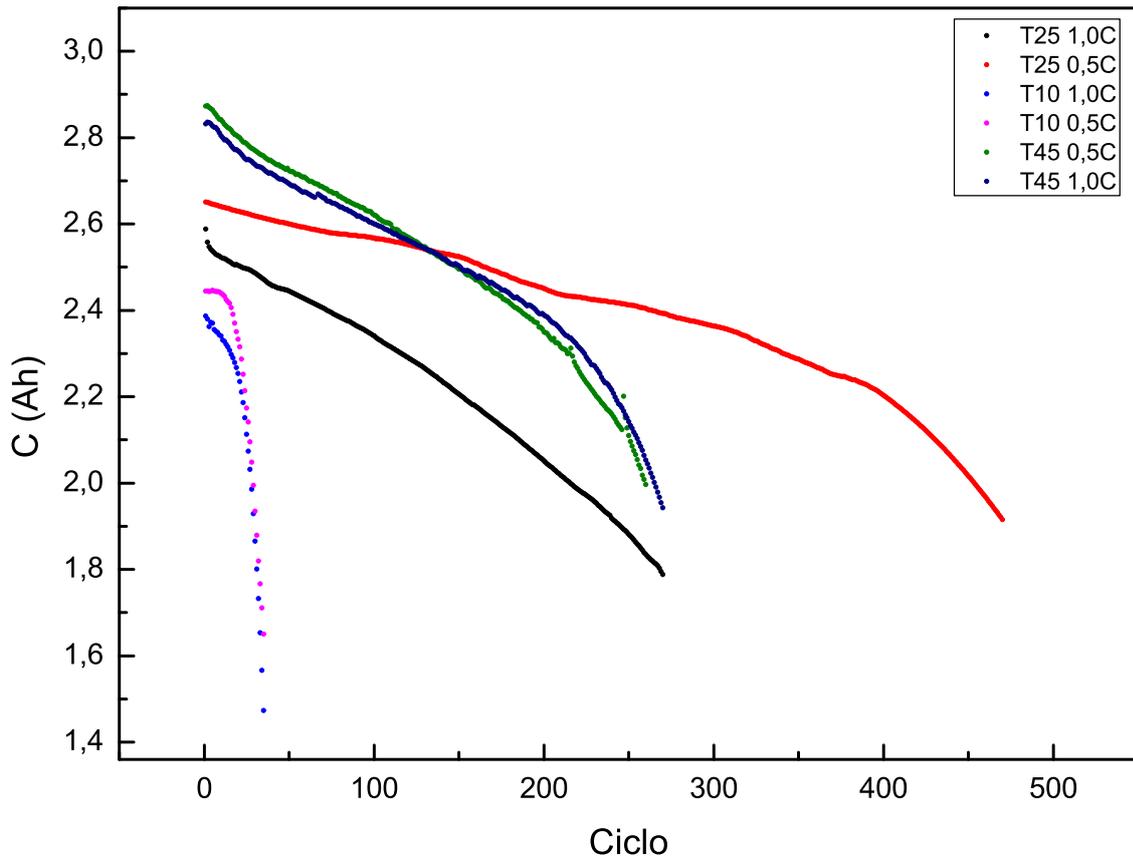
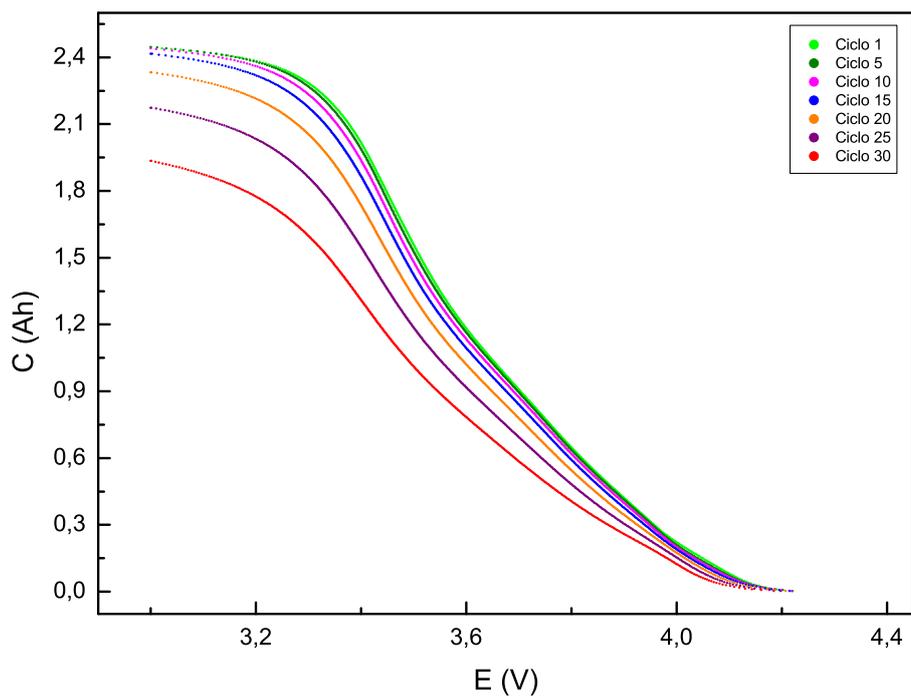
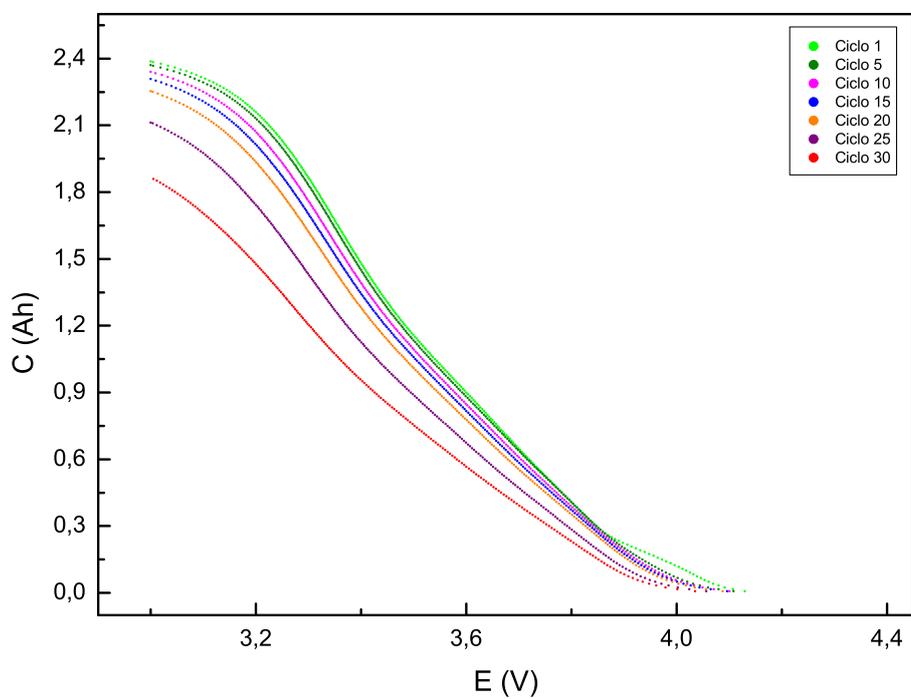


Figura 2.15: Curvas de capacidad de descarga vs. ciclos.

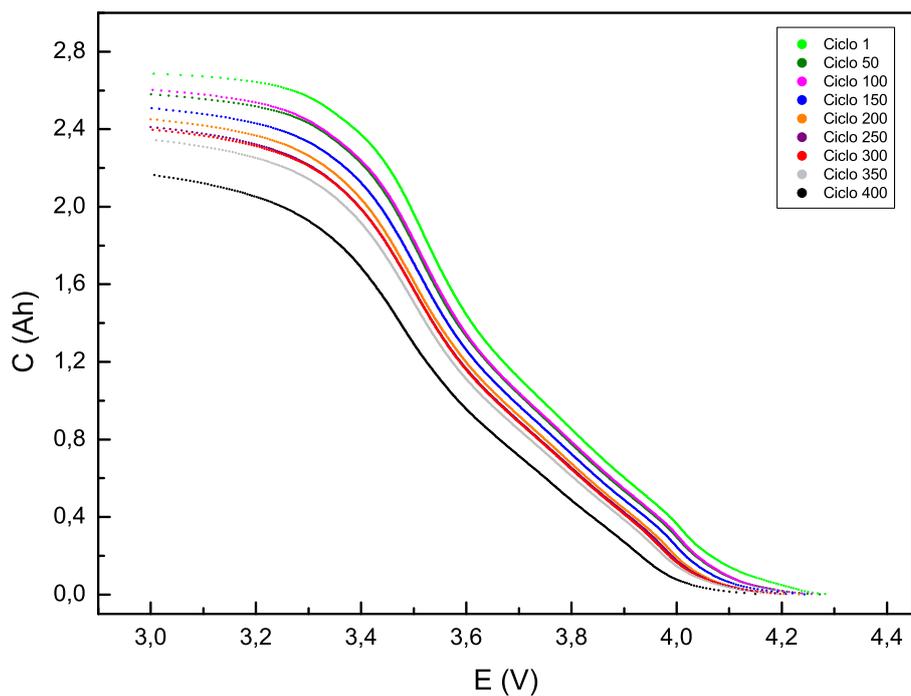


(a) Curva de capacidad vs. potencial a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $0.5\text{ C}$ .

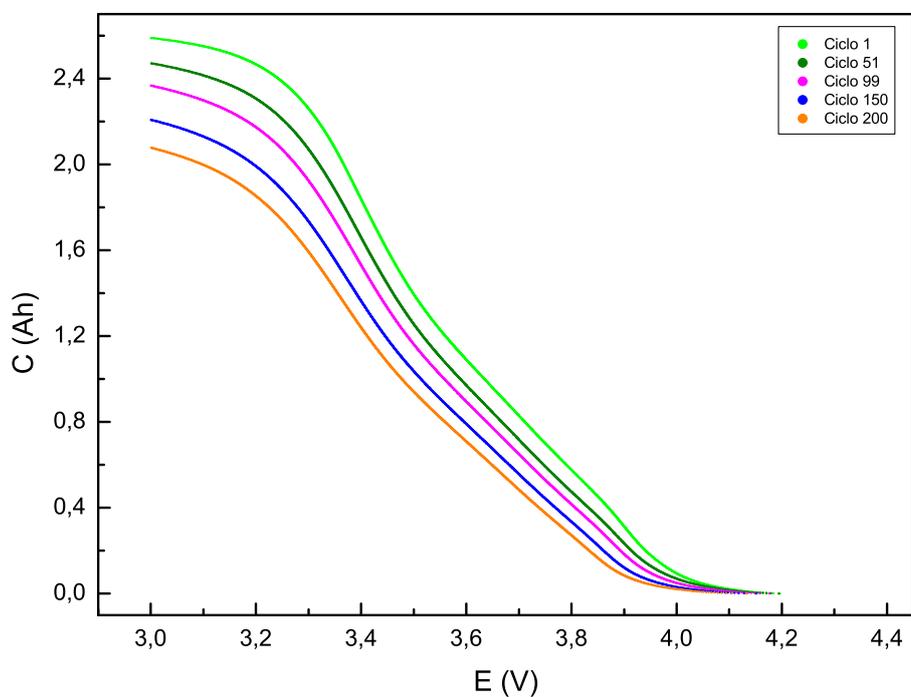


(b) Curva de capacidad vs. potencial a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $1\text{ C}$ .

Figura 2.16: Curvas de capacidad de descarga vs. potencial a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

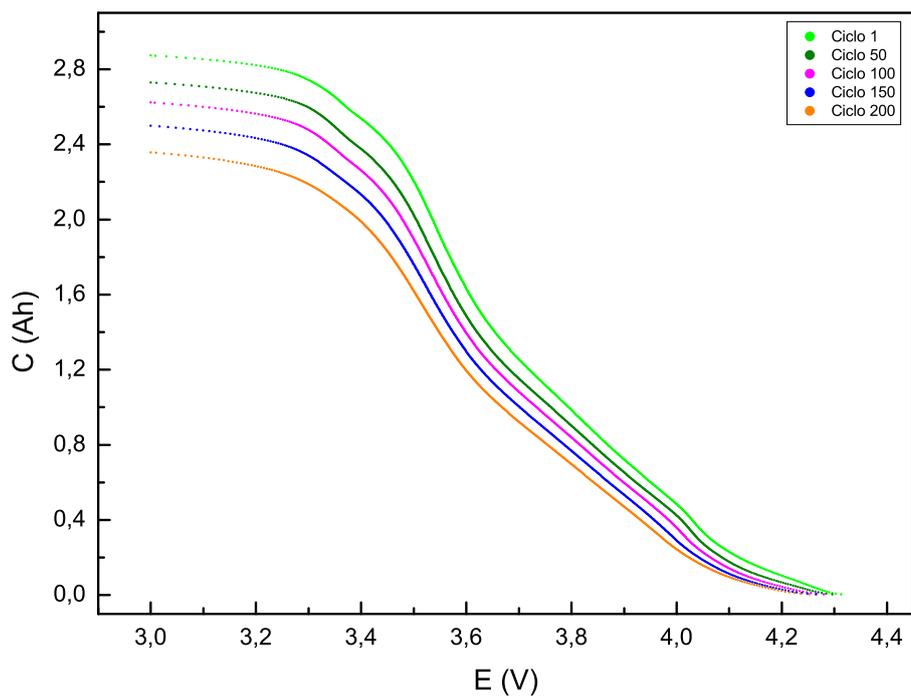


(a) Curva de capacidad vs. potencial a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $0.5\text{ C}$ .

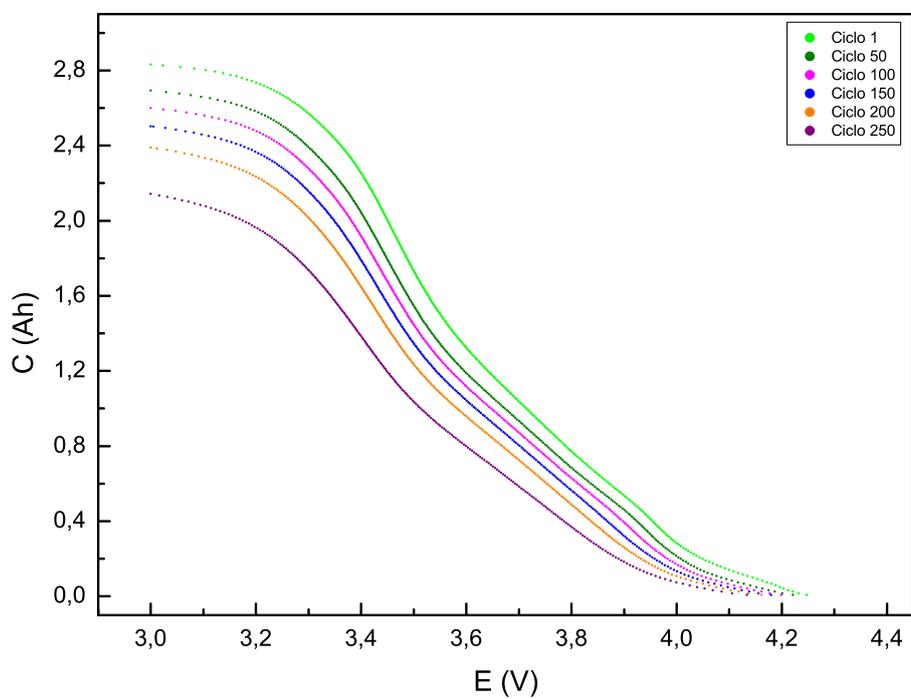


(b) Curva de capacidad vs. potencial a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $1\text{ C}$ .

Figura 2.17: Curvas de capacidad de descarga vs. potencial a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



(a) Curva de capacidad vs. potencial a  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $0.5\text{ C}$ .



(b) Curva de capacidad vs. potencial a  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $1\text{ C}$ .

Figura 2.18: Curvas de capacidad de descarga vs. potencial a  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

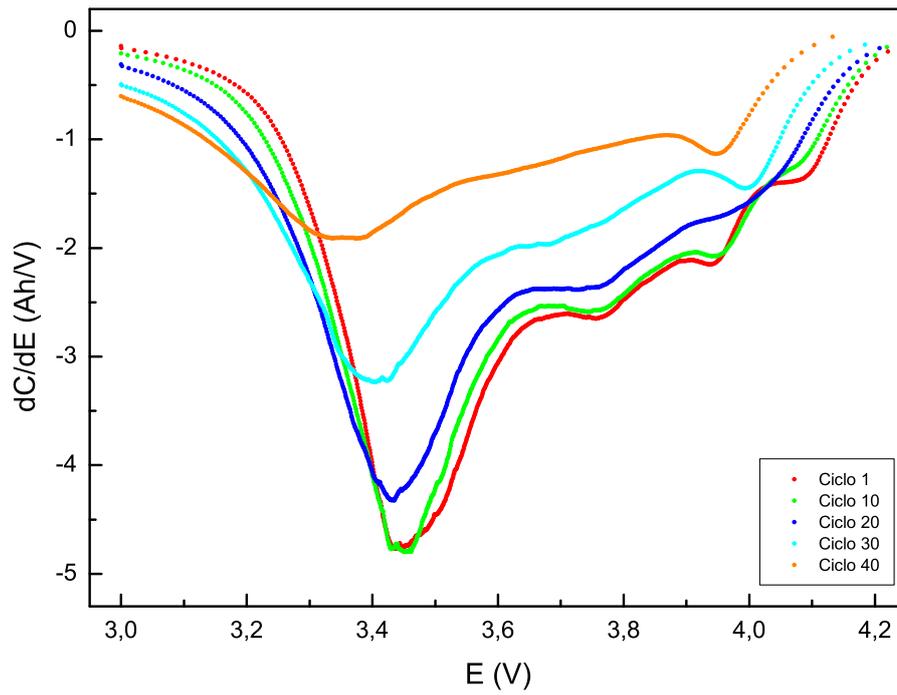
Uno de los primeros aspectos a resaltar sobre las experiencias realizadas es que se obtuvieron medidas de las celdas completas y no de los electrodos individuales. Asimismo, se destaca que las experiencias llevadas a cabo implicaron velocidades de carga/descarga que se consideran elevadas como para desprestigiar los efectos cinéticos. En ese sentido, el voltaje medido en cualquiera de las experiencias no puede considerarse como OCV o pseudo-OCV. Por este motivo, no se podrá definir un SOC, dado que, como ya se mencionó, una correcta definición exige que este sea continuamente escalado con el envejecimiento, de tal forma que el 100 % del SOC se corresponda con la máxima capacidad disponible, lo cual no sería posible de realizar dados los niveles de histéresis aportados por los fenómenos cinéticos. De todas maneras, una de las consecuencias que se espera observar al emplear velocidades mayores es una capacidad inferior a la obtenible a velocidades menores. Otro aspecto crucial a resaltar es que, al controlarse únicamente la temperatura ambiental, no se puede afirmar que la temperatura interna de la batería coincide con esta. De todas formas, una de las consecuencias que se espera observar al utilizar temperaturas ambientales más altas es que se observe un aumento de la capacidad, mientras que la utilización de temperaturas más bajas debería resultar en la observación de menores capacidades. Esto se debe a que, aunque no se pueda determinar la temperatura interna, existirá una relación directa entre esta y la temperatura ambiente (no necesariamente directamente proporcional).

Analizando la capacidad del primer ciclo de cada medida realizada (ver Tabla 2.2), se logra destacar la mayor capacidad del primer ciclo de experiencias realizadas a la misma temperatura, pero a velocidades menores, lo cual era esperado. Asimismo, también se verifica la tendencia esperada de mayores capacidades a mayores temperaturas. Adicionalmente, se puede observar en la Figura 2.15 que a pesar de que a 45 °C las capacidades iniciales sean superiores, el envejecimiento de las celdas cicladas a 45 °C resultó ser más acelerado que en el caso de las celdas cicladas a 25 °C (por lo menos eso se constata claramente para el ciclado a 0.5 C, para el caso a 1 C se requeriría haber continuado el ciclado para confirmarlo, aunque pareciese que dicha tendencia se cumplirá). Esto último refleja la existencia de un óptimo de temperatura de operación, el cual se encontrará ubicado entre los extremos de 10 °C y 45 °C. El siguiente aspecto a destacar es que, a medida que transcurre el ciclado para todas las curvas, además de observarse una pérdida de la capacidad de descarga, también se observa un corrimiento hacia voltajes más bajos. De esta forma, dicho corrimiento hacia voltajes inferiores revela el aumento de la resistencia óhmica, lo que evidencia el envejecimiento de las baterías y la consiguiente reducción de la potencia que la batería podrá entregar.

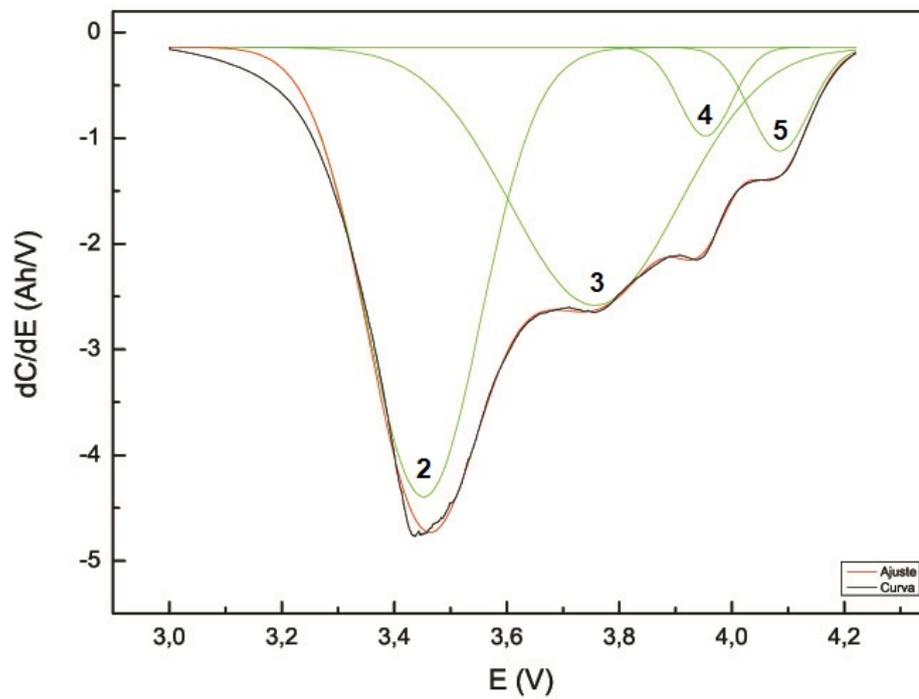
T (°C)	I (A)	C (Ah)
10	1.30	2.44
10	3.00	2.39
25	1.30	2.69
25	3.00	2.59
45	1.30	2.87
45	3.00	2.83

Tabla 2.2: Temperatura, intensidad de corriente y capacidad del primer ciclo de cada experiencia.

Una vez obtenidas las curvas de capacidad en función del potencial, se procedieron a calcular las derivadas, las cuales se utilizaron para construir las curvas IC. Además, se realizó un ajuste de picos (deconvolución) para el primer ciclo de cada serie de corridas de las curvas IC, con el objetivo de definir con mayor precisión las características de cada pico (ver Figuras 2.19 a 2.24).

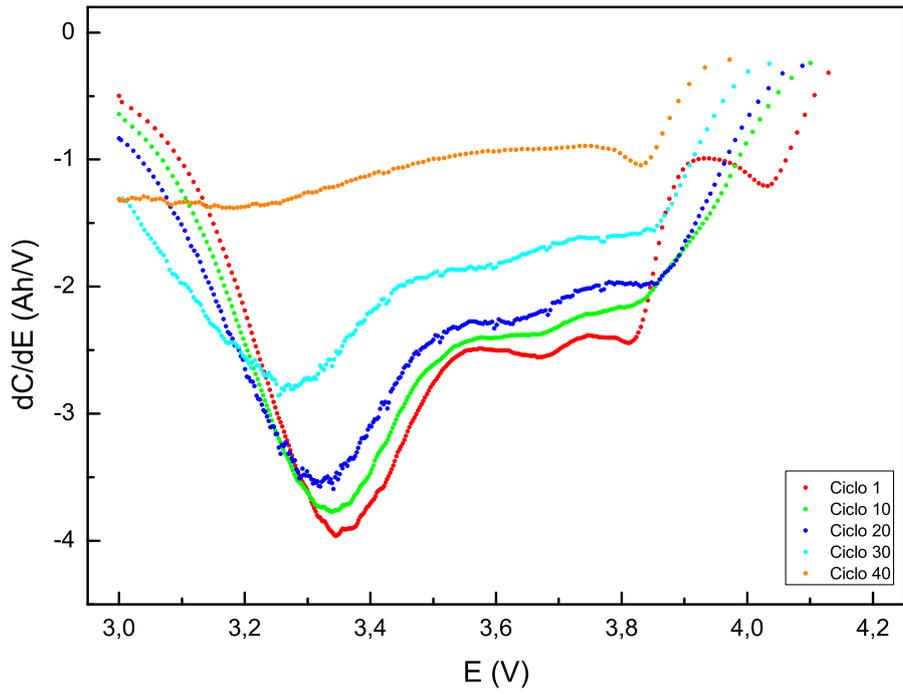


(a)

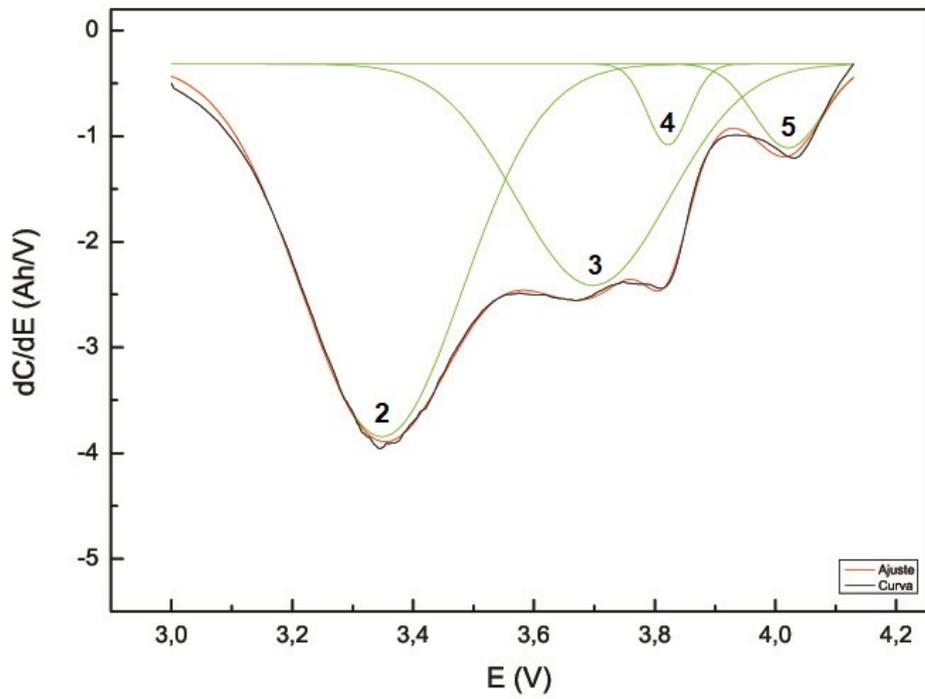


(b)

Figura 2.19: (a) Curvas IC a 10 °C y 0.5 C. (b) Ajuste de picos para la curva IC del ciclo 1 a 10 °C y 0.5 C.

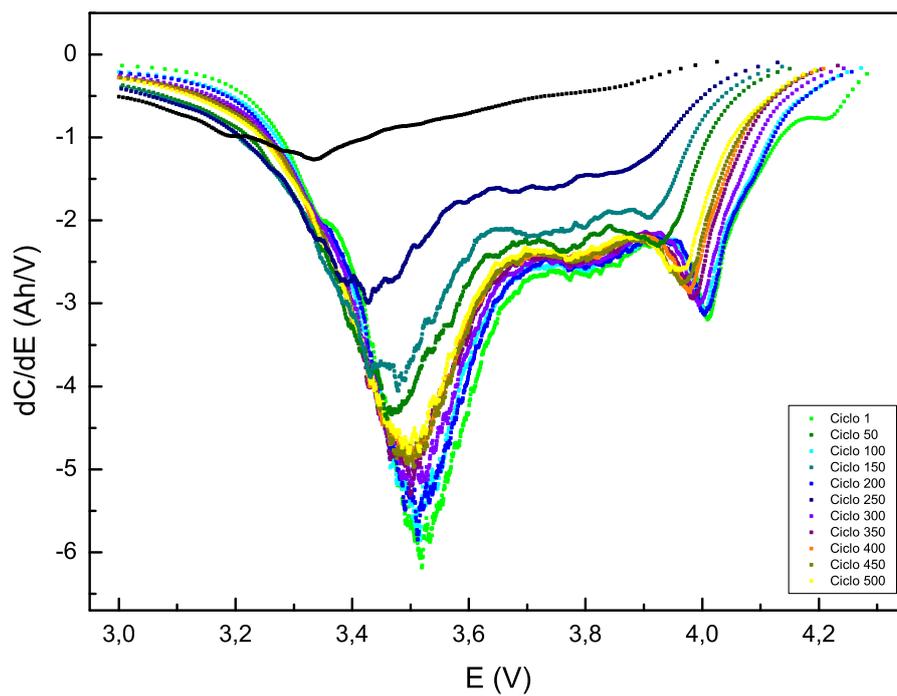


(a)

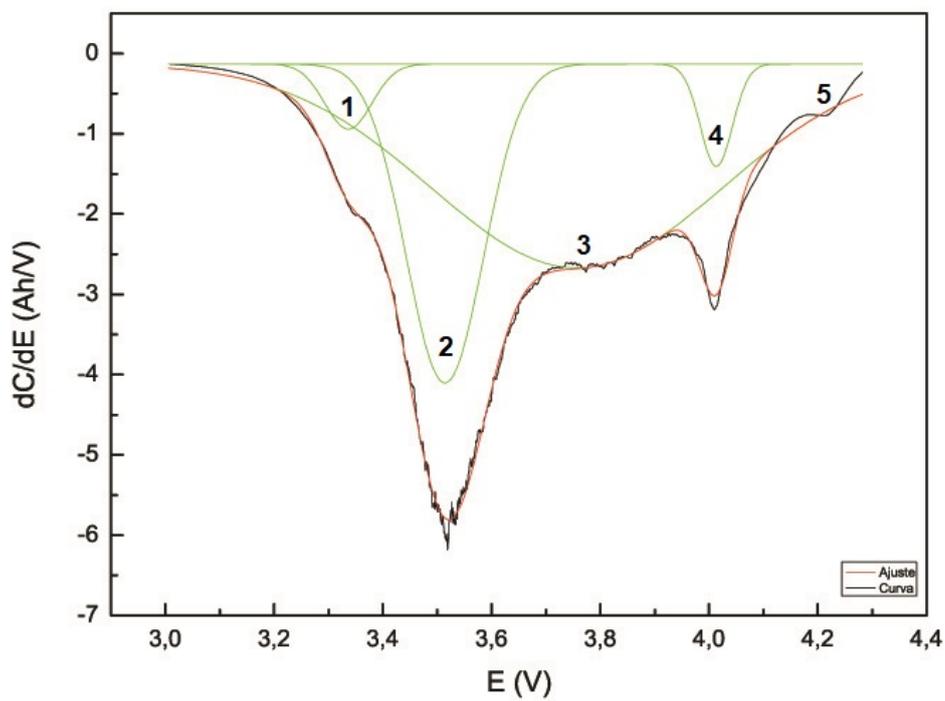


(b)

Figura 2.20: (a) Curvas IC a 10 °C y 1 C. (b) Ajuste de picos para la curva IC del ciclo 1 a 10 °C y 1 C.

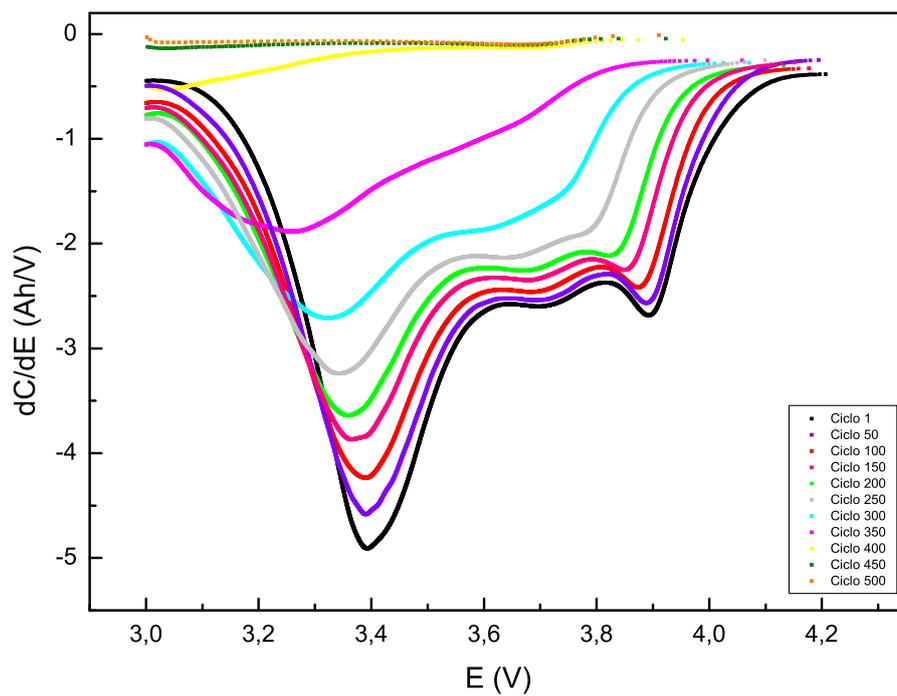


(a)

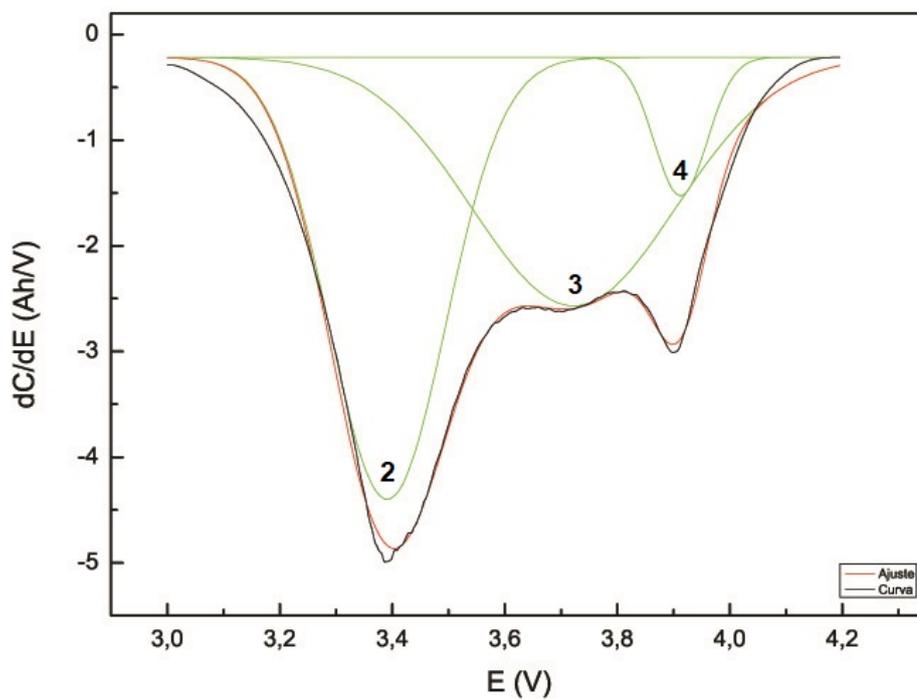


(b)

Figura 2.21: (a) Curvas IC a 25 °C y 0.5 C. (b) Ajuste de picos para la curva IC del ciclo 1 a 25 °C y 0.5 C.

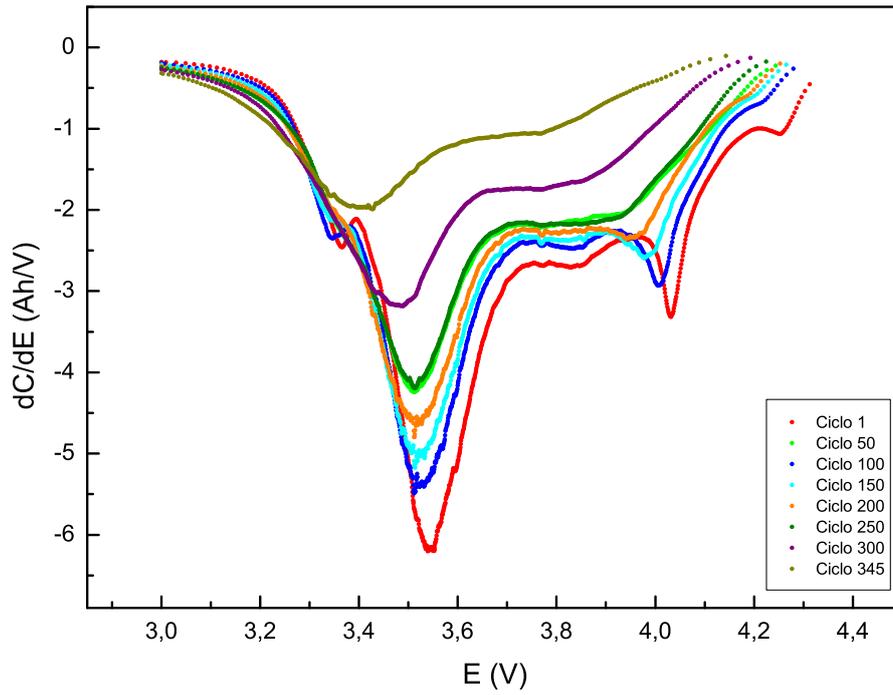


(a)

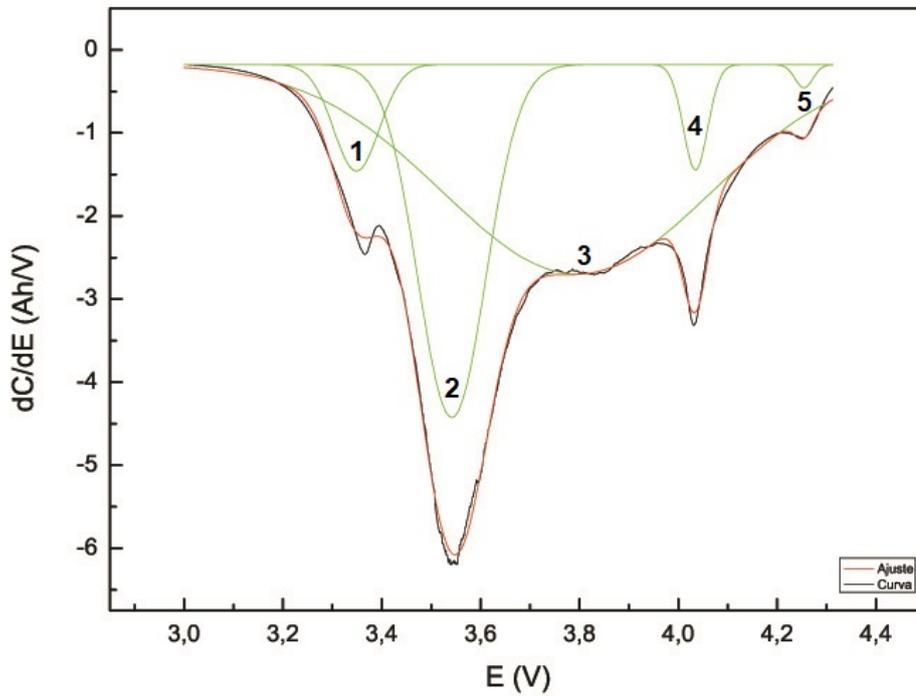


(b)

Figura 2.22: (a) Curvas IC a 25 °C y 1 C. (b) Ajuste de picos para la curva IC del ciclo 1 a 25 °C y 1 C.

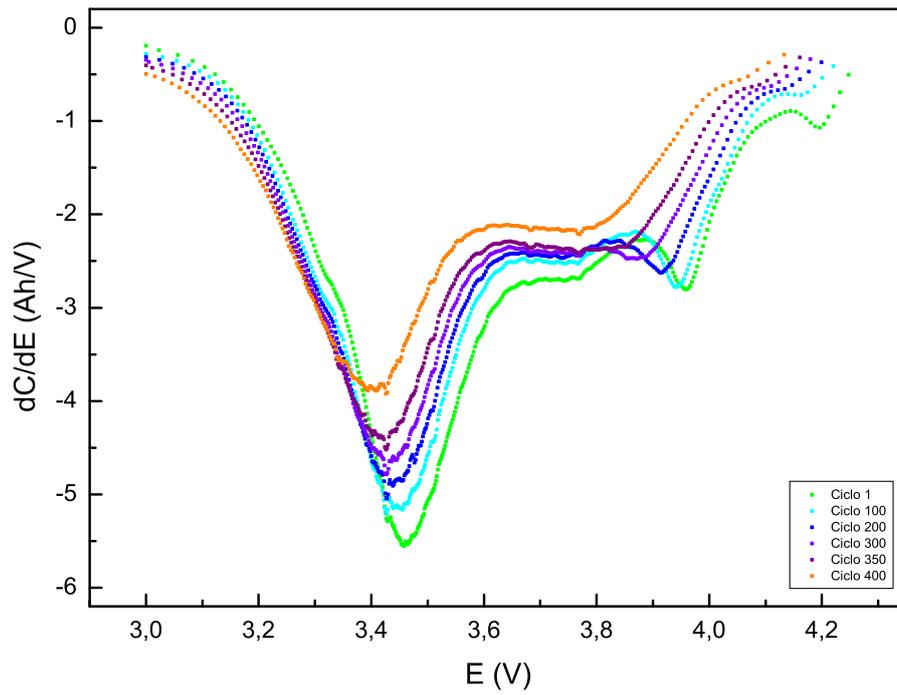


(a)

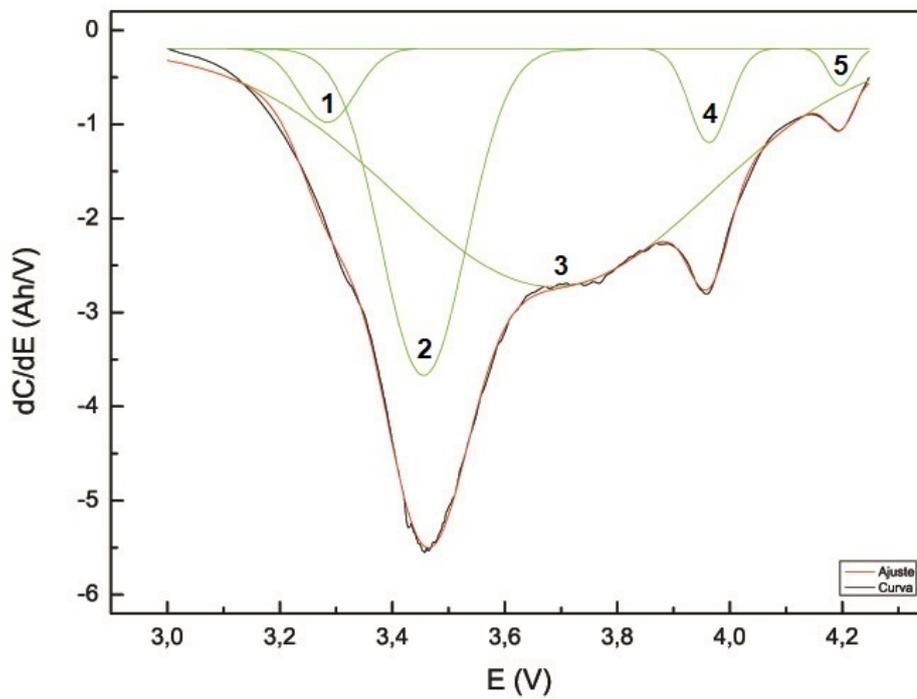


(b)

Figura 2.23: (a) Curvas IC a 45 °C y 0.5 C. (b) Ajuste de picos para la curva IC del ciclo 1 a 45 °C y 0.5 C.



(a)



(b)

Figura 2.24: (a) Curvas IC a 45 °C y 1 C. (b) Ajuste de picos para la curva IC del ciclo 1 a 45 °C y 1 C.

Al analizar las curvas IC, es crucial tener en consideración que las velocidades empleadas no fueron lo suficientemente bajas como para considerar únicamente los procesos termodinámicos. En este contexto, es conocido que los efectos cinéticos en las curvas de descarga pueden observarse como desplazamientos de los picos hacia voltajes más bajos, lo cual es observado en todas las curvas construidas. Sin embargo, si bien dichos efectos cinéticos siempre estarán presentes, los mismos pueden encontrarse combinados con cualquier otro efecto ocasionado por la degradación. Una consecuencia significativa de esta combinación es que los efectos de la degradación no podrán ser cuantificados por separado, ya que esto requeriría la obtención de una curva realizada a una velocidad lo suficientemente baja como para desestimar la contribución cinética.

Es necesario volver a mencionar que las curvas IC proporcionan información electroquímica del sistema, resaltando las transformaciones de fase que ocurren en el mismo. En ese sentido, estas transformaciones de fase se visualizan como picos en estas curvas. Sin embargo, es crítico destacar que las curvas presentadas son las de la celda, la cual consiste en la convolución de las curvas IC del electrodo positivo y el electrodo negativo [38, 76]. Por lo tanto, cada pico de las curvas que se obtuvieron puede corresponderse con uno o más cambios de fase. Entonces, en el caso de que haya más de un cambio de fase asociado a un pico, con la información disponible no será posible deconvolucionar las curvas obtenidas en las curvas correspondientes a sus respectivos electrodos. Sin embargo, es importante notar que sí es posible deconvolucionar la curva de la celda para identificar las características de los picos que la conforman.

Por otra parte, si bien no es posible deconvolucionar las curvas IC para obtener las curvas correspondientes a los electrodos individuales, sí es factible utilizar las curvas IC de los electrodos y convolucionarlas para obtener la curva de la celda [38, 76]. Sin embargo, para poder realizar dicha tarea sería necesario conocer el rango de operación de cada electrodo y sus correspondientes voltajes de corte. A modo de ejemplo, en la Figura 2.25 se puede visualizar una convolución de curvas de OCV en función de la DOD de una batería de litio-ion con un electrodo positivo de NMC. Se debe destacar que, en dicha figura, la DOD de cada electrodo dependerá de su naturaleza, mientras que la DOD de la celda dependerá de la convolución de los electrodos y los límites de voltaje establecidos. Asimismo, a partir de la capacidad de cada electrodo es posible definir la capacidad de la celda, construir la curva de voltaje en función de la capacidad y construir la curva IC.

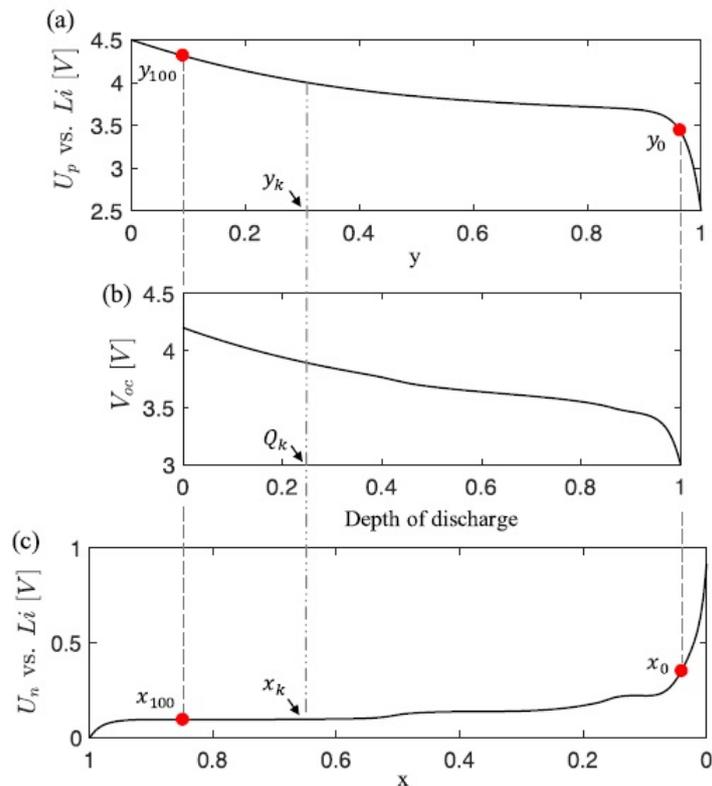


Figura 2.25: Curva de OCV vs. DOD de una celda de litio-ion con un electrodo positivo de NMC y un electrodo negativo de grafito, alineadas según la ventana de uso de los electrodos individuales. Los parámetros  $y_{100}$ ,  $y_0$ ,  $x_{100}$  y  $x_0$  representan los rangos de uso de cada electrodo dentro de la celda. (a) OCV vs. DOD de media celda del electrodo positivo de NMC. (b) OCV vs. DOD de la celda completa. (c) OCV vs. DOD de media celda del electrodo negativo de grafito. [77].

Si bien se ha mencionado que no toda la capacidad de los electrodos es aprovechada completamente, vale la pena preguntarse por qué se emplean excesos de capacidad en los electrodos. Para el caso del electrodo negativo, el exceso de capacidad del mismo evita el platinado de litio en los bordes del electrodo, mientras que el exceso de capacidad del electrodo positivo existe para compensar los efectos de la formación y presencia de la SEI [78]. Entonces, para poder describir correctamente la convolución de los electrodos es necesario conocer el exceso de capacidad de ambos, el cual varía según los procesos de manufactura y las diferentes arquitecturas de celda empleadas [79]. Dicho exceso se puede cuantificar mediante la determinación de la relación de carga (*loading ratio*, LR) y la diferencia de capacidades entre el electrodo positivo y negativo (*offset*, OFS), en donde la relación de carga se define como el cociente entre la capacidad del electrodo negativo y la capacidad del electrodo positivo [79].

Finalmente, si se considera que el comportamiento electroquímico de los electrodos no cambia con el tiempo, lo cual es válido para la mayoría de los electrodos comerciales, entonces la pérdida de capacidad por degradación de la batería solo afecta el LR y OFS, lo cual remarca la idea de cómo una cantidad infinita de caminos de degradación puede ocasionar una misma pérdida de capacidad. Entonces, cuando sólo se consideran efectos termodinámicos, diagnosticar la degradación de la celda equivale a encontrar el LR y OFS después de ocurrido el envejecimiento. En cambio, los efectos cinéticos inducen variaciones adicionales que evitan realizar el análisis anterior. [78]

### 2.6.1. Análisis de capacidad incremental

Aunque no se disponga de estudios de media celda de los electrodos, resulta posible realizar un análisis cuantitativo del sistema utilizando curvas IC de la celda y combinándolas con información relacionada a los electrodos disponible en la literatura científica, de forma tal de poder realizar un análisis cualitativo de las fases presentes. En ese sentido, un primer aspecto a destacar es que, aunque la naturaleza básica de los electrodos utilizados es conocida (electrodo de grafito y electrodo de NMC), no se dispone de una caracterización detallada de dichos materiales. Por lo tanto, será necesario evaluar diferentes escenarios en los que se consideren electrodos positivos de NMC con diversas proporciones de Ni en su composición, dado que la respuesta electroquímica de estos puede variar significativamente como ya se ha visto.

Al analizar el primer ciclo de la experiencia realizada a 25 °C con una velocidad de descarga de 0.5 C (ver Figura 2.21b) se pueden observar un total de 5 picos, de los cuales solo 4 pudieron ser deconvolucionados con éxito. Estos 5 picos indican la presencia de al menos 5 fases, dado que cada uno de ellos puede representar la convolución de dos o más picos pertenecientes a los diferentes electrodos. Los picos más destacados resultaron ser el 2, 3 y 4, los cuales se lograron identificar en todas las experiencias realizadas. De estos, el pico 2 resultó ser el de mayor altura registrada, mientras que el pico 3 resultó ser el más ancho. Asimismo, se observó que estos dos primeros picos resultaron ser responsables de la mayor parte del área de la curva, por lo que los cambios de fase asociados a estos picos serán los que representen la mayor parte de la capacidad de la batería.

Como se mencionó previamente, la composición del electrodo de NMC de las baterías medidas es desconocida. Por lo tanto, para realizar un análisis adecuado de las curvas IC, resulta necesario determinar de la mejor manera posible la naturaleza del mismo. En ese sentido, la mejor forma de obtener dicha información sería a partir de la curva IC de media celda de dicho electrodo. Además, en caso de disponer también de la curva de media celda del electrodo negativo permitiría estudiar la convolución de ambas para dar la curva de la celda completa, lo cual permitiría evaluar y simular diferentes escenarios de degradación. Sin embargo, se destaca que no se cuenta con dichas curvas pues no se realizaron las mediciones necesarias para adquirirlas. Como alternativa, en este trabajo se planteará un estudio cualitativo de las curvas de la celda obtenidas con el objetivo de inferir la composición de los electrodos estudiados.

Para realizar el análisis planteado, se estudiarán primero las características de un electrodo de NMC con una proporción 1:1:1 en su composición. Según [38] y [76], para ese tipo de electrodo existe un pico con forma de banda ancha comprendido en el rango de 4.20 V a 3.75 V, el cual se encuentra asociado con una fase que comprende una solución sólida relacionada con la modificación de la estructura laminar del electrodo. Además, en [38] y [76] se explica cómo la intercalación posterior del Li conduce a un cambio de fase que ocurre a 3.75 V. Entonces, considerando la Figura 2.26 (presentada en [71]) y los cambios de fase que pueden ocurrir en dicho electrodo, se podrá observar que estas características se encuentran en el mencionado rango de voltaje, y las mismas se asocian con las fases H1 y M. Por otra parte, observando las Figuras 2.11 y 2.26 se puede ver que las transiciones de fase M/H2 y H2/H3 no se observarán en electrodos de NMC con contenidos de Ni inferiores al 80 % [73] (lo cual ya se había mencionado).

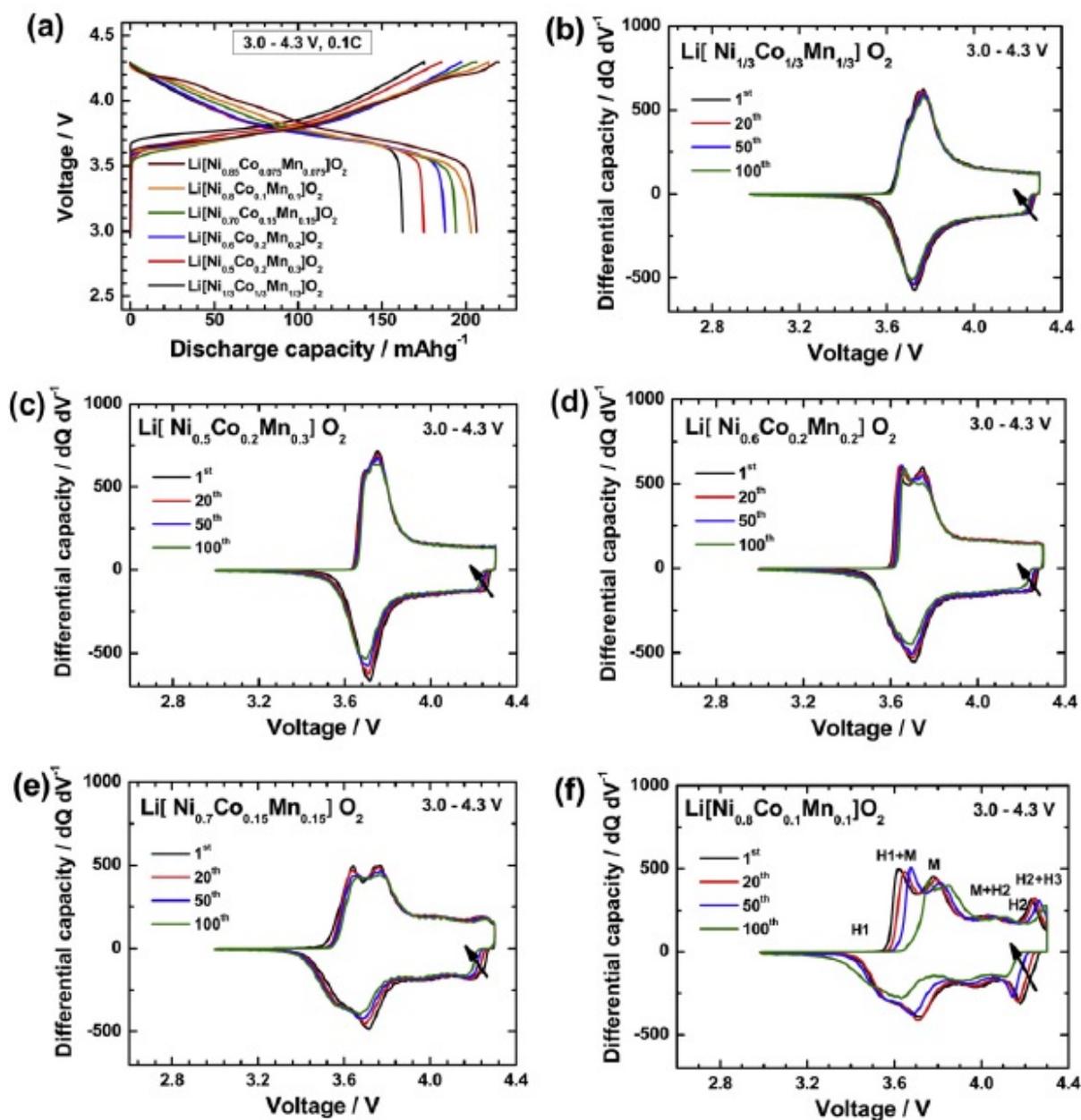


Figura 2.26: (a) Curvas de carga/descarga de  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$  vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ( $x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  y  $0.85$ ) y sus correspondientes curvas IC para: (b)  $1/3$ . (c)  $0.5$ . (d)  $0.6$ . (e)  $0.7$ . (f)  $0.8$ . (g)  $0.85$ . La densidad de corriente aplicada para la obtención de estas curvas fue de  $20 \text{ mA/g}$  ( $0.1 \text{ C}$ ) a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , empleando como voltajes de corte  $3.0 \text{ V}$  y  $4.3 \text{ V}$ . [71]

En el caso de los electrodos de NMC con una proporción 8:1:1 en su composición, ya se ha visto que se pueden observar un total de 3 transiciones de fase (involucrando 4 fases). Según [67, 73], dichas transiciones ocurren durante la carga a  $3.7 \text{ V}$  para el caso H1/M, a  $4.0 \text{ V}$  para el caso M/H2 y a  $4.2 \text{ V}$  para el caso H2/H3 (ver Figuras 2.11 y 2.26). Por otra parte, resulta importante destacar que también se pueden considerar otros casos, como los electrodos con composición 5:2:3, 6:2:2 o 18:1:1. Sin embargo, dado que la descripción de las características de las curvas de estos electrodos es similar a las presentadas, se obviarán las descripciones de los mismos y se deja a discreción del lector observar las Figuras 2.11 y 2.26). Un aspecto que debe destacarse sobre el electrodo de NMC antes de proceder con el análisis es que, durante la descarga del par galvánico NMC-litio metálico el NMC se litia,

al igual que ocurre durante la descarga del par galvánico NMC-grafito. Esto último resulta importante para entender cómo se podrían combinar las curvas de media celda para formar la curva del par galvánico estudiado.

Una vez señaladas las características principales de las curvas IC de los electrodos de NMC, se procederá a intentar establecer una correlación preliminar entre los posibles tres cambios de fase de estos electrodos y las curvas IC obtenidas. Sin embargo, es importante tener en cuenta que, debido a las velocidades utilizadas durante la adquisición de datos en este estudio, se espera que los voltajes para el cual ocurren las transiciones de fase (y, por lo tanto, de los picos de las curvas IC) sean menores a las indicadas en la bibliografía.

Asimismo, es fundamental recordar que la curva IC de la celda estará conformada por la convolución de las curvas de los electrodos positivo y negativo (ver Figura 2.25). Por lo tanto, se sabe que existirá un corrimiento adicional y no uniforme de los picos hacia menores voltajes, el cual será mayor cuanto menor sea el SOC del electrodo negativo, pues en estos casos el potencial del mismo será mayor, lo cual reduce el potencial de la celda durante la descarga. Afortunadamente, como se verá más adelante, el electrodo de grafito posee una ventana de potencial de trabajo relativamente baja (menor al rango comprendido entre 0.0 V y 1.0 V, ver Figura 2.25), lo cual facilita el estudio cualitativo del sistema.

Otro aspecto a resaltar de este trabajo es que, a pesar de que se plantee un estudio cualitativo de las curvas IC mediante la comparación con curvas IC de media celda extraídas de bibliografía, será inevitablemente necesario hacer una comparación con curvas de celda completa. De esta forma, se podrá asegurar con mayor confianza la naturaleza del electrodo empleado.

La curva a comparar con las disponibles en la bibliografía será la observable en la Figura 2.21b, en dicha curva se podrá ver que los picos 1, 2, 3 y 4 se ubican durante la descarga en 3.34 V, 3.51 V, 3.76 V y 4.01 V (NMC vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), respectivamente. Por lo tanto, teniendo en cuenta las consideraciones mencionadas sobre el corrimiento del voltaje, se podría asociar preliminarmente a los picos 2, 3 y 4 con las transiciones de fase H1/M, M/H2 y H2/H3, respectivamente. Este resultado resulta importante, pues indicaría la presencia de un electrodo de NMC con una composición que contiene al menos un 80 % de Ni. Además, se destaca que la forma de estos picos es coherente con la observada en las Figuras 2.11 y 2.26. En ese sentido, se puede apreciar en dichas figuras que el pico asociado a la transición H1/M tiene una mayor altura que los demás, el pico asociado a la transición M/H2 es el más ancho, y el pico asociado a la transición H2/H3 no es ancho y tiene una altura menor que el de la transición H1/M.

Durante la intercalación y deintercalación del litio, el grafito experimenta una serie de etapas que son caracterizadas por la concentración/dilución del mismo sobre diferentes capas de grafeno [80, 81, 82, 83]. Dichas etapas pueden observarse en la Figura 2.28, siendo estas distinguidas por el ordenamiento del litio y la cantidad de capas de grafeno vacías entre 2 capas que contienen este metal [82] (se destaca que en esta figura la letra *L* indica que las capas se encuentran llenas de manera desordenada, es decir, sin un orden en el plano [83]). Según [84], solo 3 de los picos pueden observarse de manera definida en este tipo de electrodos (ver Figura 2.27, picos 1, 4 y 5), y los mismos se pueden ubicar para una carga del electrodo en 0.22 V, 0.14 V y 0.10 V (grafito vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) respectivamente.

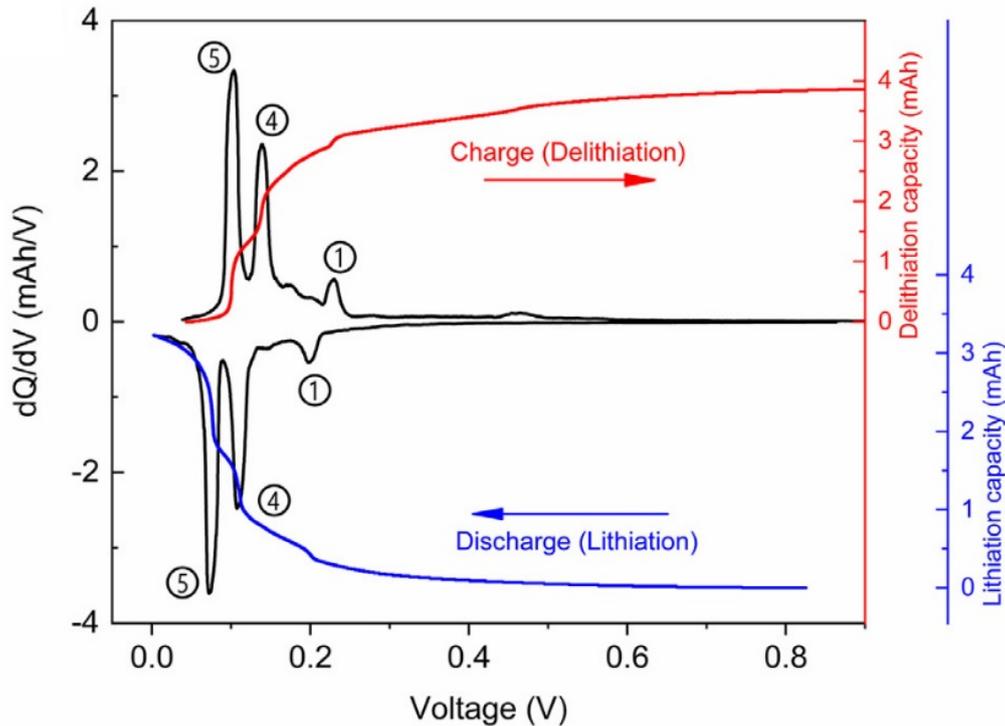


Figura 2.27: Curva IC a 0.02 C y 25 °C de un electrodo de grafito vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . La ventana de voltaje utilizada se ubicó entre 0.002 V y 1.0 V. [84]

Considerando el grafito puro como punto de partida para el electrodo, durante la descarga el mismo se puede intercalar con un 4-7% de Li con respecto al  $\text{LiC}_6$  en la etapa 1L, formando de esta manera una solución sólida de Li en grafito. Dicha región puede observarse en la Figura 2.27 a voltajes por encima del pico 1 [80, 81, 82, 83, 85]. A medida que se intercala más Li, ocurre una separación de fases que da paso a la etapa 4L (observable en la Figura 2.27 como el pico 1), en donde cada cuarta intercapa del grafito se llena de manera desordenada. Con la adición posterior de Li, aparecen las etapas 3L y 2L, en donde cada tercera y segunda intercapa se llenan respectivamente de manera desordenada [83]. Sin embargo, ocurre que aún no existe un consenso sobre la ocurrencia de verdaderas transiciones de fase 4L-3L y 3L-2L definidas [80, 81, 82, 83, 85]. En ese sentido, ocurre que experimentos de difracción de rayos X no muestran signos de separación de fases, mientras que las voltametrías cíclicas revelan picos que parecerían indicar transiciones de fase, picos que pueden observarse en la curva IC de la Figura 2.27 [83]. Luego, ocurre una transición de fase (2L-2, marcada por el pico 4 de la Figura 2.27) para dar paso a la etapa 2. En dicha etapa, las capas de grafito se apilan en columnas rectas, y se forma una estructura alterna de capas vacías con capas de  $\text{LiC}_6$  [83]. Finalmente, se produce una transición de fase (2-1, marcada por el pico 5 de la Figura 2.27) para dar paso a la etapa 1. En dicha etapa, cada intercapa presenta una estructura cristalina definida de  $\text{LiC}_6$ , y las capas se apilan en columnas rectas al igual que en la etapa 2 [83].

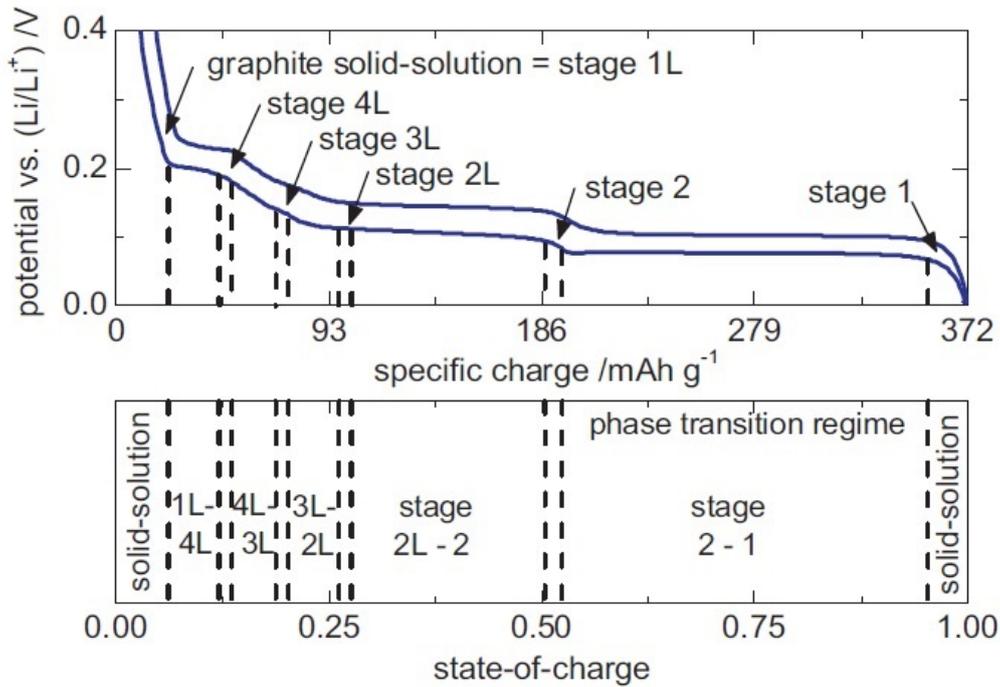


Figura 2.28: Diferentes etapas y transiciones de fase del grafito durante la intercalación de litio a temperatura ambiente. Las líneas discontinuas marcan las transiciones de fase. [83]

Una vez vistas las curvas de media celda de los electrodos positivo y negativo, resulta importante recordar que la convolución de las mismas para obtener la curva de la celda completa no es un proceso intuitivo. Por lo tanto, es necesario recordar que la curva de la celda no mostrará un patrón necesariamente similar al observado en las curvas de media celda presentadas. En ese sentido, se destaca nuevamente que se deben tener en consideración aspectos como los estados de carga relativos entre ambos electrodos para definir la ventana o rango en el cual las curvas se convolucionan.

Considerando una descarga de celda completa, es sabido que el pico 5 de la Figura 2.27 representa la transición de fase 1-2 (LiC<sub>6</sub> a LiC<sub>12</sub>). Esta transición se corresponde con aproximadamente el 50% de la capacidad teórica del electrodo negativo y con un poco menos del 50% de la capacidad de la celda completa, lo cual depende de los rangos de SOC utilizados en cada electrodo. Por otro lado, se debe considerar que el pico 4 de la Figura 2.21 representa menos del 50% de la capacidad de la celda, mientras que el pico 3 por sí solo supera dicho valor (ver Tabla B.3 del anexo). Por lo tanto, se puede inferir que el pico asociado a la transición de fase 1-2 en la curva de media celda del electrodo negativo estará convolucionada junto con las señales de las transiciones de fases H3/H2 y H2/M del electrodo positivo. Además, se puede inferir que en el caso del pico 3, esta convolución no abarcará la totalidad de la señal H2/M.

Si nos enfocamos ahora en el pico 4 de la Figura 2.27, es sabido que este representa la transición 2-2L del electrodo negativo. Siguiendo las deducciones anteriores, por continuidad podremos concluir que la señal de esta transición estará convolucionada con la señal de la fase H2/M. Además, es sabido que la transición 2-2L representa aproximadamente el 25% de la capacidad teórica del electrodo negativo (ver Figura 2.28), y en una celda completa esta transición tendrá un mayor peso debido al rango de SOC generalmente utilizado para estos electrodos. Entonces, considerando que los picos 4 y 3 de la Figura 2.21 representan aproximadamente el 65.0% de la capacidad total, mientras que el pico 2 solo representa

aproximadamente el 26.4 % (ver Tabla B.3 del anexo), podremos inferir que esta transición de fase estará convolucionada también con la señal de la transición M/H1, aunque de forma parcial, ya que esta no abarcará toda la capacidad asociada a dicha fase del electrodo negativo.

Al analizar el pico 1 de la Figura 2.27, se puede inferir que esta transición no se encuentra convolucionada con ninguna otra, ya que el pico 1 de la Figura 2.21 representa aproximadamente el 3.3 % de la capacidad de celda, valor muy cercano al 4 % teórico [81] que representa dicho cambio de fase para el electrodo negativo. Además, esta transición de fase indica el final de la descarga, ya que la fase consiste en grafito puro. Asimismo, se observa en la Figura 2.21 que este es el último pico registrado durante la descarga, y que la Figura 2.13 confirma que esta transición de fase se asocia con dicho pico. Por otra parte, se remarca como la Figura 2.13 evidencia la semejanza entre la Figura 2.21 y la curva IC de una celda NMC-grafito con un electrodo NMC con una proporción de Ni del 80 %.

Resulta importante destacar que, las transformaciones intermedias del electrodo de grafito entre las fases 2L y 4L no pueden ser dilucidadas con la información disponible, debido en parte a la débil señal de dichas transformaciones [84]. Sin embargo, gracias a las deducciones realizadas, se sabe que las señales de estas transformaciones estarán convolucionadas exclusivamente con parte de la señal de la transición M/H1. Entonces, se aclara que si bien no se pudo determinar la naturaleza de la señal correspondiente al pico 5 de la Figura 2.21, si es posible inferir que esta señal no se corresponde a ninguna de las transiciones de fase mencionadas anteriormente.

Si ahora se procede a analizar el primer ciclo de la experiencia realizada a 25 °C con una velocidad de descarga de 1 C (ver Figura 2.22b), el primer aspecto fundamental que se podrá destacar al comparar esta experiencia con la realizada a 0.5 C, es que no se visualizan los picos 1 y 5. En cambio, los picos que sí son observados presentan un corrimiento hacia voltajes menores al comparar los primeros ciclos de ambas experiencias, observándose una diferencia de 0.123 V entre la posición del pico 2, 0.034 V entre la posición del pico 3 y 0.101 V para las posiciones del pico 4 (ver Tablas B.3 y B.4 del anexo). Considerando esta diferencia de voltaje entre los picos de ambas experiencias, resulta fundamental destacar que la misma no se puede asociar únicamente con un incremento de la resistencia óhmica. Dicho incremento de resistencia solo se podría determinar comparando el OCV para un mismo SOC en cada experiencia, con el voltaje medido a ese mismo SOC durante el ciclado, medidas que no fueron realizadas. Adicionalmente, también sería necesario considerar un mayor número de escenarios de velocidades de descarga, pues de lo contrario, no se podría verificar con solo dos puntos la respuesta teóricamente lineal (asumiendo que se cumple la ley de Ohm) que implicaría el incremento de la resistencia.

Asimismo, tampoco resulta posible comparar la diferencia de voltajes entre dos experiencias diferentes, dado que no se puede asegurar que el SOC en cada caso sea el mismo, lo cual se debe a que no se empleó un voltaje flotante al finalizar cada carga que permitiese asegurar la equivalencia del SOC en cada caso. A pesar de esto, con la información disponible se puede afirmar que el corrimiento hacia menores voltajes observado se corresponde con un incremento tanto de la resistencia óhmica como de la resistencia a la polarización. Dicha resistencia a la polarización determina el voltaje durante la polarización de la celda, lo cual establece la porción de capacidad y potencia entregable a determinada velocidad y condiciones de corte. Dicha resistencia a la polarización se encuentra asociada a los fenómenos cinéticos de la batería y la misma es una resistencia adicional al flujo de corriente, la cual surge de fenómenos como la formación de capas de productos de reacción en los electrodos

o la acumulación de especies químicas que interfieren con el flujo de electrones o de iones.

Las razones por las cuales los picos 1 y 5 (y, por lo tanto, los cambios de fase asociados a estos) no son observados pueden ser varias. Una primera posibilidad es que la contribución de estos picos a la curva no es lo suficientemente grande como para distinguirlos. En cambio, otra posibilidad es que los cambios de fases asociados a estos picos simplemente no estén ocurriendo a causa del incremento de la resistencia. Considerando esto último, un incremento de la resistencia y el consecuente corrimiento hacia menores voltajes de los picos sin modificar el rango de voltajes de corte podría explicar la desaparición del pico 1, pero no la del pico 5. Ahora bien, si se observa la Figura 2.22b con mayor detenimiento, se podrá constatar que cerca de los límites de voltaje establecidos el ajuste de picos deja de presentar la misma fidelidad que para todas las otras curvas, por lo que resulta muy probable que el ajuste realizado no haya logrado deconvolucionar la señal de los picos en cuestión, a pesar de que estos se encuentren presentes.

Como ya se ha mencionado, los mecanismos de degradación subyacentes en la degradación de una batería pueden clasificarse bajo diferentes modos de degradación, LAM, LLI y CL. Sin embargo, dado que una batería está compuesta por dos electrodos, es posible diferenciar la LAM del electrodo positivo de la del electrodo negativo. Asimismo, cada una de estas LAM pueden ser subcategorizadas en función de si estas ocurren durante las reacciones de intercalación o durante las reacciones de deintercalación [84]. Al considerar el efecto de los modos de degradación en las curvas IC, en el caso de un pico no convolucionado, el efecto de la LAM se observa como una reducción de la capacidad sin producir un cambio del voltaje, lo cual implica que el pico presentará una reducción de su área sin presentar un desplazamiento del voltaje. Por otra parte, el efecto de la LLI en una descarga se observará como una reducción del voltaje acompañado de una reducción de la capacidad. Entonces, esto implicaría que el pico presentaría una reducción de su área acompañada de un desplazamiento del voltaje. Por otra parte, en lo que respecta a la CL, este modo implica un incremento de la resistencia óhmica, cuyo efecto sobre una curva IC se observa como un corrimiento hacia menores voltajes idéntico para todos los picos.

Si bien no resulta posible deconvolucionar las curvas IC para identificar los modos de degradación que pueden estar asociados a cada transición de fase en cada electrodo, es posible llevar a cabo un análisis del comportamiento de los picos IC de la celda durante el ciclado, con el fin de intentar comprender mejor el proceso de envejecimiento del sistema e intentar asociar dicho envejecimiento con las transiciones de fase que experimenta el electrodo. Sin embargo, se debe tener en cuenta que de la misma forma que se tienen picos convolucionados, es posible que se observe la combinación de los efectos de diferentes modos de degradación sobre un mismo pico que esté conformado por la convolución de más de una señal. De todas formas, se procederá a realizar en la siguiente subsección un análisis cualitativo de los picos obtenidos durante cada experiencia realizada.

Para concluir el análisis preliminar, se destaca que en el caso de las experiencias realizadas a 10 °C (ver Figuras 2.19b y 2.20b) se observaron 4 picos correspondientes a los picos 2, 3, 4 y 5 de la experiencia realizada a 25 °C y a 0.5 C. Por otro lado, a 45 °C (ver Figuras 2.23b y 2.24b) se observaron los mismos 5 picos que los identificados a 25 °C y a 0.5 C. Nuevamente, en ambos casos se destacan los picos 2 y 3, siendo el pico 2 el más alto y el pico 3 el más ancho, ambos responsables de la mayor parte de la capacidad. Se debe destacar que, aunque los picos identificados a las temperaturas de 10 °C y 45 °C se clasifican con los mismos números que los picos de las experiencias realizadas a 25 °C, estos no se encuentran a la misma altura o en la misma posición, ni tienen la misma área inicial. Esto se adjudica en

parte a la mayor/menor movilidad de los iones y a la menor/mayor viscosidad del electrolito a temperaturas más altas/bajas. Asimismo, en el caso de las experiencias realizadas a 1 C entra en juego la diferencia de sobrepotencial entre las experiencias. Entonces, se destaca que, a pesar de estas diferencias, se espera que la forma de la curva y las relaciones relativas entre los picos permita su identificación.

Al observar las curvas IC, se puede constatar una similitud en la forma de las curvas. Por otro lado, se destaca nuevamente que las razones por las cuales los picos 1 y 5 (y los cambios de fase asociados a estos) no son observados pueden ser varias, siendo una de ellas que la contribución de estos picos a la curva no sea lo suficientemente grande como para distinguirlos, o que debido a corrimientos desiguales de las señales de los electrodos se dé la convolución de un pico que en otras condiciones se observaría aislado. Para el caso de las medidas realizadas a 10 °C no se identificó el pico 1, sin embargo, el ajuste global de la deconvolución mostró en todos los casos una discrepancia con la curva experimental al igual que para el caso de 25 °C a 1 C. Además, para el caso del pico 5, es esperable que, si este se observa para una misma velocidad de descarga tanto a 10 °C como 45 °C, también se debería observar a 25 °C, lo cual refuerza la suposición de que este pico no se pudo identificar para la experiencia realizada a 25 °C y 1 C por un motivo de resolución (pues esta medida fue la única realizada por fuera de la cámara de temperatura y las fluctuaciones de la temperatura probablemente influyeron en este resultado). De esta forma, existe un indicio que permite suponer que tanto el pico 1 como el pico 5 se encuentran presentes en todos los casos considerados.

## 2.6.2. Análisis de parámetros de pico

Estudios como los presentados en [86] y [87] han demostrado que a lo largo de la vida útil de una batería existe un cambio regular e identificables de ciertas características de los picos de las curvas IC, como su altura y posición. Por este motivo, el empleo de estas características en modelos de estimaciones del SOH resulta atractivo [88, 89]. Por lo tanto, para llevar a cabo un análisis de los parámetros de los picos de las curvas IC para las experiencias realizadas, se construyeron gráficas sobre las cuales se representaron el capacidad, altura y posición del pico en función del número de ciclos, y gráficas de capacidad de la batería en función de estos parámetros (ver Figuras B.1 a B.6 del anexo). Resulta importante destacar que, para llevar a cabo este análisis y construir estas gráficas, se empleó un conjunto de datos que abarcase las medidas realizadas hasta alcanzarse una capacidad máxima igual a el 80 % de la capacidad nominal, por ser este un valor de referencia para marcar el final de una primera vida útil de las baterías de vehículos eléctricos. También, se debe mencionar que este valor no se corresponde con un SOH de la celda del 80 %, ya que no se cumplen los requisitos necesarios para determinar dicho valor de manera correcta. Sin embargo, resulta razonable suponer que la diferencia entre este valor y el 80 % del SOH sea lo suficientemente baja como para no afectar inicialmente la implementación de un modelo para este rango de SOH.

### Capacidad de pico:

Para el caso a 25 °C y 0.5 C, al observar la Figura B.3a del anexo, se puede constatar cómo el pico 3 representa la mayor pérdida de capacidad de la batería, mientras que los picos 2 y 4 conservan en gran medida su capacidad, y el pico 1 experimenta una ganancia inicial de capacidad seguida de una reducción. Por otra parte, se destaca que el pico 5 no pudo ser deconvolucionado. No obstante, al observar la Figura 2.21a, se puede apreciar que, si este se pudiese deconvolucionar, su contribución a la capacidad total sería mínima en relación con

los otros picos, y la información que pueda proporcionar solo sería rastreable durante pocos ciclos, ya que este es el primer pico en desaparecer ante una simple inspección visual. Considerando la variación de estas áreas con respecto a la capacidad de la batería (ver Figura B.3b del anexo), no resulta válido establecer una relación individual entre estos parámetros y la capacidad de la batería, ya que la capacidad se define como la suma lineal de cada uno de estos, además de una componente de ruido instrumental y los sesgos que pueden ser condicionados por el proceso de deconvolución. Esta último se evidencia al sumar las áreas de todos los picos y compararlas con el área registrada para un mismo ciclo, teniéndose que en el caso del primer de estos la diferencia entre estas cantidades es de 0.14 Ah. En lo que respecta al caso a 25 °C y 1.0 C, se verifica nuevamente que el pico 3 representa la mayor pérdida de capacidad de la batería, mientras que los picos 2 y 4 conservan en gran medida su capacidad (ver Figura B.4a del anexo). Además, se observa una diferencia de 0.29 Ah entre la capacidad del primer ciclo y la suma de las capacidades de los picos 2, 3 y 4.

Si se proceden a analizar las experiencias a temperaturas de 10 °C a 0.5 C y 1.0 C (ver Figuras B.1a y B.2a del anexo), podremos observar, al igual que en el caso anterior, que el área correspondiente al pico 3 representa la mayor pérdida de capacidad en ambos casos. Por otra parte, se constató que el área del pico 2 se mantiene prácticamente constante. Sin embargo, es importante resaltar que, a esta temperatura, el pico 4 muestra un considerable aumento de capacidad al inicio del ciclado, seguido de una pérdida parcial de esa capacidad ganada. Por otro lado, en relación al pico 5, en ambos casos este deja de ser identificable mediante la deconvolución a partir del ciclo 5, teniendo este además una contribución a la capacidad despreciable.

Al analizar las experiencias a temperaturas de 45 °C a 0.5 C y 1.0 C (ver Figuras B.5a y B.6a del anexo), se confirma nuevamente que el pico 3 representa la mayor pérdida de capacidad. Sin embargo, se destaca que en el caso de 45 °C y 1 C, solo se realizaron deconvoluciones hasta los 150 ciclos, lo que resultó en una capacidad final medida equivalente al 88 % de la capacidad inicial. Además, a 45 °C también se observó una ligera reducción de capacidad para el pico 2 y un ligero aumento para el pico 4 (solo en el caso de 0.5 C, ya que no se obtuvieron medidas suficientes para afirmar esto en el caso de 1 C). Por otro lado, se observó como el pico 5 deja de ser identificable luego de 50 y 100 ciclos para las condiciones de 0.5 C y 1.0 C respectivamente.

En base a los resultados obtenidos, se puede concluir que los picos 2, 3 y 4 serán los más relevantes para los análisis posteriores de altura y posición a lo largo del ciclado, ya que estos son los que muestran las tendencias más claras y consistentes en todas las experiencias realizadas, además de estar asociados con la mayor parte de la capacidad de la batería y de la pérdida de esta.

### **Altura de pico:**

Al considerar el parámetro de altura de pico, se puede observar que en el caso de 25 °C y 0.5 C (ver Figura B.3c del anexo), el pico 1 experimenta un aumento de altura seguido de una caída, mientras que los picos 2, 3 y 4 experimentan una caída de altura en todo momento. En ese sentido, el decaimiento de los picos 3 y 4 parece ser lineal, aunque la tendencia del pico 2 resulta ser menos clara. Ahora, si se considera el caso de 25 °C y 1 C (ver Figura B.4c del anexo), la misma tendencia se cumple, con la excepción de que los picos 3 y 4 experimentan una caída desde el comienzo, la cual se vuelve más empinada a partir de cierto punto. Por otra parte, en lo que respecta a la relación entre los cambios de altura de los picos y los cambios en la capacidad de la batería, se observó en ambos casos (ver Figuras B.3d y B.4d del anexo) una posible relación lineal entre la altura de los picos 2, 3 y 4 y la capacidad. Por

este motivo, se procedió realizar un ajuste lineal para estudiar en mayor detalle estos casos. En este contexto, es esencial señalar que, a pesar de existir una contribución cinética sobre las curvas IC, al analizar las gráficas construidas, es razonable suponer que este efecto mantiene una contribución constante en todo el dominio. De esta manera, en caso de determinarse una correlación, esta no será invalidada porque cualquier relación matemática determinada estará vinculada por una constante con la relación matemática del mismo sistema sin la presencia del efecto cinético.

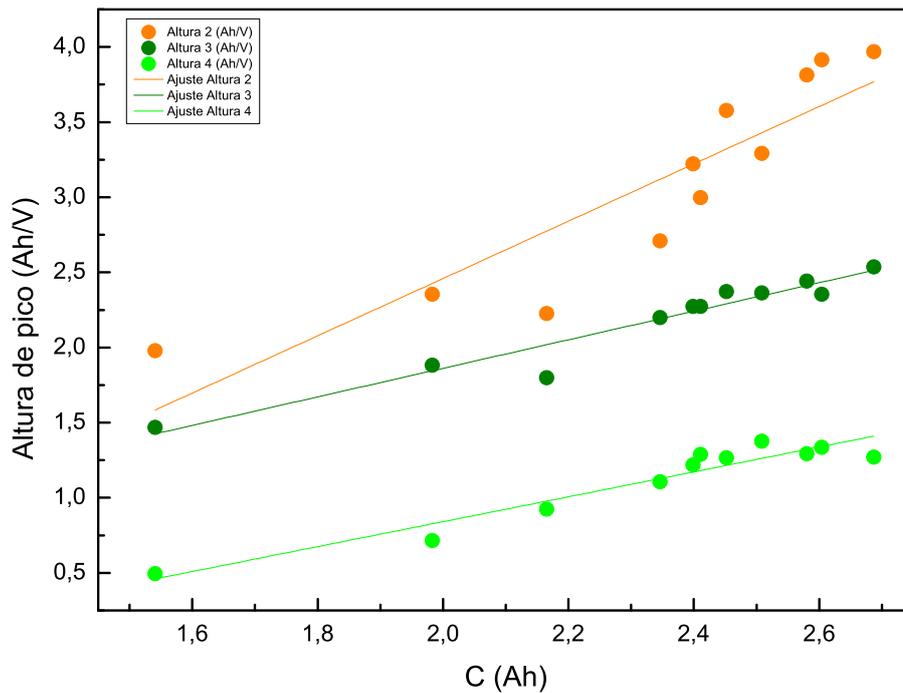


Figura 2.29: Ajustes de altura de pico en función de la capacidad obtenida a 25 °C y 0.5 C.

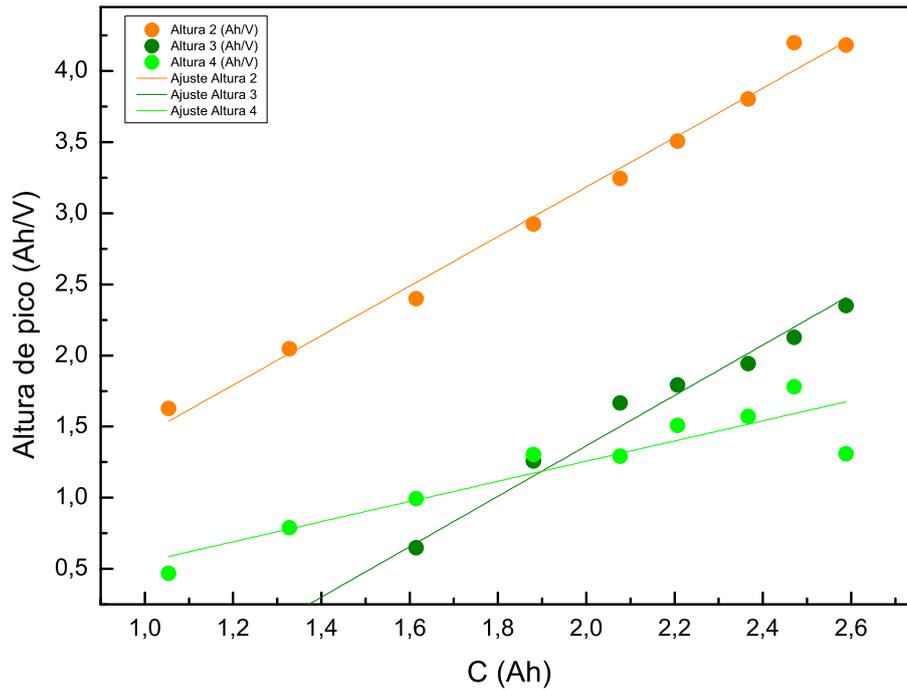


Figura 2.30: Ajustes de altura de pico en función de la capacidad obtenida a 25 °C y 1 C.

Analizando los ajustes presentados en las Figuras 2.29 y 2.30, en una primera instancia, la inspección visual y el coeficiente  $R^2$  (ver Tablas 2.3 a 2.5) sugieren una tendencia lineal limitada para algunos de los picos. Sin embargo, es crucial destacar que la interpretación de que tan bueno o malo es este coeficiente requiere compararlo con el porcentaje de variación de la variable dependiente en el modelo lineal, valor que no pudo ser determinado en este contexto debido a la subjetividad asociada con el proceso de deconvolución (lo cual será discutido más adelante), cuyo efecto sobre la incertidumbre es desconocido. En ese sentido, se seleccionó como límite de bondad de ajuste para el coeficiente  $R^2$  el valor de 0.9, cuya selección fue arbitraria. Antes de realizar afirmaciones adicionales, es importante considerar la evaluación de las otras condiciones de trabajo. Por ende, para avanzar en el análisis, se llevaron a cabo ajustes similares para las experiencias realizadas a 10 °C y 45 °C (ver Figuras 2.31 a 2.33):

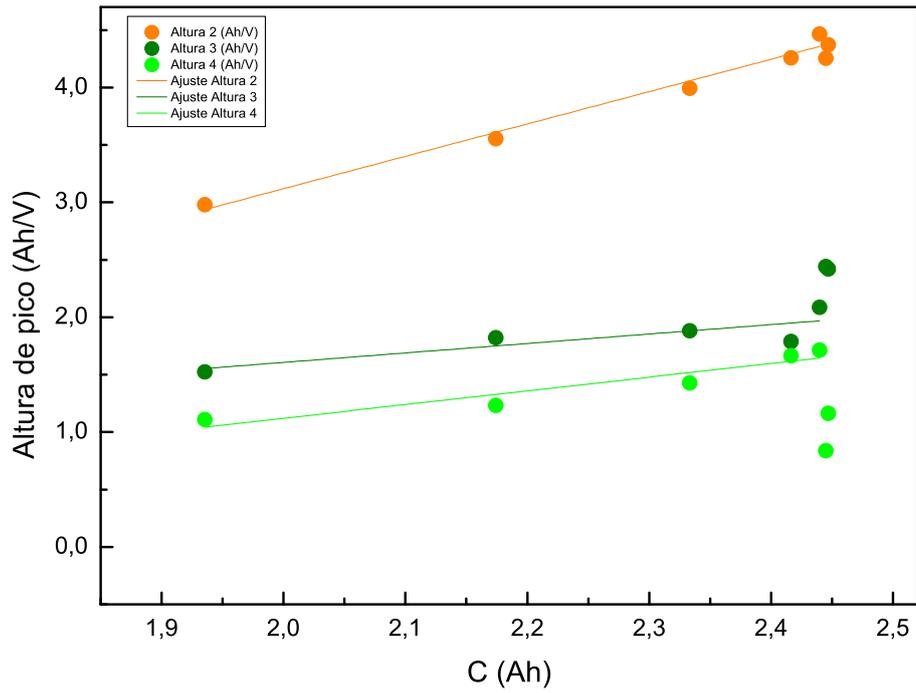


Figura 2.31: Ajustes de altura de pico en función de la capacidad obtenida a 10 °C y 0.5 C.

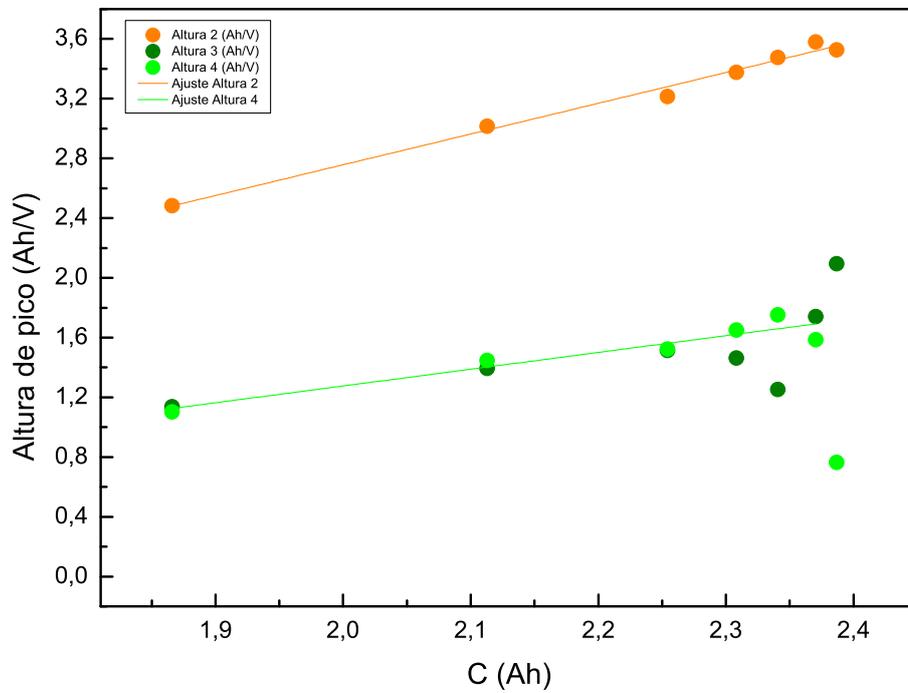


Figura 2.32: Ajustes de altura de pico en función de la capacidad obtenida a 10 °C y 1 C.

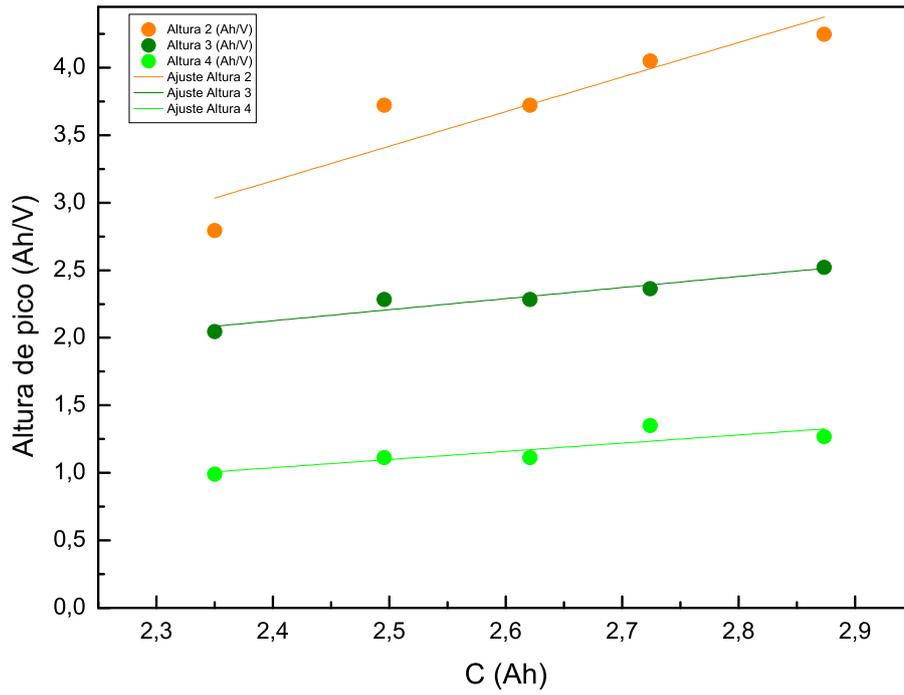


Figura 2.33: Ajustes de altura de pico en función de la capacidad obtenida a 45 °C y 0.5 C.

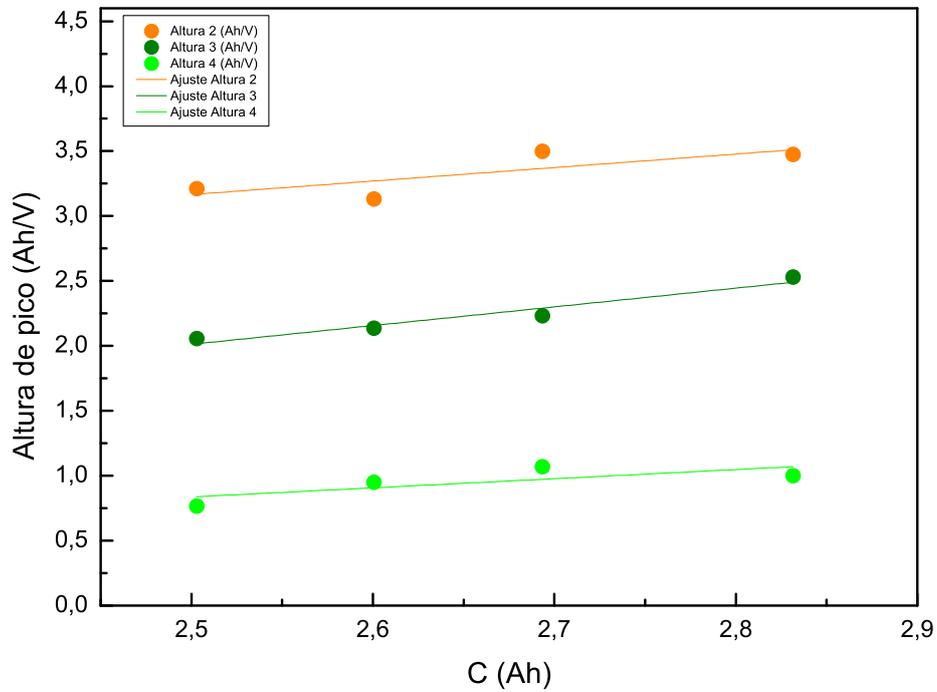


Figura 2.34: Ajustes de altura de pico en función de la capacidad obtenida a 45 °C y 1 C.

Al analizar los resultados, si bien se pudo verificar una posible tendencia lineal para los picos 2, 3 y 4 para algunas temperaturas y velocidades de descarga (ver Tablas 2.3 a 2.5), no se pudo constatar la existencia de una tendencia general.

T (°C)	Velocidad de descarga (C)	$R^2$	Pendiente ( $V^{-1}$ )
10	0.5	0.980	2.817
10	1.0	0.987	2.059
25	0.5	0.782	1.907
25	1.0	0.988	1.740
45	0.5	0.811	2.560
45	1.0	0.426	1.040

Tabla 2.3: Ajuste lineal de altura del pico 2 en función de la capacidad.

T (°C)	Velocidad de descarga (C)	$R^2$	Pendiente ( $V^{-1}$ )
10	0.5	0.631	0.823
10	1.0	-	-
25	0.5	0.929	0.950
25	1.0	0.982	1.772
45	0.5	0.895	0.819
45	1.0	0.916	1.441

Tabla 2.4: Ajuste lineal de altura del pico 3 en función de la capacidad.

T (°C)	Velocidad de descarga (C)	$R^2$	Pendiente ( $V^{-1}$ )
10	0.5	0.862	1.192
10	1.0	0.880	1.124
25	0.5	0.911	0.829
25	1.0	0.816	0.709
45	0.5	0.653	0.606
45	1.0	0.362	0.703

Tabla 2.5: Ajuste lineal de altura del pico 4 en función de la capacidad.

Si bien se han planteado dudas acerca de la existencia de una cierta tendencia lineal entre la altura de ciertos picos con la capacidad de la batería, se debe destacar que el cumplimiento o no de la correlación lineal planteada no es un resultado suficiente y satisfactorio como para indicar que la altura de los picos es o no es un parámetro que realmente se correlaciona con la capacidad. En cambio, solo se puede sugerir, por ahora, que este es un parámetro de interés para estudiar en mayor detalle, siendo necesario considerar un mayor rango de condiciones de temperatura y velocidades de carga y descarga para poner a prueba los resultados observados para esta celda en particular. Además, una conclusión más general requeriría el estudio de múltiples baterías con diversas variaciones en su composición química (como, por ejemplo, diferentes proporciones de níquel, manganeso y cobalto). Adicionalmente, se destaca la necesidad de evaluar de alguna manera la variación de la variable dependiente para poder contrastar dicho valor con el coeficiente  $R^2$ . Por otra parte, se debería aclarar que descartar una simple correlación lineal no es suficiente evidencia para afirmar que un parámetro no guarda relación con el SOH y que este no puede funcionar como indicador de salud, dado que este parámetro podría formar parte de una combinación no lineal de

variables que describiese el SOH.

En lo que respecta a la subjetividad del proceso de deconvolución de las curvas IC, el primer aspecto a considerar es que estas curvas presentan un elevado nivel de ruido como para ser utilizadas directamente en la estimación del SOH, lo cual obliga a emplear diferentes técnicas de filtrado para suavizar la curva [90]. Dicho filtrado requiere adaptar correctamente los parámetros de la herramienta de filtro empleada, sin embargo, no existe hoy en día un análisis cuantitativo que determine el equilibrio óptimo entre la suavidad de la curva y la retención de características [90]. Por lo tanto, los parámetros ajustados de un filtro para una curva IC pueden no ser adecuados para otra, y la extracción de características de las curvas IC filtradas terminará siendo subjetiva en lo que respecta a la determinación del ancho y el área de los picos, aspecto negativo a la hora de desarrollar un modelo preciso de la evolución del SOH [90]. Por otra parte, un ejemplo de esta subjetividad pudo ser evidenciado cuando se evidenció que el área total de los picos deconvolucionados no totaliza la capacidad de la batería.

### **Posición de pico:**

Al considerar el parámetro de altura de pico, se puede observar que en el caso de 25 °C y 0.5 C (ver Figura B.3e del anexo), el pico 1 experimenta al igual que para el caso de su altura un corrimiento de su posición hacia mayores voltajes seguido de una reducción, mientras que los picos 2, 3 y 4 aparentan mantenerse relativamente constantes o presentar una cierta reducción en su posición a lo largo del ciclado, siendo esto más notorio para el pico 4. Ahora, si se considera el caso de 25 °C y 1 C (ver Figura B.4e del anexo), la misma tendencia no se cumple, el pico 1 no presenta un incremento inicial en su posición, mientras que el pico 2 presenta un decaimiento más pronunciado cerca del final del ciclado en relación a la experiencia realizada a 0.5 C. Asimismo, el pico 4 muestra un decaimiento notorio y más marcado en comparación con la experiencia realizada a 0.5 C.

En lo que respecta a la relación entre la posición de los picos con los cambios en la capacidad de la batería, en una primera instancia se puede observar en ambos casos (ver Figuras B.3f y B.4f del anexo) una posible relación lineal para algunos de los picos. De esta manera, al igual que para el caso de la altura de pico, se procedió a estudiar en mayor detalle la posible relación lineal entre la altura de los picos 2, 3 y 4 con la capacidad.

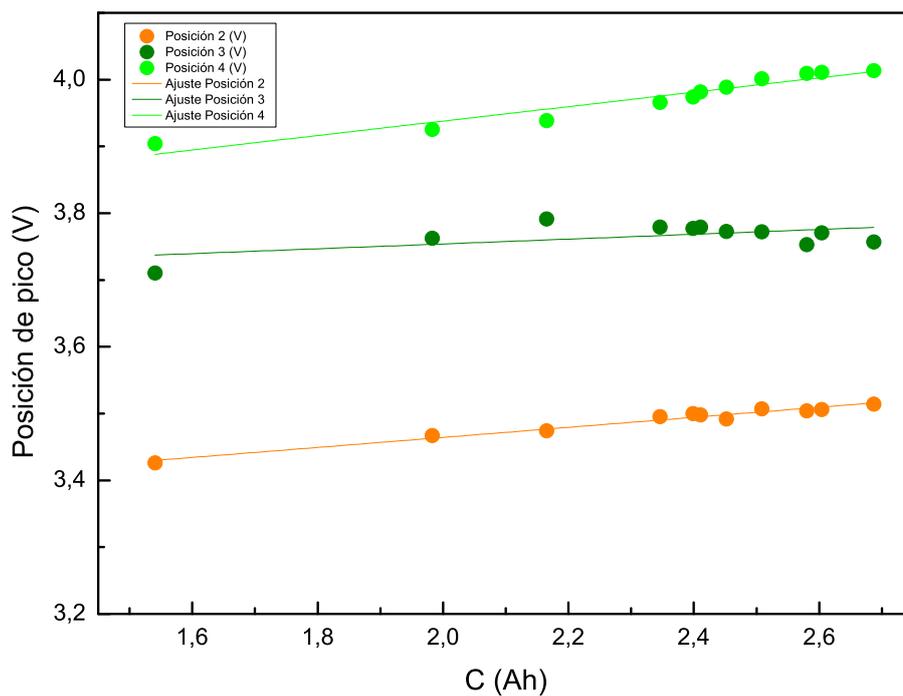


Figura 2.35: Ajustes de posición de pico en función de la capacidad obtenida a 25 °C y 0.5 C.

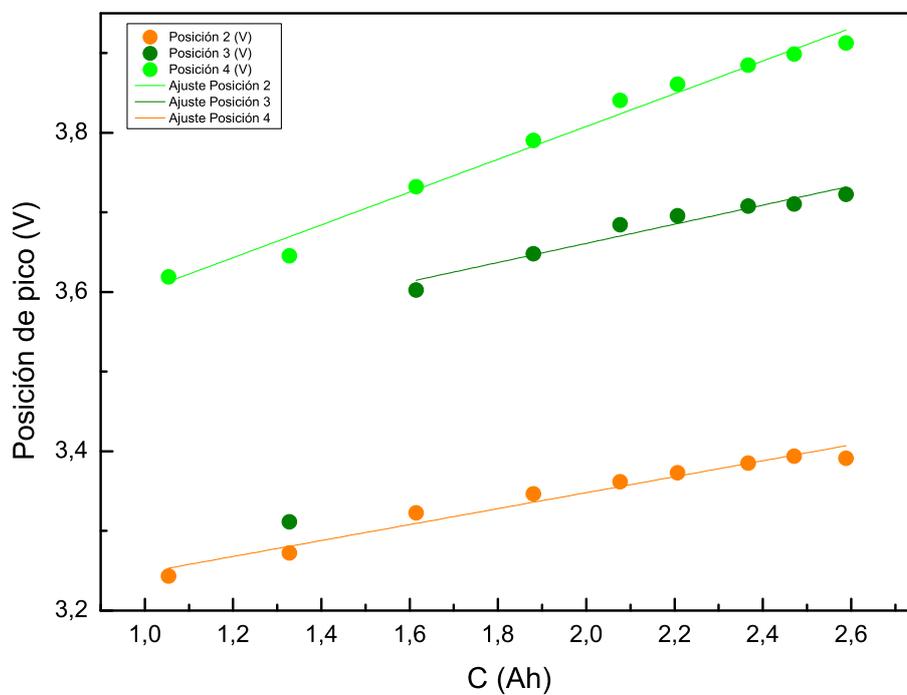


Figura 2.36: Ajustes de posición de pico en función de la capacidad obtenida a 25 °C y 1 C.

Analizando los ajustes presentados en las Figuras 2.35 y 2.36, al igual que para la altura de pico, la inspección visual y el coeficiente  $R^2$  (ver Tablas 2.6 a 2.8) en una primera instancia sugieren una tendencia lineal limitada para algunos de los picos. Sin embargo, las mismas afirmaciones realizadas para el caso de la altura de pico son también válidas para este caso de estudio. De esta manera, se procedió a estudiar las otras condiciones de trabajo (ver Figuras 2.37 a 2.40).

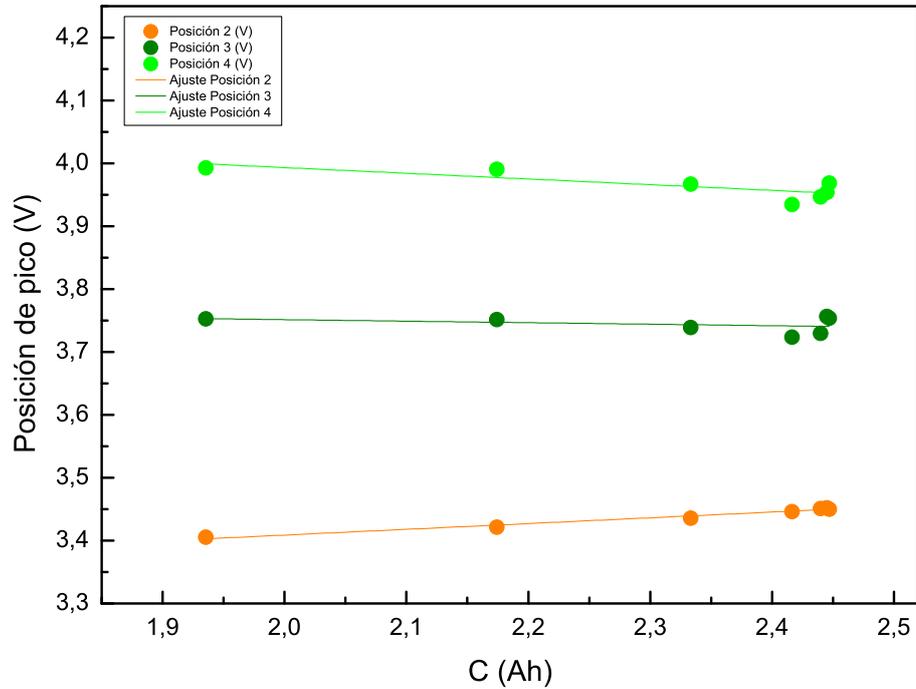


Figura 2.37: Ajustes de posición de pico en función de la capacidad obtenida a 10 °C y 0.5 C.

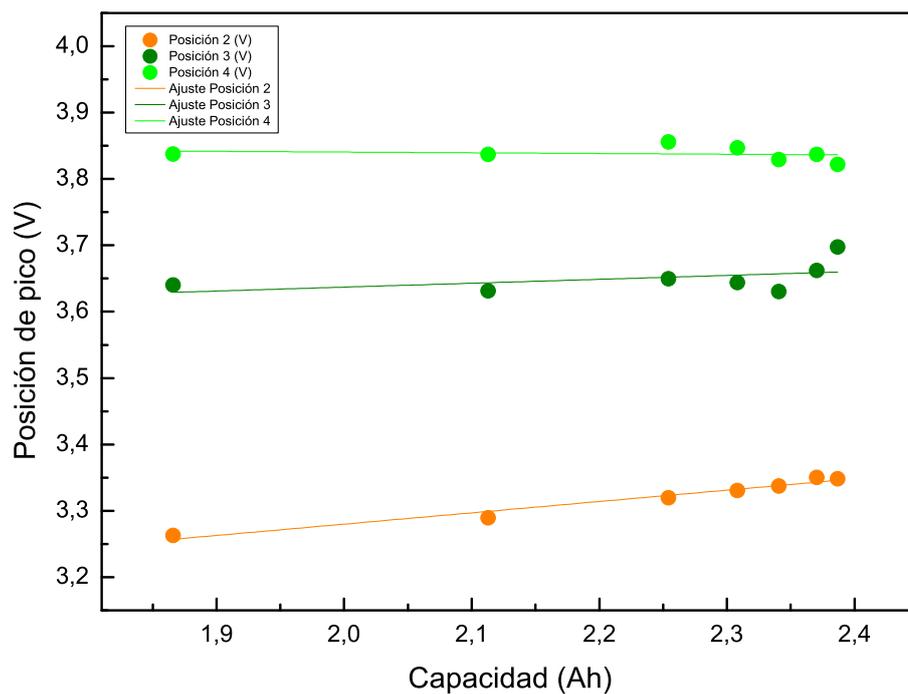


Figura 2.38: Ajustes de posición de pico en función de la capacidad obtenida a 10 °C y 1 C.

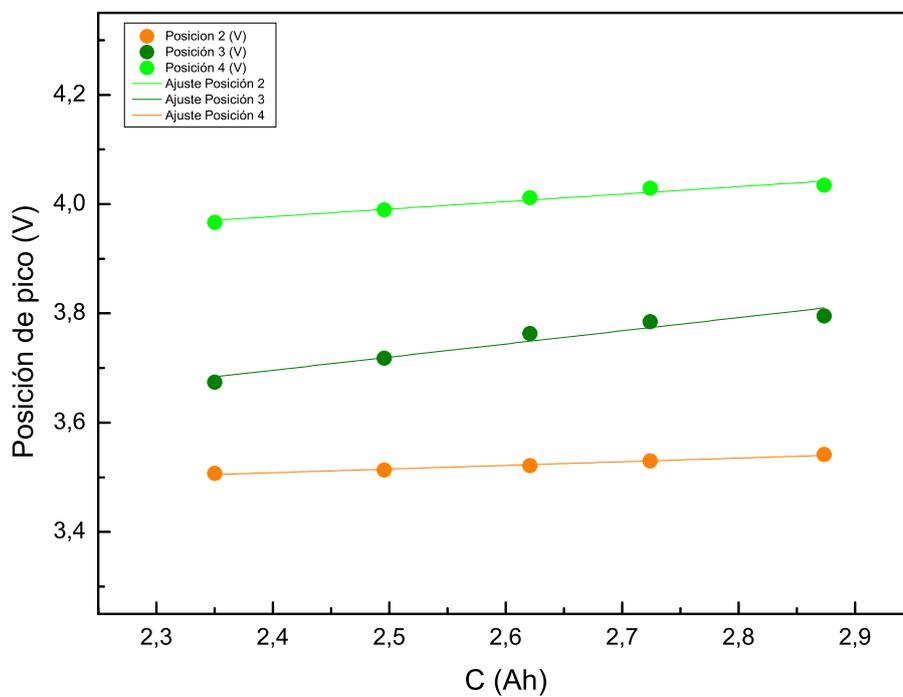


Figura 2.39: Ajustes de posición de pico en función de la capacidad obtenida a 45 °C y 0.5 C.

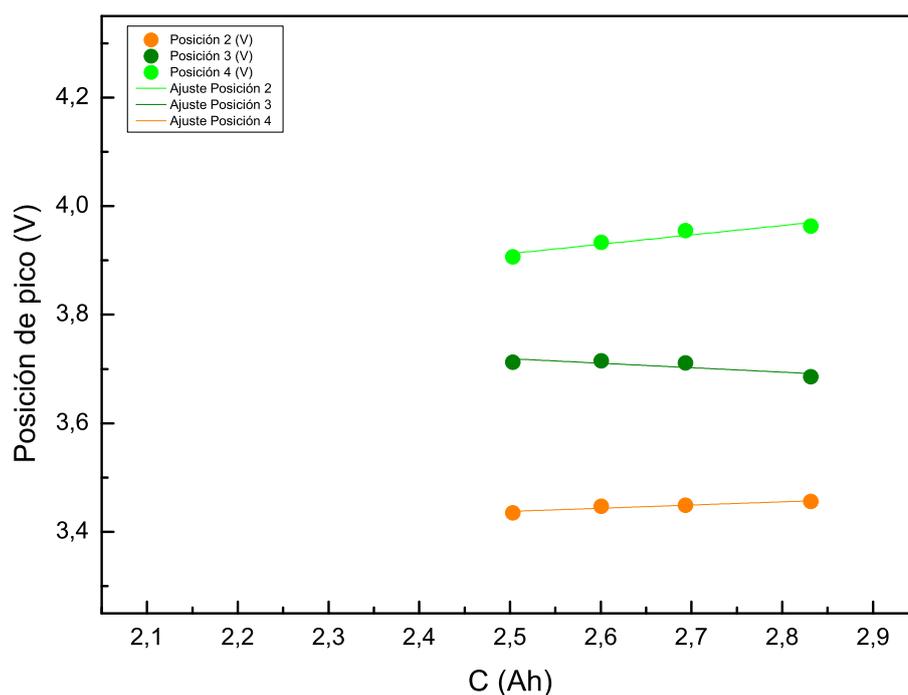


Figura 2.40: Ajustes de posición de pico en función de la capacidad obtenida a 45 °C y 1 C.

Al analizar los resultados, al igual que para la altura de pico, si bien se pudo verificar una posible tendencia lineal para los picos 2, 3 y 4 para algunas temperaturas y velocidades de descarga (ver Tablas 2.6 a 2.8), no se pudo constatar la existencia de una tendencia general. De todas formas, se aclara nuevamente que los resultados obtenidos no son suficientes como para indicar que la posición de los picos es o no es un parámetro que realmente se correlaciona con la capacidad. De esta manera, solo se puede sugerir, por ahora, que este es un parámetro de interés para estudiar en mayor detalle.

T (°C)	Velocidad de descarga (C)	R <sup>2</sup>	Pendiente (V · C <sup>-1</sup> )
10	0.5	0.978	3.226
10	1.0	0.967	2.939
25	0.5	0.970	3.314
25	1.0	0.672	3.148
45	0.5	0.984	3.348
45	1.0	0.896	3.290

Tabla 2.6: Ajuste lineal de la posición del pico 2 en función de la capacidad.

T (°C)	Velocidad de descarga (C)	R <sup>2</sup>	Pendiente (V · C <sup>-1</sup> )
10	0.5	0.124	3.800
10	1.0	0.220	3.520
25	0.5	0.312	3.682
25	1.0	0.945	3.421
45	0.5	0.939	3.117
45	1.0	0.715	3.925

Tabla 2.7: Ajuste lineal de la posición del pico 3 en función de la capacidad.

T (°C)	Velocidad de descarga (C)	R <sup>2</sup>	Pendiente (V · C <sup>-1</sup> )
10	0.5	0.658	4.174
10	1.0	0.03	3.862
25	0.5	0.927	3.722
25	1.0	0.986	3.396
45	0.5	0.955	3.649
45	1.0	0.911	3.481

Tabla 2.8: Ajuste lineal de la posición del pico 4 en función de la capacidad.

### Identificación de modos de degradación:

Como ya se ha comentado, es de interés para este trabajo analizar la información que puede extraerse de las curvas IC en relación a los modos de degradación asociados a las baterías estudiadas. En ese sentido, ya se ha observado que, en el caso de un pico no convolucionado, el efecto de la LAM se observará como una reducción de la capacidad sin producir un cambio del voltaje, mientras que el efecto de la LLI en una descarga se observará como una reducción del voltaje acompañado de una disminución de la capacidad y el efecto de la CL se observará como un corrimiento del pico hacia menores voltajes. Sin embargo, ya se ha visto que no se podrán despreciar los efectos cinéticos, los cuales en el caso de una descarga desplazan a todos los picos de las curvas hacia voltajes menores. Teniendo esto en consideración, no será posible distinguir dichos efectos cinéticos del modo de degradación CL. Por lo tanto, el efecto del modo de degradación LLI no podrá distinguirse del resultado de combinar el modo de degradación LAM con el modo de degradación CL o con el corrimiento ocasionado por los efectos cinéticos. A pesar de estos inconvenientes, dada la importancia que se le ha atribuido a los picos 2, 3 y 4 con respecto a la pérdida de capacidad de las baterías estudiadas, se procederá a analizar cualitativamente los posibles modos de degradación asociados al deterioro de cada uno de estos picos. De esta manera, será necesario verificar o descartar en una etapa posterior las hipótesis realizadas con el fin de poder analizar los modos de degradación cuantitativamente.

En el caso del pico 2, para las experiencias realizadas a 25 °C, se pudo constatar que para la velocidad de descarga de 0.5 C este pico mostró un marcado decaimiento de su altura (ver Figura 2.21b y la Figura B.3c del anexo), al igual que para el caso de 1 C (ver Figura 2.22b y la Figura B.4c del anexo). Por otra parte, en lo que respecta a la posición del pico, se puede observar en las Figuras 2.21b y 2.22b y en las Figuras B.3e y B.4e del anexo que para los casos de 0.5 C y 1 C se presenta una tendencia constante durante los primeros 300 y 150 ciclos respectivamente, para luego notarse una reducción en la posición del pico. En el caso de las experiencias realizadas a 10 °C para el pico 2, tanto para la velocidad de descarga de 0.5 C como para 1 C, se observó que la altura del mismo se redujo (ver Figuras 2.19b y 2.20b

y las Figuras B.1c y B.2c del anexo), mientras que la posición del pico se mantuvo constante solo durante los primeros 10 ciclos en ambos casos para luego experimentar un traslado (ver Figuras 2.19b y 2.20b y las Figuras B.1e y B.2e del anexo). Luego, en lo que concierne a las experiencias realizadas a 45 °C, se confirmó nuevamente el decaimiento de la altura del pico (ver Figuras 2.23b y 2.24b y las Figuras B.5c y B.6c del anexo). Sin embargo, se destaca nuevamente que la posición del pico se mantuvo constante hasta aproximadamente el ciclo 200 y 100 para las experiencias realizadas a 0.5 C antes de observarse un corrimiento de la misma (ver Figuras B.5e y B.6e del anexo). En síntesis, teniendo en cuenta las tendencias observadas para el pico 2, se puede argumentar que el modo de degradación predominante de dicho pico durante los primeros ciclos de cada experiencia podrá ser la LAM o una combinación de LLI con los efectos cinéticos o la CL, notándose posteriormente un posible predominio de la LLI.

En el caso del pico 3, para las experiencias realizadas a 25 °C, se pudo constatar que para las velocidades de descarga de 0.5 C y 1 C, este pico mostró un decaimiento menor de su altura con respecto al pico 2 (ver Figuras 2.21b y 2.22b y las Figuras B.3c y B.4c del anexo). En lo que concierne a la posición del pico, se observó en las Figuras 2.21b y 2.22b y las Figuras B.3e y B.4e del anexo que, para una velocidad de descarga de 0.5 C, se mantuvo constante, notándose un ligero decaimiento de la posición del pico después de 400 ciclos. En cambio, para la velocidad de 1 C la tendencia resultó ser similar, pero con un decaimiento final más pronunciado luego de 200 ciclos. En el caso de las experiencias realizadas a 10 °C para el pico 3, tanto para 0.5 C como para 1 C, se observó una reducción en la altura del pico (ver Figuras 2.19b y 2.20b y las Figuras B.1c y B.2c del anexo). En cuanto a la posición del pico, este se mantuvo constante hasta el ciclo 30 para una velocidad de 0.5 C, mientras que para 1 C se observó solo una leve caída en comparación con el pico 2 (ver Figuras 2.19b y 2.20b y las Figuras B.1e y B.2e del anexo). Luego, en lo que concierne a las experiencias realizadas a 45 °C, se observó un decaimiento de la altura del pico en ambos casos (ver Figuras 2.23b y 2.24b y las Figuras B.5c y B.6c del anexo), mientras que para la posición del pico se observó un decaimiento para 1 C y se notó una constancia seguida de un corrimiento hacia menores voltajes para 0.5 C (ver Figuras 2.23b y 2.24b y las Figuras B.5e y B.6e del anexo). Teniendo en cuenta las tendencias observadas para el pico 3, se puede argumentar que el modo de degradación predominante de dicho pico durante los primeros ciclos de cada experiencia podrá ser la LAM o una combinación de LLI con los efectos cinéticos o la CL, notándose posteriormente un posible predominio de la LLI. Sin embargo, resulta importante destacar que para las temperaturas de 10 °C y 45 °C, las experiencias realizadas a 1 C no parecen haber mostrado una primera fase de predominancia del posible modo LAM o de la combinación del modo LLI con los efectos cinéticos o la CL.

En lo que respecta al pico 4, para las experiencias realizadas a 25 °C, se pudo constatar que para la velocidad de descarga de 0.5 C, este pico mostró un decaimiento en su altura hasta alcanzar los 250-300 ciclos aproximadamente, momento en el cual dicha altura comienza a decaer a un ritmo superior (ver Figura 2.21b y la Figura B.3c del anexo). En cambio, para el caso de 1 C, se observó inicialmente un aumento de la altura (ciclo 1 a 50) para posteriormente notarse un marcado decaimiento de la misma (ver Figura 2.22b y la Figura B.4c del anexo). En lo que respecta a la posición del pico, se puede observar en las Figuras 2.21b y 2.22b y las Figuras B.3e y B.4e del anexo que, para el caso de 0.5 C, se presenta una tendencia constante hasta aproximadamente los 100 ciclos, para luego experimentar una caída. En cambio, para el caso de 1 C se observó un decaimiento constante en todo momento. En el caso de las experiencias realizadas a 10 °C para el pico 4, tanto para el caso de 0.5 C como para el de 1 C, se observó que la altura del mismo se incrementó y luego se redujo (ver Figuras B.1c y B.2c del anexo). En lo que respecta a la posición del pico, este presentó un incremento para ambos ca-

sos hasta aproximadamente los 20 ciclos, para luego mostrar un decaimiento hasta un valor cercano a la inicial (ver Figuras 2.19b y 2.20b y las Figuras B.1e y B.2e del anexo). Luego, en lo que concierne a las experiencias realizadas a 45 °C, se observó un decaimiento de la altura del pico en ambos casos (ver Figuras B.5c y B.6c del anexo), mientras que para la posición del pico también se observó un decaimiento en ambos casos (ver Figuras 2.23b y 2.24b y las Figuras B.5e y B.6e del anexo). Entonces, teniendo en cuenta las tendencias observadas para el pico 4, se pudo argumentar que el modo de degradación predominante de dicho pico durante los primeros ciclos en las experiencias realizadas a 25 °C y 0.5 C podrá ser la LAM o una combinación de LLI con los efectos cinéticos o la CL, notándose posteriormente un posible predominio de la LLI. Sin embargo, se destaca que para la experiencia realizada a 25 °C y 1 C y las dos experiencias realizadas a 45 °C, no parece haber ocurrido una primera fase de predominancia del posible modo LAM o de la combinación del modo LLI con los efectos cinéticos o la CL. se observó al modo LLI como el predominante. Finalmente, en lo que respecta a las experiencias realizadas a 10 °C, se constató un incremento de la altura y de la posición del pico al comienzo del ciclado, lo cual no pudo ser explicado.

## 2.7. Conclusiones

En conclusión, a pesar de las dificultades encontradas, se lograron identificar de manera cualitativa las características principales de las curvas de descarga y las curvas IC para las condiciones experimentales estudiadas. En ese contexto, se pudo observar el envejecimiento acelerado de las celdas cuando fueron sometidas a ciclados a temperaturas superiores o inferiores a la ambiental, o cuando se compararon estudios realizados a mayores velocidades de descarga. A partir de las curvas IC construidas, se logró identificar cualitativamente las posibles fases de cada electrodo involucradas en los procesos electroquímicos de las baterías estudiadas y se identificaron las diferencias observadas para cada condición de operación evaluada. Por otra parte, se dedujo que la composición del electrodo positivo deberá presentar un contenido de Ni superior al 80 % para explicar la presencia de todas las posibles fases identificadas.

Otra conclusión que se deriva de este trabajo es la necesidad de realizar estudios con intensidades de corriente más bajas para reducir el impacto de los efectos cinéticos, y de esta manera identificar adecuadamente los modos de degradación durante el ciclado. Además, se concluyó que será importante evaluar un mayor rango de condiciones de temperatura y de velocidades de carga o descarga además de buscar una forma de eliminar la subjetividad asociada al procesamiento de las curvas IC. Por otra parte, se concluye que será importante llevar a cabo estudios de media celda para evaluar separadamente el comportamiento de cada electrodo, y de esta forma confirmar la presencia de las posibles fases que se asociaron con cada pico de las curvas IC.

Utilizando las características extraídas de los picos deconvolucionados, se construyeron gráficas del área, altura y posición de cada pico en función de la capacidad de la batería. De esta manera, considerando los picos 2, 3 y 4, los cuales fueron identificables en todas las experiencias, a pesar de que se observó una limitada tendencia lineal entre la altura o la posición de ciertos picos con la capacidad de la batería, se pudo ver que esta no resultó ser consistente al evaluar diferentes condiciones de temperatura o velocidades de descarga. No obstante, se debe destacar que un buen o mal ajuste de una correlación lineal no es suficiente evidencia para descartar una posible relación de estos parámetros con la capacidad, ya que podría existir una funcionalidad no lineal que los vincule con el SOH. Entonces, se concluye

que por ahora solo se puede considerar a estos parámetros como de interés para estudiar en mayor detalle. Además, se concluye que será necesario abordar un rango más amplio de condiciones de temperatura e intensidades de corriente de carga o descarga para respaldar futuros análisis.



## Capítulo 3

# Modelado del estado de salud en baterías de litio-ion

### 3.1. Preámbulo

Dada la necesidad crucial que existe para prever y describir la degradación de las baterías de litio-ion, en este capítulo se abordará un estudio sobre el modelado matemático de los resultados obtenidos en el capítulo anterior, con el objetivo de evaluar la posibilidad de construir un modelo que relacione el SOH de las baterías estudiadas con la cantidad de ciclos, la temperatura y la intensidad de corriente. Posteriormente, se considerará la posibilidad de incorporar parámetros adicionales, como los asociados a los picos de las curvas IC.

Como ya se ha comentado en este trabajo, a pesar de las cualidades de las baterías de litio-ion, estas se degradan inevitablemente con el tiempo y el uso, lo cual reduce su capacidad, disminuye su potencia e incrementa la posibilidad de que ocurran accidentes como la ignición o explosión del dispositivo. En este contexto, se ha destacado la importancia de implementar un BMS que, mediante la estimación del SOH, no solo controle el dispositivo de manera segura y proporcione información sobre el estado de degradación de la batería, sino que también ofrezca información útil que permita establecer requisitos de mantenimiento.

Por otra parte, se debe recordar que el SOH se define como un indicador que evalúa el rendimiento de la batería en comparación con el rendimiento inicial al comienzo de su vida útil. Asimismo, es importante destacar nuevamente que el SOH no puede medirse directamente y, por lo tanto, resulta necesario recurrir a diferentes estimaciones basadas en las medidas simples que un BMS puede realizar para estimarlo, como el voltaje, la corriente y la temperatura.

### 3.2. Métodos para la estimación del estado de salud de baterías

Actualmente existen numerosos métodos disponibles para la estimación del SOH, lo cual ha impulsado la creación de varios criterios de clasificación para agruparlos. Sin embargo,

la existencia de múltiples criterios puede generar confusión y propiciar errores. Por este motivo, se decidió adoptar el criterio utilizado en [27], el cual agrupa estos métodos en cuatro categorías: métodos basados en modelos, métodos basados en el análisis de datos, métodos híbridos y otros métodos. A continuación, se presenta una descripción de estos métodos.

*Métodos basados en modelos:*

Estos métodos utilizan modelos que logran relacionar parámetros medibles con el SOH. Estos se subdividen en tres categorías: modelos basados en circuitos equivalentes, modelos electroquímicos y modelos matemáticos [27].

- Modelos basados en circuitos equivalentes: estos modelos se construyen a partir de las características eléctricas de la batería, los componentes básicos que conforman el circuito eléctrico y la fuente del voltaje, sin considerar la composición de la batería y la cinética de las reacciones que ocurren en esta. Estos emplean componentes electrónicos básicos como resistencias o capacitores para emular el comportamiento de procesos como la polarización de los electrodos o la autodescarga de la batería. En consecuencia, estos modelos son simples, efectivos y requieren un bajo costo computacional para ser empleados. Sin embargo, la precisión de los mismos se ve limitada por no tener un comportamiento dinámico (sus parámetros característicos son fijos), lo cual ocasiona problemas cuando las condiciones de operación son lo suficientemente complejas o diferentes, y cuando se considera su aplicación durante todo el ciclo de vida de una batería (dado que solo suelen estar optimizados para un rango del SOH). [27]
- Modelos electroquímicos: estos se subdividen en modelos basados en mecanismos de envejecimiento y modelos basados en EIS. Los modelos basados en mecanismos de envejecimiento intentan describir cuantitativamente los procesos físicos y químicos microscópicos dentro de una batería, estos consideran parámetros como la concentración de Li, el espesor de la SEI y la conductividad de los electrodos, con el fin de establecer ecuaciones que describan la dinámica del SOH. Dichos modelos son altamente precisos en comparación con otros, sin embargo, su uso se ve limitado por su elevado costo computacional (lo cual evita su implementación en un BMS) y la necesidad de conocer en detalle las propiedades físicas y químicas del sistema para poder construirlos. Por otra parte, los modelos basados en EIS describen a la batería considerándola como un circuito compuesto únicamente por resistencias, capacitores e inductores. Estos modelos se construyen a partir de las mediciones de impedancia obtenidas a partir de la aplicación de una onda sinusoidal. Entonces, a partir del análisis de la respuesta del sistema, estos modelos establecen una correlación con los procesos dinámicos que ocurren en los electrodos a partir de la cual estiman el SOH. [27]
- Modelos matemáticos: los modelos matemáticos se pueden dividir en modelos empíricos y modelos estadísticos, sin embargo, en este caso solo se empleará una clasificación que divide esta categoría en modelos empíricos y de probabilidad. Un modelo empírico se construye a partir de la observación directa o la experimentación, mediante la cual se establece una representación matemática entre las variables y los fenómenos observados. En cambio, los modelos estadísticos se construyen realizando un seguimiento de la degradación mediante el uso de algoritmos de filtrado, los cuales se centran en identificar patrones a lo largo del tiempo. Por esta razón, estos modelos dependen enteramente de la información obtenida y no de una función matemática ajusta, lo cual permite clasificarlos como una categoría dentro de los modelos basados en el análisis de datos. Por otra parte, los modelos de probabilidad se enfocan en evaluar la probabilidad de eventos a partir del uso de la teoría probabilista, lo cual justifica su

inclusión dentro de los modelos matemáticos. [27]

Una de las características principales de los modelos empíricos es que su complejidad es variable y que los mismos no se fundamentan necesariamente en teorías o supuestos, sino que estos se adaptan a las observaciones. Los modelos empíricos, en su forma más sencilla (para el caso de baterías) buscan establecer una relación entre la disminución del SOH y la temperatura, la relación de carga/descarga y los niveles de sobrecarga/sobredescarga de la batería. De esta manera, estos construyen una expresión del SOH en función de dichos factores. Por otro lado, un modelo probabilístico se apoya en la teoría estadística y emplea técnicas como la regresión para modelar los datos y hacer predicciones. Entonces, a diferencia de los modelos empíricos, estos modelos pueden hacer uso de supuestos teóricos sobre la relación entre las variables para construir las relaciones entre las mismas y la realidad observada. [27]

#### *Métodos basados en el análisis de datos:*

Estos métodos construyen modelos aproximados que luego se refinan con grandes volúmenes de información, sin consideran los procesos físicos ni químicos que ocurren dentro de la batería. Una ventaja de estos métodos es que permiten modelar sistemas con una compleja dinámica electroquímica que no puede ser fácilmente modelada empleando otros métodos. Estos métodos se dividen en cuatro subcategorías: métodos basados en el uso de inteligencia artificial, métodos basados en el filtrado, métodos basados en el análisis estadístico de datos y métodos basados en el estudio de series temporales. [27]

- Métodos basados en el uso de inteligencia artificial: estos métodos establecen relaciones entre parámetros característicos y la degradación mediante el empleo de algoritmos inteligentes como redes neuronales y máquinas de vectores de soporte. [27]
- Métodos basados en filtrado: estos métodos siguen algoritmos que, a partir de predicciones y correcciones, ajustan de manera iterativa un modelo que represente de la mejor forma posible el sistema. Su funcionamiento implica el establecimiento de una ecuación de estado en la cual se emplean parámetros como variables de estado, las cuales caracterizan de manera dinámica el SOH para luego aplicar un algoritmo de filtrado que de manera iterativa ajustará dicha ecuación. [27]
- Métodos basados en el análisis estadístico de datos: estos métodos se basan en la teoría estadística, combinándose con otros principios matemáticos para construir un modelo de predicción del SOH. [27]
- Métodos basados en el estudio de series temporales: estos métodos intentan predecir el comportamiento futuro del sistema a partir de algoritmos estadísticos que utilizan información disponible sobre el comportamiento pasado del sistema. [27]

#### *Métodos híbridos:*

Estos métodos combinan características de métodos de igual o diferente tipo, con el objetivo de obtener mejores resultados. [27]

#### *Otros métodos:*

Debido a la gran diversidad de métodos que existen, no todos pueden ser clasificados claramente en una de las anteriores categorías, razón por la cual existe esta clasificación. Dentro de esta, se encuentran principalmente los métodos basados en el SOC y el método de la capacidad incremental, aunque existen otros que pueden ser clasificados en esta categoría. [27]

- Métodos basados en el SOC: estos métodos estiman el SOH en tiempo real mediante la aplicación de una serie de estrategias de control, lo cual se realiza sobre un conjunto de medidas de capacidad que son obtenidas mediante la integración de la intensidad de corriente en el tiempo (ver Ecuación (1.36)), o sobre un conjunto de medidas de OCV. [27]
- Método de la capacidad incremental: como ya se ha visto, cuando las curvas IC o DV son empleadas adecuadamente, estas pueden permitir estimar el SOH mediante el uso de sus características con diferentes algoritmos que establecen una predicción del SOH sin la necesidad de conocer en detalle la composición o naturaleza de la batería en estudio. Como ya se ha mencionado, la curva IC se construye a partir de la derivada primera de la curva de capacidad en función del voltaje. La curva IC amplifica la señal y resalta a través de picos las transiciones de fase de los materiales activos del sistema durante los procesos de intercalación y deintercalación. De esta forma, a lo largo de la vida de la batería se podrán ver reflejados los cambios sobre los materiales activos y los mecanismos electroquímicos internos de la batería sobre las características de los picos, como su posición o altura. [27, 90]

### 3.3. Modelado matemático

Como ya se ha comentado, en este capítulo se explorará la posibilidad de realizar un modelado matemático estadístico del sistema estudiado en el capítulo anterior. Por lo tanto, el primer aspecto que deberá ser considerado, más allá del ajuste satisfactorio o insatisfactorio de un modelo, es que, al tratarse de un problema de varias variables, no se puede tratar al mismo como varios problemas de una sola variable. En ese sentido, lo que se quiere decir es que no se puede descartar la interacción funcional entre las variables, las cuales pueden tomar una gran multitud de formas (por ejemplo, considerando dos variables  $A$  y  $B$ , se podrían considerar expresiones del tipo:  $A \cdot B$ ,  $A \cdot \ln(B)$ ,  $A^2 \cdot B$ , etc.). Sin embargo, se debe tener en cuenta que dicho universo infinito de posibilidades resulta complejo de trabajar a la hora de llevar a la práctica el modelado de un sistema, especialmente cuando mayor sea el número de variables.

Considerando las posibilidades que existen a la hora de implementar un modelo de un sistema, hay quien podría pensar que resulta atractivo considerar el empleo de modelos matemáticos basados en el ajuste de polinomios puros, dado que estos son sencillos. Sin embargo, considerar un modelo polinómico implica restringir el problema y considerar inexistente la posible interacción funcional que puede llegar a existir entre las diferentes variables del sistema. Por lo tanto, si se deseara explorar en mayor detalle el dominio de funciones posibles, las funciones no lineales resultarían más apropiadas a pesar de que su ajuste requiera de un mayor esfuerzo computacional. Sin embargo, antes de continuar, resulta importante destacar los conceptos claves sobre los alcances y limitaciones de los modelos que serán estudiados.

La estadística, como rama de las matemáticas, se enfoca en la recolección, análisis, interpretación y presentación de datos. Cuando consideramos el modelado estadístico de un fenómeno de la naturaleza (lo cual denominamos como modelado matemático), se puede asumir que los datos del sistema se generan a partir de un modelo de caja negra, en donde un vector  $x$  de variables independientes ingresa para luego egresar como un vector  $y$  de respuestas del sistema. Esta caja negra representa una función de la naturaleza que asocia las variables independientes con las variables de respuesta. Considerando esta perspectiva

del problema, existen dos objetivos principales para la estadística al llevar a cabo el análisis de datos: predecir las respuestas que generaría un nuevo vector de variables independientes y dilucidar el mecanismo mediante el cual la naturaleza asocia variables de respuesta a las variables de entrada. [91]

Según [91], existen dos culturas o filosofías de trabajo para alcanzar estos objetivos: una asume que los datos son generados a partir de un modelo estocástico, mientras que la otra emplea modelos algorítmicos que consideran desconocidos y complejos los mecanismos de generación de los datos.

La metodología que asume que los datos son generados a partir de un modelo estocástico es denominada como modelado de datos por [91], cuyos modelos podemos entender como modelos matemáticos probabilísticos, según la clasificación presentada anteriormente. Esta metodología parte de la suposición de que las respuestas de la naturaleza se generan mediante una función que depende de las variables independientes, el ruido y ciertos parámetros. Entonces, los valores de los parámetros del modelo se estiman a partir de los datos, de tal forma que el modelo creado se pueda emplear para realizar predicciones y/o dilucidar el mecanismo que relaciona las variables independientes con las variables de respuesta. La validación de este tipo de modelos se realiza mediante el análisis de la bondad de ajuste y el estudio de los residuos, siendo un claro ejemplo de este tipo de modelado el caso de la regresión lineal y la regresión logística, en donde esta última emplea una combinación lineal de variables con diferentes pesos relativos que le otorgan al modelo la posibilidad de interpretar dichos pesos como la importancia de cada variable para predecir la respuesta. [91]

La metodología que considera que el interior de la caja negra es complejo y desconocido se denomina modelado mediante algoritmos, cuyos modelos podemos entender como métodos basados en el análisis de datos, según la clasificación presentada anteriormente. Esta metodología busca hallar una función  $f(x)$  (un algoritmo) que, operando sobre el vector  $x$ , logre predecir la respuesta  $y$ . Luego, la validación de la función propuesta se realiza a partir de la medición de la certeza con la que se logran predecir los resultados, siendo un ejemplo de este tipo de modelado el llevado a cabo por redes neuronales. [91]

En teoría, el modelado de datos permite crear, mediante el empleo de la información disponible, una buena clase paramétrica de modelos para un mecanismo complejo, con el fin de poder estimar sus parámetros y obtener conclusiones sobre los mecanismos que subyacen en la naturaleza. Sin embargo, cuando los modelos se ajustan a los datos para poder extraer conclusiones, lo que realmente ocurre es que estas conclusiones no son sobre los mecanismos de la naturaleza sino sobre los mecanismos del modelo, lo cual implica que si el modelo es una pobre representación de la realidad las conclusiones también lo serán. Asimismo, se debe tener en cuenta que en la práctica es común el chequeo de la bondad de ajuste y el análisis de los residuos para llevar a cabo la validez de un modelo de este tipo. Sin embargo, se debe destacar que las pruebas estándar de la bondad de ajuste no rechazan la hipótesis de linealidad hasta que la no linealidad es elevada. Por otra parte, se debe comentar que en el caso de que el modelo se altere eliminando variables o adicionando combinaciones no lineales de las mismas, las pruebas de bondad de ajuste dejarán de ser aplicables. De manera similar, el análisis de residuos es una herramienta que también presenta problemas, siendo estas pruebas poco capaces de demostrar la calidad del ajuste para casos que implican más de 4 o 5 dimensiones, dado que la interacción entre variables puede producir falsos positivos en algunos casos. [91]

Otro aspecto a considerar sobre el modelado de datos es que, a pesar de que este tiene la

ventaja de presentar una clara funcionalidad que muestra las relaciones entre las variables y la respuesta (como la regresión lineal), puede ocurrir que diferentes modelos logren ajustar los datos y satisfacer las pruebas de bondad de ajuste y de análisis de los residuos. Sin embargo, dichos modelos, igual de buenos para las pruebas de bondad de ajuste, pueden promover una visión diferente de los mecanismos de la naturaleza que se intentan dilucidar. La veracidad con la que un modelo emula a la naturaleza es una medida de qué tan bien nuestro modelo puede reproducir los fenómenos naturales. A pesar de ello, aunque se pueda pensar que un modelo bueno es aquel que ajusta bien los datos, ocurre que el alcance de este buen ajuste se encuentra sesgado por el número de parámetros empleados en el modelo. En ese sentido, si el modelo posee muchos parámetros, puede suceder que presente un sobreajuste, en donde un sobreajuste implica que un modelo describe los errores aleatorios (adjudicados como ruido en un análisis correcto) presentes en los datos, en vez de describir las relaciones entre variables. De todas formas, existen formas de remover este sesgo, como el uso de validación cruzada, en donde a partir de un set de datos lo suficientemente grande se aparta del mismo un set de prueba para evaluar posteriormente el modelo. [91]

En síntesis, una de las principales limitaciones de los modelos de datos se centra en la disponibilidad de datos cuya obtención fue realizada en condiciones no controladas adecuadamente. De esta manera, suponer con dichos datos que la naturaleza genera los mismos a través de un modelo paramétrico seleccionado puede derivar en conclusiones inválidas e insostenibles, conclusiones que se sostienen en argumentos que dependen de una buena bondad de ajuste o en el análisis de los residuos. Adicionalmente, se ha comentado como a medida que los datos se vuelven más complejos (se incrementa el número de variables o se tienen interacciones entre variables), los modelos de este tipo dejan de representar una imagen clara y simple de los mecanismos de la naturaleza. Por lo tanto, buscar soluciones al problema del modelado solo considerando este tipo de modelos impone una restricción innecesaria, dado que la mejor solución disponible para un problema de este tipo puede implicar un modelo de datos o un modelo de algoritmos, resultado que no se puede predecir sistemáticamente. De esta manera, son los datos y el problema los que nos guían a la solución y no lo contrario. [91]

### 3.3.1. Ajuste de modelos

Antes de proceder realizar un ajuste de modelos para las experiencias realizadas en este trabajo, resulta interesante examinar el enfoque propuesto por otros investigadores, como el planteado en [92]. En dicho trabajo, se presenta una relación matemática sencilla entre el número de ciclos, la intensidad de corriente y la capacidad nominal de la batería (ver Ecuación (3.1)). Un primer aspecto a destacar de este modelo es que el mismo no considera la influencia de la temperatura, aunque si lo hace implícitamente al considerar la capacidad nominal (la cual, como ya se ha visto, depende fuertemente de la temperatura). El modelo mencionado puede observarse en la Ecuación (3.1) y, en base al mismo, resulta posible ajustar los datos de las experiencias realizadas a 25 °C para su evaluación. Para este propósito, se empleó el programa Matlab en su versión R2022a y la función de optimización proporcionada por el paquete Optimization Toolbox. De este modo, se obtuvieron los resultados presentados en la Figura 3.1 (se destaca una vez más que el SOH calculado no se corresponde con la definición correcta de dicho parámetro y que el valor determinado es una aproximación).

$$SOH = 1 - \left(\frac{1}{2} \cdot k_1 \cdot N^2 + k_2 \cdot N\right) - \frac{k_3}{C_n} \cdot I \quad (3.1)$$

En donde  $N$  es el número de ciclos,  $C_n$  es la capacidad nominal,  $I$  es la intensidad de corriente y  $k_n$  son las constantes del modelo que deben ser ajustadas.

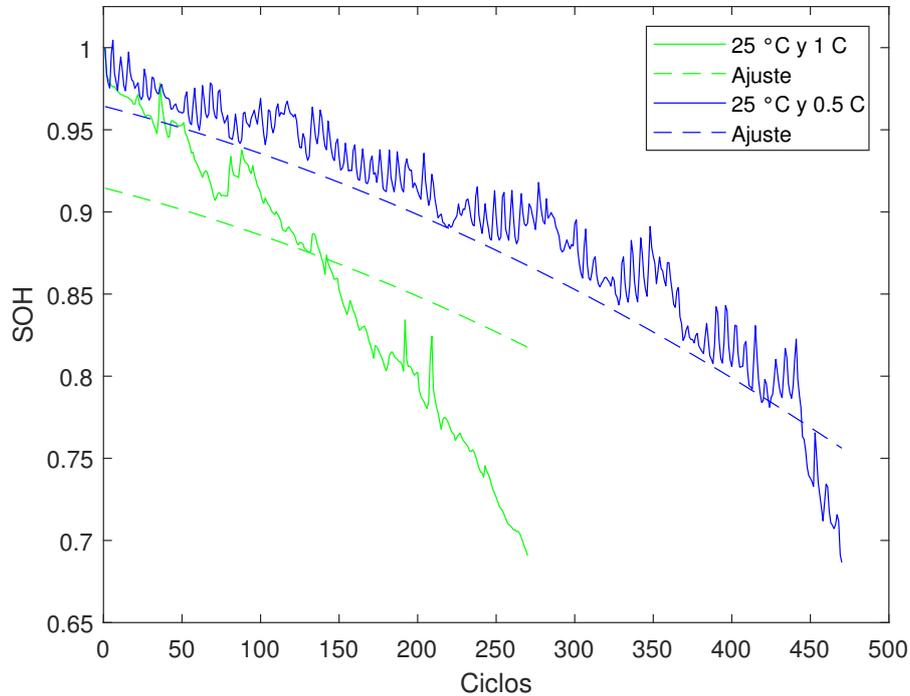


Figura 3.1: Ajuste del primer modelo evaluado para las experiencias realizadas a 25 °C. Modelo propuesto por [92]

En base a los resultados, se puede observar a simple vista que el ajuste resulta deficiente (razón por la cual no se procedió a evaluar la bondad de ajuste). Por lo tanto, dado que no se logra un ajuste adecuado ni siquiera para dos condiciones similares, se desestima la exploración de la validación de este modelo para condiciones subsecuentes. Este resultado era esperado y los motivos de ello serán discutidos más adelante.

Considerando lo mencionado en relación a la mayor adecuación que las funciones no lineales tienen en este contexto, podríamos preguntarnos qué ocurriría si se intentase ajustar una función polinómica no lineal de grado 2. De esta forma, este enfoque permitiría considerar posibles interacciones funcionales entre las variables y conservar un cierto grado de sencillez. Considerando esto último, se procedió a realizar un ajuste empleando la Ecuación (3.2) y las experiencias realizadas a 25 °C a 1 C y 0.5 C, y la experiencia realizada a 45 °C a 1 C.

$$SOH = k_0 + k_1 \cdot N + k_2 \cdot N^2 + k_3 \cdot T + k_4 \cdot T^2 + k_5 \cdot I + k_6 \cdot I^2 + k_7 \cdot N \cdot T + k_8 \cdot N \cdot I + k_9 \cdot T \cdot I \quad (3.2)$$

En donde  $N$  es el número de ciclos,  $T$  es la temperatura,  $I$  es la intensidad de corriente y  $k_n$  son las constantes del modelo que deberán ser ajustadas.

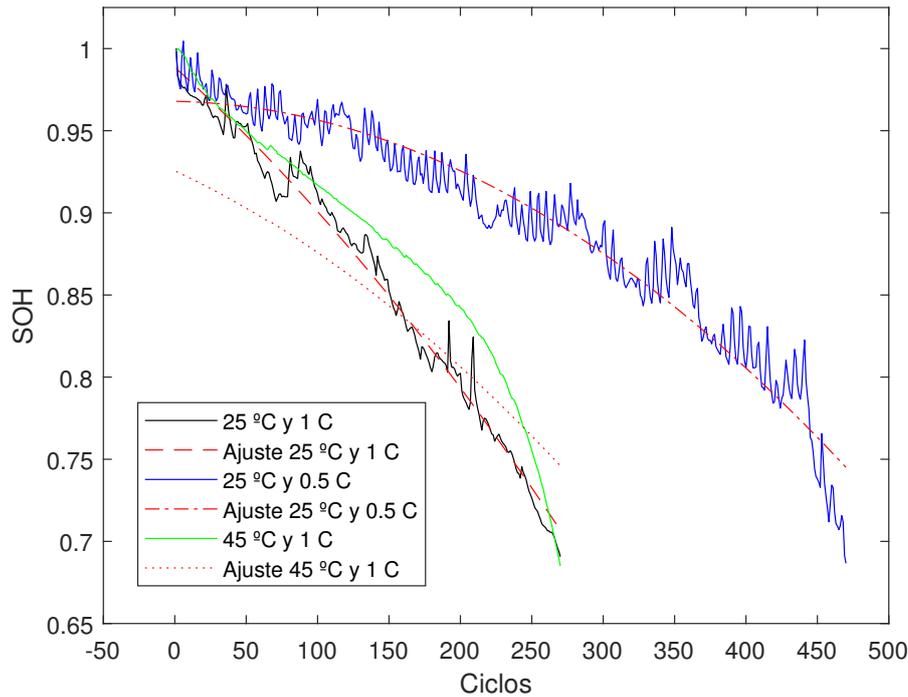


Figura 3.2: Ajuste de polinomio no lineal de segundo grado para las experiencias realizadas a 25 °C a 1 C y 0.5 C, y la experiencia realizada a 45 °C a 1 C.

En base a los resultados obtenidos se puede observar que, aunque el ajuste pareciera más satisfactorio en relación al caso en estudio anterior para las condiciones a 25 °C, ocurre que al introducir datos de experimentos realizados a 45 °C el modelo deja de presentar a plena vista un buen ajuste (razón por la cual no se procedió a evaluar la bondad de ajuste).

Si bien los resultados presentados para ambos modelos eran esperados, se optó por mostrar estos ejemplos para demostrar como la realización de un ajuste a ciegas sin un criterio riguroso difícilmente logre captar y representar la compleja realidad del problema planteado. Por lo tanto, para proceder con el análisis se detallarán a continuación conceptos clave sobre el sistema. Además, se presentarán conceptos fundamentales sobre la matemática subyacente implicada en el proceso de ajustar un modelo y el significado físico de la misma.

### 3.3.2. Conceptos clave para el modelado matemático

A la hora de considerar un modelo matemático, el problema que deseamos resolver involucra encontrar una relación o funcionalidad  $f$  desconocida entre una variable dependiente, en este caso, la capacidad  $C$  de la batería, con la cual se puede calcular el SOH, y un cierto número de variables independientes como la temperatura  $T_p$ , la corriente  $I_p$  o el número de ciclos  $N_c$  (ver Ecuación (3.3)).

$$C = f(T_p, I_p, N_c, \dots) \tag{3.3}$$

Para poder definir dicha función, podemos apoyarnos en el análisis dimensional del sistema en estudio, con el fin de poder identificar las características esenciales de los procesos físicos subyacentes del problema. Para ello, resulta necesario recurrir a ciertos conceptos cla-

ve del análisis dimensional, los cuales se encuentran descritos en [93]. Sin embargo, veremos más adelante que, a la luz de dichos conceptos, el análisis del problema con la información disponible resulta imposible de ser llevado a cabo.

La esencia del análisis dimensional no consiste en estudiar la dependencia del sistema con cada una de las variables, sino que consiste en buscar la interacción entre ellas, interacción que puede ser evidenciada a partir de las dimensiones primordiales que conforman a dichas variables (longitud, tiempo, masa, etc.). El estudio preliminar de estas dimensiones nos permite hallar relaciones entre las variables sin la necesidad de conocer en mayor profundidad el sistema físico al que pertenecen. Además, resulta posible utilizar estas relaciones primarias para agrupar las variables y reducir la complejidad del problema, obteniéndose de esta manera un conjunto de variables denominadas naturales o adimensionales. La reducción de complejidad del problema ocurre porque un conjunto de variables naturales representa una cantidad igual o menor de variables que el conjunto original y porque estas variables adimensionales no dependen del sistema de referencia de medida utilizado. Además, estas variables adimensionales no comprometer la precisión de los resultados ni la interpretación física del problema. De hecho, la interpretación de los resultados puede facilitarse representando los datos en un espacio dimensional inferior, pues esto permite una presentación más compacta del problema (por ejemplo, este enfoque permite considerar una mínima cantidad de gráficas para representar el problema). Por otra parte, resulta importante destacar que encontrar la funcionalidad entre un cierto número de variables adimensionales puede implicar una reducción de los tiempos y costos relacionados con el proceso de medición. [93]

Considerando las ventajas de aplicar un enfoque basado en el análisis dimensional del problema, se puede concluir que el paso más crucial para este enfoque es la selección inicial de las variables a incluir o excluir en el estudio, de tal forma que las variables naturales seleccionadas contengan toda la información relevante del sistema. Si nos preguntamos qué ocurre si se consideran aquellos casos en los cuales se incluye una o varias variables dependientes y superfluas en la función  $f$ , se encontrará que la función presentará una baja o nula dependencia con dichas variables en el rango de aplicación considerado, resultando esto en una pérdida de tiempo y dinero, además de complicar el tratamiento del problema. Por otro lado, en aquellos casos en los que no se considera una o varias de las variables independientes en la función  $f$ , ocurrirá que el análisis fallará porque no se podrán construir todas las variables naturales del sistema. En dicho caso, se podrán observar variaciones en el valor de la función incluso cuando las variables independientes se mantienen constantes. Además, en el caso de que se lograra realizar algún tipo de ajuste, se tendría un pobre entendimiento de la física subyacente del problema pues se estaría ignorando una dimensión crucial del mismo. [93]

Para el caso de estudio en este trabajo, se utilizará la notación de Maxwell para describir las dimensiones de longitud, tiempo, corriente eléctrica, masa y temperatura absoluta, siendo estas  $L$ ,  $T$ ,  $I$ ,  $M$  y  $\theta$  respectivamente. Suponiendo entonces que se quisiera encontrar una funcionalidad de la capacidad de la batería con la temperatura, corriente y número de ciclos, se tendría la siguiente expresión:

$$C[I \cdot T^2] = g(Tp[\theta], Ip[I], Nc[]) \quad (3.4)$$

El primer aspecto a resaltar sobre el sistema en estudio concierne a la variable del número de ciclos, en donde ya se ha definido que el transcurso de un ciclo involucra dos umbrales de

voltaje, uno alcanzado durante la carga y otro durante la descarga. Entonces, dado que ante un cambio de cualquier escala de medición de cualquier dimensión se tendrá que el número de ciclos no se verá afectado, se puede concluir que esta variable es adimensional (un ejemplo de esto sería pasar de segundos a horas o de amperios a miliamperios). Otro aspecto a destacar es que si una variable puede ser descrita en función de otra u otras del problema (algo que puede ser evidenciado por intuición o mediante la experimentación), entonces es posible eliminar dicha variable dependiente del problema expresándola en función de las otras variables. [93]

En el caso de la variable de la corriente, las condiciones experimentales empleadas aseguran la independencia de esta gracias a que la misma es fijada por el equipo ciclador empleado. Por otra parte, en el caso de la temperatura ocurre que esta variable no fue medida directamente, pero se sabe que la misma será exclusivamente dependiente de la temperatura fijada por la cámara de temperatura siempre y cuando se pueda asegurar que la cámara empleada logre imponer la temperatura deseada, despreciándose de esta manera las variaciones de calor generado por la pila y el perfil de temperaturas que pueda existir dentro de esta. Por lo tanto, si se considera que se cumplan estas suposiciones, se podrá describir a esta variable en función de la temperatura ambiente  $T_a$  (variable que si fue medida), variable que es independiente. Por lo tanto, la expresión resultante será la siguiente:

$$Ca[I \cdot T^2] = h(Ta[\theta], Ip[I], Nc[]) \quad (3.5)$$

Al considerar la capacidad de la batería, es sabido que esta se define según la ecuación (1.36). Por lo tanto, si se considera que la eficiencia coulombica es igual a 1 y se toman en cuenta los ciclos de descarga (cuya intensidad de corriente de descarga es constante), se obtiene la siguiente expresión:

$$C_{(SOC_{t_2}-SOC_{t_1})}(Ah) = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\eta \cdot i}{3600} dt = \frac{\eta \cdot i}{3600} \cdot (t_2 - t_1) = \frac{\eta \cdot i}{3600} \cdot (t_{descarga}) \quad (3.6)$$

Considerando la Ecuación (3.6), se debe destacar que las constantes adimensionales  $\eta$  y 3600 pueden ser absorbidas dentro de la definición de la función, mientras que las constantes con dimensiones no lo pueden ser. Entonces, se podrá describir a la capacidad como una función de  $Ip$  y  $t_{descarga}$ , siendo la expresión resultante la siguiente:

$$Ip[I] \cdot t_{descarga}[T^2] = j(Ta[\theta], Ip[I], Nc[]) \quad (3.7)$$

Otro de los conceptos claves del análisis dimensional que deben ser tratados implica el rango de aplicabilidad de la función desconocida. En dicho rango se establece que una función tendrá un dominio igual a la intersección de dominio de los términos que la conforman [93]. En ese sentido, se tiene que la temperatura solo podrá tomar valores superiores a 0 (dado que se considera la escala Kelvin) y el número de ciclos solo podrá tomar valores naturales. Por otra parte, se debe considerar que los valores de intensidad de corriente iguales o cercanos a cero implican una frontera del problema, puesto que bajo esa condición desaparecen completamente los efectos del ciclado y toman predominancia los fenómenos asociados al envejecimiento de almacenamiento de la pila. Por lo tanto, como hipótesis de trabajo, dicho envejecimiento de almacenamiento no será considerado, lo cual requiere asumir que estos

son despreciables frente al envejecimiento por ciclado, una hipótesis que es razonable si se tiene en cuenta que las intensidades de corriente de trabajo son lo suficientemente elevadas, lo cual ocurre en este caso.

Para proceder con el análisis, se debe notar que la expresión buscada deberá cumplir con el principio de homogeneidad, el cual dictamina que todos los términos aditivos de la expresión deben poseer la misma dimensionalidad, independientemente del lado de la igualdad en el que se encuentren [93]. Teniendo esto en cuenta, podremos notar que, al analizar las dimensiones de  $j$ , se destaca que no existirá forma de construir un número adimensional a causa de la variable de la temperatura, salvo que se divida dicha variable por ella misma, lo cual resultaría en la unidad, es decir, una constante adimensional que podría ser absorbida en la función  $j$  del problema. Sin embargo, la experiencia nos dice que la temperatura juega un rol crucial en la evolución de la capacidad de la pila y que esta deberá formar parte de la expresión  $j$ . Asimismo, se podrá notar que lo mismo ocurrirá con la variable tiempo, el cual se sabe que juega un rol en la evolución de la capacidad de la pila y que por ello deberá formar parte de la expresión  $j$ . Por lo tanto, este simple análisis preliminar nos permite concluir rápidamente que no se identificaron todas las variables del problema y que de no poder hacerse esto, no se podrán construir las variables naturales del sistema. Entonces, cualquier intento de construir una función sin todas las variables naturales del sistema conducirá a resultados carentes de sentido físico. Resulta importante destacar que, a pesar de que resulte necesario conocer en mayor detalle el sistema para inferir sus variables y poder llevar a cabo un análisis dimensional, esto no confirma ni rechaza la validez de las aproximaciones realizadas. En relación con esto último, la intuición nos sugiere que los fenómenos asociados al envejecimiento de la batería durante su almacenamiento no deberían ser despreciados debido a su potencial impacto a largo plazo. Asimismo, resulta razonable pensar que la batería experimentará temperaturas que diferirán de la ambiental, y que podrá observarse un gradiente de temperaturas que variará con el tiempo, dado que las reacciones que ocurren durante la carga/descarga son dependientes del voltaje de la pila y de su SOH.

Si bien se ha comentado que para resolver el problema del modelado resulta fundamental identificar las variables faltantes, en la práctica esto no resulta sencillo de lograr dada la complejidad del sistema en estudio. Además, se debe destacar que, aunque se logren identificar las variables adicionales, estas podrían resultar muy complejas de medir en la práctica. También, se corre el riesgo de que en búsqueda de estas variables se consideren variables que sean superfluas, lo cual dificultaría la tarea de identificación. A pesar de ello, y en vista de la imposibilidad de poder generar con la información disponible un modelo que cumpla con los objetivos deseados, se analizarán a continuación los aspectos cruciales a tener en cuenta para llevar a cabo un correcto proceso de identificación de variables y planteamiento del problema.

### **3.4. Consideraciones a tener en cuenta a la hora de identificar variables y plantear un problema de modelado matemático de sistemas físicos**

El primer aspecto a tener en cuenta al plantear un problema de modelado matemático de sistemas físicos es el concepto de similaridad, pues, al igual que para muchos otros sistemas físicos, resulta posible identificar un sinnúmero de sistemas semejantes. En ese contexto, al realizar un análisis dimensional del sistema, resulta de utilidad fijar ciertos parámetros

o proporciones del problema, con el fin de simplificar el análisis y crear un modelo que pueda extenderse a sistemas similares. La similaridad es un concepto fundamental cuando se trabaja con sistemas lo suficientemente complejos y no lineales, pues en estos pequeños cambios en la configuración del problema pueden producir grandes variaciones a nivel macroscópico. Dentro de los parámetros o proporciones que engloban el concepto de similaridad, podremos encontrar a la similaridad geométrica, cinemática, dinámica, térmica y de corriente/potencial. Asimismo, esta similaridad se asocia con factores de escala o constantes de proporcionalidad que difieren entre ellas. [93, 94]

La similaridad geométrica permite llevar a cabo un análisis dimensional aplicado sobre una única forma geométrica. Para aplicar este concepto, se deberá cumplir que las distancias y ángulos relativos entre las partes del sistema se conserven, lo cual habilita la modificación de las longitudes del problema siempre y cuando se mantengan las proporciones simétricas del mismo [93]. De esta forma, surge la posibilidad de estudiar un sistema potencialmente más sencillo (por ejemplo, un modelo de avión o una maqueta de un edificio a escala) para luego escalar los resultados al tamaño real del problema [93]. Por lo tanto, para el caso del problema en estudio, se tiene que el mismo involucra una única geometría específica de baterías: las baterías cilíndricas del tipo 18650. Por este motivo, no se esperaría que exista la necesidad de recurrir al uso de prototipos a escala para estudiar el sistema, y se podría pensar que en este caso el concepto de similaridad geométrica nos permite entender las restricciones de las soluciones y resultados en lo que respecta a la geometría. Sin embargo, si bien la geometría exterior se mantiene constante, lo mismo no se cumplirá necesariamente para la geometría de las partes internas de la batería. A modo de ejemplo, se podrían tener dos baterías 18650 construidas con los mismos tipos de materiales y que tan solo se diferenciaran en el espesor sus electrodos, diferencia que impediría el cumplimiento de la similitud geométrica y que particularmente conlleva a la reducción del potencial eléctrico y a la promoción de reacciones secundarias [94]. Por lo tanto, esta consideración deberá tenerse en cuenta para asegurar la similitud geométrica del sistema, lo cual advierte sobre el riesgo que existe al extrapolar cualquier resultado obtenido a otras baterías sin llevar a cabo un análisis previo de la geometría. Otro aspecto a resaltar de este criterio es que el mismo se vuelve más relevante al considerar el escalado de una batería, pues esto no se hace incrementando el tamaño de las celdas, sino que se logra incrementando el número de celdas conectadas en serie y paralelo [94].

La similaridad cinemática entre sistemas se cumple cuando existe entre ellos el mismo régimen de flujo, esto implica que las velocidades de flujos de materia entre los puntos de un sistema y sus respectivos homólogos ocurren al mismo tiempo, en la misma dirección y manteniendo una proporcionalidad que se asociará con un factor de escala. La razón por la cual este tipo de similaridad resulta de interés, se debe a que el número de Reynolds gobierna, entre otros aspectos, la transferencia de masa, un fenómeno que define en gran medida el comportamiento de los sistemas electroquímicos. Sin embargo, dado que la similaridad geométrica es un requerimiento esencial para que se cumpla la similaridad cinemática, se puede justificar que un modelo del sistema en estudio no solo no será aplicable sobre geometrías que no sean del tipo 18650, sino que aquellas que posean tal geometría podrán igualmente presentar propiedades cinemáticas diferentes que invaliden su aplicabilidad. Un ejemplo de esto último se podría observar en dos baterías que difieran únicamente en la densidad de su electrolito; en dicho caso, ambas baterías serían geoméricamente similares, pero presentarían comportamientos fluidodinámicos diferentes, por lo que no serían cinemáticamente similares. [93]

La similaridad dinámica se cumple cuando en un problema y su respectivo semejante, los

tipos de fuerzas idénticas en puntos homólogos son paralelas y posibles de relacionar por medio de un factor de escala constante para cualquier objeto o campo vectorial. De esta manera, para asegurar la similaridad dinámica, cada valor de un parámetro adimensional en cada punto del problema deberá tener el mismo valor que el mismo parámetro evaluado en el punto homólogo del sistema semejante. Por este motivo, esta similaridad es más restrictiva que las anteriores, pues requiere que se cumpla la similaridad geométrica y cinemática, lo cual, una vez más, restringe la generalización de cualquier modelo que pueda ser derivado del sistema en estudio. Un ejemplo del incumplimiento de esta geometría se podría observar en baterías idénticas que solo difieran en la resistencia eléctrica de sus electrodos, en donde ocurrirá que las fuerzas eléctricas experimentadas en las interfaces electrificadas serán diferentes, lo cual invalida el cumplimiento de esta simetría. [93]

La similaridad térmica se cumple cuando en un problema y su respectivo semejante existe una correspondencia entre las temperaturas, lo cual requiere que los gradientes de temperatura sean conservados. En el caso de sistemas electroquímicos, este tipo de semejanza resulta complejo de mantener, dado que el calentamiento por efecto Joule depende fuertemente de las dimensiones de los electrodos. En ese sentido, poder garantizar la similitud geométrica al mismo tiempo que se cumpla la similitud térmica requeriría ajustar parámetros como las velocidades de reacción y la conductividad térmica de los diferentes elementos del sistema. Por otra parte, se resalta como el cumplimiento de esta simetría puede impactar sobre el cumplimiento de la similaridad cinemática y dinámica, dado que la temperatura puede afectar significativamente a parámetros como la viscosidad y la resistencia eléctrica. [94]

La similaridad de corriente/potencial se cumple cuando el potencial de electrodo y la densidad de corriente entre sistemas se relacionan mediante una constante. Este tipo de similaridad es la más importante a tener en cuenta cuando se trabaja con sistemas electroquímicos. Por otra parte, se destaca que esta simetría exige el mantenimiento de una distancia constante entre los electrodos del sistema, lo cual evita el cumplimiento de la similitud geométrica. [94]

Un factor frecuentemente utilizado para cuantificar la similaridad de corriente/potencial es el número de Wagner ( $Wa$ ), el cual se puede definir de la siguiente forma:

$$Wa = \frac{k}{L} \cdot \frac{dV}{dj} \quad (3.8)$$

Donde  $k$  es la conductividad eléctrica,  $V$  la diferencia de potencial,  $j$  la densidad de corriente y  $L$  la longitud característica.

Para que dos sistemas cumplan la simetría de corriente/potencial, los mismos deberán presentar el mismo valor para el número de Wagner en todos sus puntos homólogos. Esto se debe a que, en los electrodos tridimensionales, el inverso del número de Wagner describe la distribución de la corriente en el sistema, lo cual establece las reglas necesarias para poder obtener una distribución de corriente uniforme. Considerando las restricciones geométricas que impone el cumplimiento de esta simetría, se destaca que el escalado de sistemas electroquímicos suele llevarse a cabo fijando la distancia entre los electrodos e incrementando el área superficial de estos o ampliando la cantidad de celdas, estableciéndose una configuración de reactores multicelda monopolares o bipolares. Esto último es lo que en la práctica termina sucediendo con las baterías, en donde múltiples celdas se suelen agrupar para formar módulos que a su vez se agrupan para formar una batería. En conclusión, se puede concluir que, para las celdas individuales, los requisitos necesarios para el cumplimiento de

esta simetría nos sugieren que cualquier modelo que pueda ser derivado para una celda en particular difícilmente pueda ser aplicado en otra. [94]

Una vez definidos los criterios de similitud, existe otro aspecto que deberá tenerse en cuenta durante la aplicación de un análisis dimensional: la introducción de física irrelevante. La introducción de física que resulte irrelevante o no dependerá del sistema que se esté estudiando. A modo de ejemplo, se puede citar la introducción del concepto de movimientos microscópicos de las partículas, y cómo este se asocia con la temperatura y energía en un problema termodinámico que se ha formulado a partir de principios de continuidad. En dicho ejemplo, los principios de continuidad suponen promedios en el tiempo y el espacio, lo cual involucra la introducción de cantidades continuas como la densidad, temperatura, conductividad y el calor específico. Por lo tanto, seleccionar una cantidad continua como la temperatura para luego intentar describirla en función de velocidades moleculares no resulta relevante ni útil para el análisis dimensional, ya que se estarían introduciendo conceptos físicos no requeridos para resolver el problema al nivel planteado. [93]

Teniendo esto en cuenta, un correcto análisis dimensional no solo deberá considerar la cuidadosa selección de los conceptos físicos relevantes, sino que también deberá excluir los conceptos irrelevantes, lo cual dependerá exclusivamente del objetivo del análisis. Por lo tanto, considerando el caso en estudio y los objetivos planteados, se puede considerar que solo será necesario trabajar con variables que reflejen principios de continuidad e involucren promedios en el tiempo y el espacio, como la temperatura, densidad, capacidad calorífica, constantes cinéticas y concentraciones de especies. De esta manera, no será necesario estudiar el sistema a nivel microscópico.

Hasta ahora, se ha discutido la esencia del análisis dimensional y los aspectos básicos a tener en cuenta para llevar a cabo la identificación de variables de un problema, sin embargo, no se ha descrito cómo plantear las ecuaciones que lo gobiernan. En ese sentido, ocurre que, en algunos casos, las ecuaciones que rigen a un sistema son desconocidas o extremadamente difíciles de resolver. Entonces, se debe recordar que en general, el objetivo final del modelado es observar y desarrollar un entendimiento del mundo físico, por lo que descubrir y probar mediante observaciones experimentales leyes y principios que gobiernan el comportamiento de un sistema es una meta esencial del proceso. Por lo tanto, se debe destacar que incluso un entendimiento básico de las ecuaciones que gobiernan el sistema es más valioso que el empleo exclusivo del análisis dimensional como forma de estudiar un problema. En ese sentido, se entiende como entendimiento básico a la capacidad de escribir las ecuaciones que gobiernan el sistema sin necesariamente poder resolverlas analíticamente. El entendimiento básico de un sistema permite derivar parámetros adimensionales a partir de las ecuaciones que lo gobiernan, lo cual es siempre superior a derivar dichos parámetros a partir de parámetros dimensionales primordiales por sí solos. En ese sentido, el número de parámetros adimensionales que se puedan obtener a partir de las ecuaciones que gobiernan un sistema siempre será igual o menor al obtenido mediante el análisis de las variables por sí solas, suponiendo que se estén considerando todas las ecuaciones e incluso si estas son aproximadas. Por otra parte, en el caso de que no se conozcan todas las ecuaciones que gobiernan un sistema, la información que puede ser extraída de estas puede ayudar a simplificar el estudio. Un ejemplo de esto último se podría ver en el caso que una ecuación permita dilucidar una dependencia antes no conocida, o sugerir que cierta variable del modelo tendrá un cierto comportamiento. [93]

En conclusión, al tener en cuenta las exigencias de cumplimiento de los criterios de similitud, podremos suponer sin mayor dificultad que, el modelado del comportamiento de una

batería se encontrará limitado al sistema estudiado. Asimismo, se remarca que será de vital importancia poder identificar todas las variables del sistema, descartándose aquellas irrelevantes. Por último, se deberá tener en cuenta que el planteo de las posibles ecuaciones que gobiernan el sistema puede facilitar el posterior análisis del mismo.

### 3.5. Introducción a las ecuaciones y variables que gobiernan el sistema en estudio

Como ya se ha visto, el objetivo fundamental para resolver el problema del modelado matemático en baterías de litio-ion consiste en encontrar las variables adimensionales del problema. En ese sentido, aunque no existan fórmulas simples que describan las relaciones entre las  $N$  variables adimensionales, resulta valiosos para el análisis intentar escribir las posibles ecuaciones que gobiernan el sistema, las cuales a pesar de que no puedan ser resueltas analíticamente brindarán una perspectiva más profunda.

Si se comparan dos baterías inicialmente idénticas, las cuales se sometieron a un ciclado en el cual una de ellas experimentó una mayor o menor velocidad de carga/descarga durante un mayor o menor número de ciclos respecto a la otra, se evidenciará una diferencia en su capacidad con el transcurso del tiempo. Esta degradación dependiente de la trayectoria de la batería evidencia a simple vista que una ecuación algebraica que involucre las  $N$  variables adimensionales nunca será adecuada, ya que la misma no podría describir estos comportamientos en función de la trayectoria y el tiempo, en cambio, una ecuación diferencial sí podría hacerlo. En base a este simple resultado, resulta posible descartar una familia completa de ecuaciones, lo cual destaca la importancia de derivar parámetros a partir de las ecuaciones que gobiernan el sistema en vez de hacerlo solo a partir de los parámetros dimensionales aislados, incluso si estas ecuaciones son aproximadas. Por lo tanto, aunque aún no existan ecuaciones formuladas específicamente para el sistema estudiado que consideren todos los aspectos físicos del mismo, es importante plantear ecuaciones que permitan explicar lo máximo posible su comportamiento. Por este motivo, se presentará a continuación una introducción a las ecuaciones fundamentales que gobiernan el comportamiento de las baterías de litio-ion según el abordaje presentado en [95].

Las ecuaciones que rigen el comportamiento de las baterías de litio-ion involucran principalmente ecuaciones de conservación de masa y carga en el espacio tridimensional que ocupan los componentes, como el electrolito, los electrodos y el separador. En particular, para el caso de los electrodos que forman parte de las baterías de litio-ion se tiene que estos son porosos, una característica que permite establecer una hipótesis de trabajo basada en la longitud relativa del tamaño del poro. Dicha hipótesis considera que no existe una distinción entre un sólido poroso y un sólido continuo, considerando a ambos como medios continuos. De esta manera, el problema se contextualiza en una escala de longitud mayor a la atómica o a la de los portadores de carga individuales, pero menor que la del electrodo. [95]

Para continuar con el análisis, se debe recordar que el proceso físico principal que ocurre durante la descarga de una de estas baterías es la transferencia de carga mediada por los iones de litio, la cual ocurre en la SEI de los electrodos y el electrolito. En ese sentido, ya se ha visto que estos procesos de transferencia de iones de litio involucran varias etapas electroquímicas, como la difusión de los iones a través de la fase sólida del electrodo, la difusión de los iones a través del electrolito, las reacciones de transferencia de carga y la conducción

electrónica. De esta forma, durante la descarga o carga de una batería la concentración de litio en los electrodos variará con el tiempo, proceso que se encuentra relacionado con los cambios de fase que ocurren en dichos electrodos y la variación del OCV de la batería. La ecuación que describe el proceso de transferencia deberá acoplar a las ecuaciones de conservación de masa y carga en cada interfaz, lo que implica cada electrodo se verá representado por un total de cinco ecuaciones [95]. Por otra parte, el separador será representado solo por dos ecuaciones, pues el mismo se encontrará caracterizado por una única fase de electrolito en la que no ocurre una transferencia de carga [95]. De esta manera, existen un total de 12 ecuaciones que describen un modelo macrohomogéneo del sistema bajo las hipótesis establecidas en [95], siendo estas las siguientes:

- Se considera a la fase sólida porosa como una colección de partículas que se encuentran rodeadas individualmente por el electrolito, lo cual desestima la difusión del litio en la fase sólida entre partículas.
- Se considera al electrodo como un sistema homogéneo de partículas y electrolito en cada punto.
- La difusión en la fase sólida dentro de cada partícula se modela considerando una geometría esférica.

El modelo considerado emplea un conjunto de ecuaciones completamente acopladas puesto que la ecuación de conservación de masa en la fase sólida se resuelve en coordenadas esféricas y permite calcular la concentración superficial de litio. Entonces, como la fase sólida es considerada continua, se conocerá la concentración superficial en cada punto de la interfaz del electrodo. Luego, dicha concentración superficial actúa como fuerza impulsora de la reacción de transferencia de carga, en donde la velocidad de la reacción será la condición de frontera para la ecuación de difusión en la fase sólida. Se debe destacar que salvo por la ecuación de la difusión en fase sólida, todas las ecuaciones del modelo se resuelven en función del espesor del electrodo en coordenadas cartesianas. Debido a esto, el modelo presentado también se denomina modelo Pseudo-2D. [95]

### **Ecuaciones del modelo:**

A continuación, se presentarán las ecuaciones del modelo de baterías de litio-ion descrito anteriormente. Sin embargo, se debe aclarar que no se realizará una deducción o desarrollo de las mismas, puesto que este no es el objetivo de este trabajo. En cambio, dichas ecuaciones se presentarán para demostrar la complejidad subyacente del problema y el número de variables que se pueden esperar que estén involucradas en un análisis dimensional.

*Conservación de la masa en los electrodos:*

En la interfaz de cada electrodo se tiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial C_{si}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot (D_{si} \cdot r^2 \cdot \frac{\partial C_{si}}{\partial r}) \quad (3.9)$$

En donde  $D_{si}$  es el coeficiente de difusión en las partículas sólidas,  $C_{si}$  es la concentración de litio en las partículas sólidas y el índice  $i$  representa al electrodo negativo ( $i = n$ ) y al electrodo positivo ( $i = p$ ).

Las condiciones de borde son las siguientes:

$$\frac{\partial C_{si}}{\partial t} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.10)$$

$$-D_{si} \cdot \frac{\partial C_{si}}{\partial r} \Big|_{r=R_{pi}} = j_i \quad (3.11)$$

En donde  $R_{pi}$  es el radio de las partículas del electrodo y  $j_i$  es el flujo de carga dado por la ecuación de transferencia de carga en esa interfaz.

*Conservación de la masa en el electrolito:*

En la interfaz de cada electrodo se tiene la siguiente expresión:

$$\epsilon_i \cdot \frac{\partial C_e}{\partial t} = \nabla \cdot (\epsilon_{si} \cdot D_{effi} \cdot \nabla C_e) + (1 - t_{+i}) \cdot a_i \cdot j_i - \frac{j_e}{F} \cdot \nabla t_+ \quad (3.12)$$

En donde  $\epsilon_i$  es la porosidad del electrodo medida como la fracción de volumen ocupada por electrolito,  $D_{effi}$  es la difusividad efectiva del electrolito,  $C_e$  es la concentración de litio en el electrolito,  $t_{+i}$  es el número de transporte en la interfaz de cada electrodo,  $a_i$  es el área superficial específica por unidad de volumen y  $j_e$  es la densidad de corriente en el electrolito.

En la interfaz electrolito-separador se tiene la siguiente expresión:

$$\epsilon_s \cdot \frac{\partial C_e}{\partial t} = \nabla \cdot (D_s \cdot \nabla C_e) \quad (3.13)$$

En donde  $\epsilon_s$  es la porosidad del separador medida como la fracción de volumen ocupada por electrolito y  $D_s$  es la difusividad del separador.

Las condiciones de borde son las siguientes:

$$\frac{\partial C_e}{\partial c} \Big|_{x=0} = 0 \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial C_e}{\partial c} \Big|_{x=L_{cell}} = 0 \quad (3.15)$$

En donde  $L_{cell}$  es el espesor de la celda.

*Conservación de la carga en el electrolito:*

En la interfaz de cada electrodo se tiene la siguiente expresión:

$$I = -\kappa_i \cdot \nabla \phi_e + \kappa_i \cdot \frac{2 \cdot R_G \cdot T}{F} \cdot (1 - t_+) \left( 1 + \ln \frac{\gamma_{\pm i}}{\ln C_e} \right) \nabla \ln C_e \quad (3.16)$$

En donde  $I$  es la corriente total que entra o sale de la celda,  $\kappa_i$  es la conductividad efectiva del electrolito considerando la porosidad del electrodo negativo o positivo,  $\phi_e$  es el potencial del electrolito,  $R_G$  es la constante universal de los gases,  $F$  es la constante de Faraday,  $T$  es la

temperatura y  $\gamma_{\pm i}$  es el coeficiente de actividad combinado en la interfaz de cada electrodo.

En la interfaz electrolito-separador se tiene la siguiente expresión:

$$I = -\kappa_s \cdot \nabla \phi_e + \kappa_s \cdot \frac{2 \cdot R_G \cdot T}{F} \cdot (1 - t_{+s}) \left( 1 + \ln \frac{\gamma_{\pm s}}{\ln C_e} \right) \nabla \ln C_e \quad (3.17)$$

En donde  $\kappa_s$  es la conductividad efectiva del separador,  $t_{+s}$  es el número de transporte en la interfaz electrolito-separador y  $\gamma_{\pm s}$  es el coeficiente de actividad combinado en la interfaz electrolito-separador.

Las condiciones de borde son las siguientes:

$$\phi_e|_{x=0} = 0 \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial \phi_e}{\partial x} \Big|_{x=L_{cell}} = 0 \quad (3.19)$$

*Conservación de la carga en los electrodos:*

En ambos electrodos se tiene la siguiente expresión:

$$-\sigma_i \cdot \nabla^2 \phi_{si} = F \cdot a_i \cdot j_i \quad (3.20)$$

En donde  $\sigma_i$  es la conductividad del electrodo y  $\phi_{si}$  es el potencial del electrodo.

Las condiciones de borde son las siguientes:

$$-\sigma_i \cdot \nabla \phi_{si} \Big|_{x=0} = I \quad (3.21)$$

$$-\sigma_i \cdot \nabla \phi_{si} \Big|_{x=L_{cell}} = I \quad (3.22)$$

$$-\sigma_i \cdot \nabla \phi_{si} \Big|_{x=L_n+L_s} = 0 \quad (3.23)$$

En donde  $L_n$  es la distancia entre la superficie del electrodo negativo y la superficie del separador, y  $L_s$  es el espesor del separador.

*Transferencia de carga:*

En ambos electrodos se tiene la siguiente expresión:

$$j_i = j_0 \cdot (e^{(1-\alpha) \cdot f \cdot (\phi_{si} - \phi_e - E_0)} - e^{-\alpha \cdot f \cdot (\phi_{si} - \phi_e - E_0)}) \quad (3.24)$$

En donde  $j_0$  es la densidad de corriente de intercambio,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga y  $E_0$  es el potencial de circuito abierto.

A su vez,  $j_0$  se define como:

$$j_0 = F \cdot k_0 \cdot C_{si}^\alpha \cdot (C_{si,max} - C_{si})^{1-\alpha} C_e^{1-\alpha} \quad (3.25)$$

En donde  $k_0$  es la constante cinética de equilibrio y  $C_{si,max}$  es la solubilidad del litio en las partículas del electrodo.

### Ecuación de balance de energía:

Hasta ahora se han presentado ecuaciones básicas que describen el comportamiento electroquímico de la batería en términos de flujos de masa y carga. Sin embargo, se debe tener en cuenta que existe otro aspecto dinámico del sistema: el flujo de energía, el cual puede ser representado a través de un balance energético. En lo que respecta a dicho balance, al igual que para las ecuaciones presentadas anteriormente, no se realizará un desarrollo de las mismas (el mismo puede encontrarse en [95]), ya que este no es el objetivo de este trabajo. No obstante, se debe aclarar que el balance energético que se presentará se obtiene a partir de principios termodinámicos considerando un escenario fuera del equilibrio. También, se debe aclarar que estas ecuaciones se aplican para el electrodo negativo, electrolito, separador y electrodo positivo. Por lo tanto, resulta importante considerar las condiciones de borde necesarias para cada caso, lo cual no será mostrado. El balance en cuestión tiene la siguiente expresión:

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \cdot \nabla^2 T + q_{ohm} + q_{irr} + q_{rev} + q_{\alpha \rightarrow \beta} \quad (3.26)$$

En donde  $\rho$  es la densidad,  $C_p$  es la capacidad calorífica a presión constante,  $T$  es la temperatura,  $\kappa$  es la conductividad térmica,  $i_s$  es la densidad de corriente del electrolito,  $\varphi_s$  es el potencial eléctrico del electrolito,  $q_{irr}$  es la contribución de calor irreversible,  $q_{rev}$  es la contribución de calor reversible,  $q_{ohm}$  es la contribución de calor óhmica y  $q_{\alpha \rightarrow \beta}$  es la contribución de calor debido a la transición de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ .

La fuente principal de calor en una batería es la reacción de transferencia de carga, la cual posee dos componentes: una contribución irreversible y otra reversible. La contribución reversible, que será exotérmica, se asocia con la ecuación de Butler-Volmer, mientras que la contribución de calor reversible (que puede ser exotérmica o endotérmica) se relaciona con los cambios entrópicos asociados al proceso de intercalación. Por otra parte, una segunda fuente de calor es la contribución óhmica, la cual es exotérmica y es causada por la conducción de corriente a través de las fases sólidas y el electrolito. Finalmente, otra de las fuentes secundarias se asocia con los cambios de fase, pudiendo ser esta contribución tanto exotérmica como endotérmica. [95]

Las expresiones asociadas con dichas contribuciones son las siguientes:

$$q_{irr} = a_s \cdot F \cdot j_i \cdot (\varphi_s - \varphi_e - V_0) \quad (3.27)$$

$$q_{rev} = a_s \cdot F \cdot j_i \cdot T \cdot \frac{\partial V_{0,p,n}}{\partial T} \quad (3.28)$$

$$q_{ohm} = -i_s \cdot \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} - i_e \cdot \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \quad (3.29)$$

$$q_{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta h \cdot \frac{\partial(r_i/R)}{\partial t} \quad (3.30)$$

En donde  $a_s$  es el área superficial por unidad de volumen del electrodo,  $F$  es la constante de Faraday,  $j_i$  es la densidad de corriente,  $V_0$  es el potencial de circuito abierto,  $V_{0,p,n}$  es el potencial de equilibrio del electrodo positivo o negativo,  $\varphi_s$  es el potencial del electrodo,  $\varphi_e$  es el potencial del electrolito,  $\Delta h$  es la diferencia de la diferencia de entalpías entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $r_i$  es el avance de la interfaz en la partícula de electrodo durante la transición de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  y  $R$  es el radio de la partícula de electrodo.

### 3.6. Conclusiones

En vista de los resultados obtenidos, se pudo concluir que el seguimiento de una metodología fundamentada en el modelado matemático no permitirá obtener resultados adecuados. Esto motivó el seguimiento de una metodología basada en el análisis dimensional para llevar a cabo un estudio del sistema en mayor detalle. De esta manera, a través dicha metodología se pudo concluir que no se lograron identificar todas las variables relevantes del problema, lo cual es un aspecto crucial para poder desarrollar cualquier metodología de modelado.

Al considerar las ecuaciones presentadas en la sección anterior, se evidenció la complejidad del sistema estudiado. No obstante, se observó que dichas ecuaciones se encuentran condicionadas por el cumplimiento de hipótesis restrictivas y, además, se destaca que las mismas no contemplan ningún mecanismo de envejecimiento. En consecuencia, la invalidación de estas hipótesis o la inclusión de ecuaciones que describan el envejecimiento del sistema implicaría un aumento de la complejidad. De manera complementaria, se debe tener presente que la consideración y descripción de todos los mecanismos y fenómenos que ocurren durante la operación de una batería que se degrada con el tiempo es una tarea difícil de realizar. De esta manera, el resultado más importante que se desprende del análisis dimensional radica en el conocimiento que puede ser adquirido sobre el sistema cuando se logran plantear por lo menos una parte de las ecuaciones de estado. Entones, aunque el sistema de ecuaciones planteado se encuentre incompleto, la información que estas ecuaciones brindan posibilita la determinación de variables y relaciones entre estas que simplifican el proceso de construcción de un modelo. En línea con lo anterior, a pesar de las simplificaciones y deficiencias descriptivas de las ecuaciones presentadas, estas revelan la presencia de numerosas variables físicamente relevantes para la descripción de los fenómenos internos de la batería. Al considerar dichas variables, se pudo apreciar que algunas, como la concentración de litio o la conductividad del electrolito, no se pueden medir sin recurrir a análisis que conlleven a la destrucción de la pila. Además, se debe tener en cuenta que si se desprecian las simplificaciones se podría tener un escenario con un número potencialmente elevado de variables físicamente relevantes. En consecuencia, intentar describir la máxima cantidad de mecanismos o fenómenos presentes durante la operación de la batería con el mayor grado de detalle posible será fundamental. De esta manera, combinando las variables y relaciones que sean identificadas con el análisis dimensional, se podrían eliminar variables superfluas y generar variables adimensionales, lo cual será un paso crucial para simplificar el problema y reducir lo máximo posible el esfuerzo que será necesario dedicar a la medición de estas variables con las cuales se construirá un modelo.

# Capítulo 4

## Aplicación para la segunda vida de baterías

### 4.1. Preámbulo

En este capítulo se presentará un estudio sobre las características principales de un sistema de generación eléctrica fotovoltaica con almacenamiento (también conocidos por su denominación en inglés como sistemas off-grid), desconectado de la red principal y a nivel residencial en un entorno rural. De esta manera, se plantea como objetivo analizar la viabilidad económica de estos sistemas y el impacto económico asociado al uso de baterías de segunda vida en los mismos. Para llevar a cabo el análisis de viabilidad económica, se dimensionó dicho arreglo fotovoltaico con la ayuda de un software de diseño y simulación, con el cual se exploraron diferentes configuraciones que pudieran satisfacer un perfil de consumo preestablecido, evaluándose el impacto de las mismas sobre la viabilidad del proyecto. Por otra parte, dentro de las diferentes configuraciones consideradas, se consideró la incorporación de baterías de segunda vida con el fin de evaluar su impacto económico con respecto al empleo de baterías nuevas en este tipo de sistemas.

El software de diseño y simulación empleado en este trabajo se comercializa bajo el nombre de PVsyst, siendo la versión 7.2.11 la empleada para llevar a cabo este análisis. Dicho software permite explorar rápidamente diferentes configuraciones de equipos y establecer diferentes condiciones de operación, con el fin de crear un diseño óptimo.

El programa en cuestión distingue tres tipos de proyectos: con conexión a la red, independiente y de bombeo. El primero de estos permite simular un sistema fotovoltaico que puede o no conectarse con un banco de baterías y que habilita el intercambio de energía con la red eléctrica, con el fin de volcar a la red los excesos de energía eléctrica generada o suplir las necesidades energéticas del usuario cuando estas no pueden ser satisfechas por el sistema. Por otra parte, un proyecto independiente permite simular un sistema fotovoltaico con un banco de baterías sin una conexión con la red eléctrica con la que intercambiar energía, siendo este el tipo de proyecto seleccionado para llevar a cabo las simulaciones. Finalmente, un proyecto de bombeo permite simular un sistema fotovoltaico acoplado a un sistema de almacenamiento de energía gravitatoria accionado por agua.

## 4.2. Características y parámetros del sistema fotovoltaico

### Ubicación:

El programa empleado permite incorporar en la simulación datos meteorológicos precisos para una ubicación geográfica seleccionada. En ese sentido, se optó por seleccionar dentro de la República Oriental del Uruguay al departamento de Rocha como ubicación para llevar a cabo la simulación. Las coordenadas se seleccionaron de manera arbitraria dentro de este departamento por ser uno de los sitios geográficos con menor irradiancia solar del país (como se puede ver en la Figura 4.1), de manera de considerar las condiciones más adversas para el diseño del sistema. Las coordenadas en cuestión corresponden a una latitud de  $34.3^\circ$  sur y una longitud de  $54.3^\circ$  oeste. Por otra parte, se aclara que los datos meteorológicos utilizados se obtuvieron de la fuente Meteonorm 8.0 (2001-2010), la cual se encuentra incorporada dentro de la base de datos del programa.

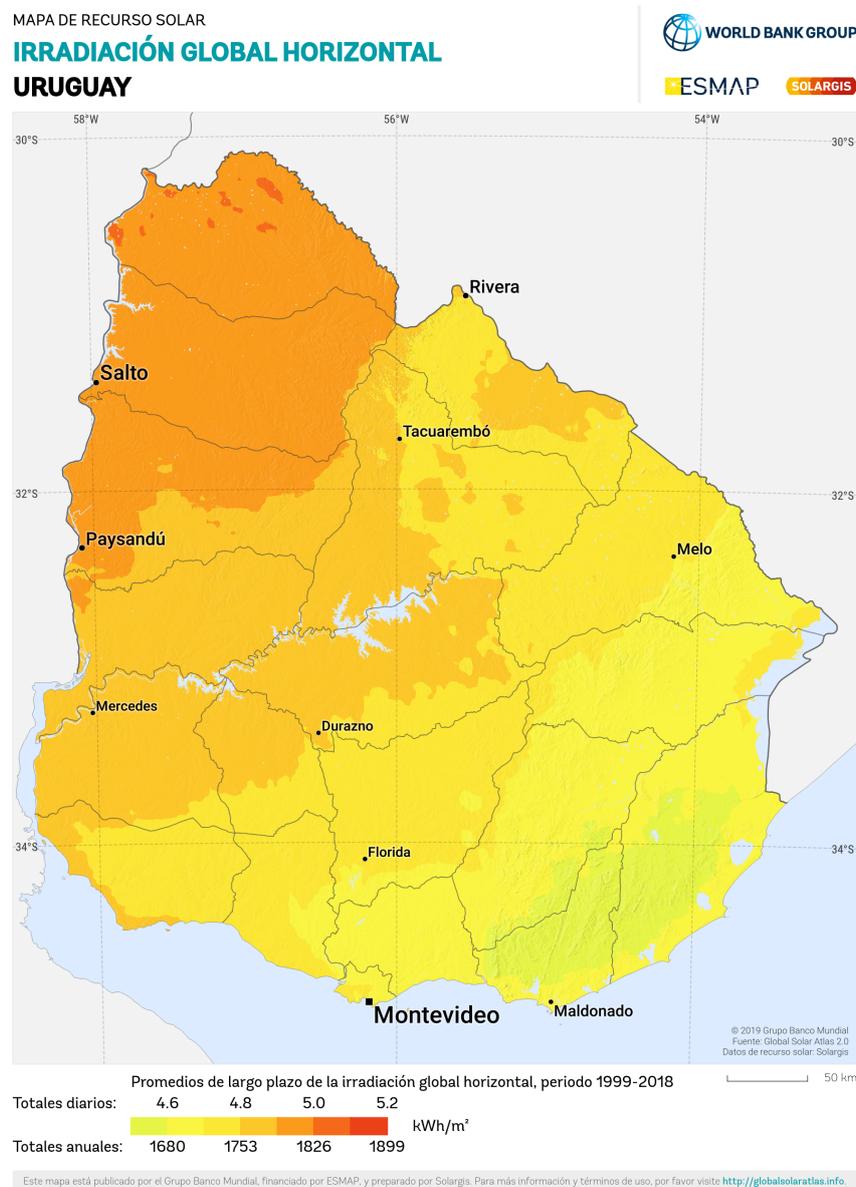


Figura 4.1: Mapa de irradiación global horizontal de la República Oriental del Uruguay. [96]

## Selección de los componentes principales del sistema:

Para llevar a cabo el diseño del sistema fotovoltaico, se partió de la premisa de optimizar el rendimiento del mismo. Sin embargo, cabe señalar que, al tratarse de un sistema residencial, no siempre será rentable llevar a la práctica ciertas aplicaciones para maximizar dicho rendimiento, pues muchas veces la inversión económica que esto conllevaría no justificaría el aumento de eficiencia. En vista de lo anterior, no se incluirá un módulo de seguimiento en los paneles solares. Dichos módulos son diseñados para maximizar la exposición del panel a la luz solar, lo cual se logra mediante el ajuste de la posición del mismo mediante el uso de motores eléctricos. Sin embargo, la ganancia en rendimiento que puede obtenerse al implementar estos módulos es despreciable en relación a su coste de implementación a nivel residencial.

En lo que respecta a los componentes del sistema, el programa cuenta con una base incorporada de datos de componentes disponibles comercialmente. Sin embargo, se debe aclarar que en lo que respecta a la simulación de las baterías, en secciones posteriores se discutirá que el programa no considera el envejecimiento de las mismas a la hora de realizar el balance energético del sistema, y que la información disponible sobre la evolución de la degradación de las baterías se presenta de manera separada y de forma inexacta. Afortunadamente, esto no implicará un impedimento para llevar a cabo el dimensionamiento del sistema, pues se evaluará por fuera de la simulación el impacto del envejecimiento de las baterías y el arreglo solar sobre el dimensionamiento del banco de baterías. Asimismo, también se evaluará por fuera del programa el impacto que implica el uso de baterías de segunda vida.

Para proceder con la selección de los componentes, resulta necesario establecer primero el voltaje nominal del paquete de baterías, puesto que este determinará los tipos de equipos necesarios. En ese sentido, cuanto mayor sea el voltaje, más barato será el sistema, lo cual se debe a que el grosor necesario de los cables será menor, los controladores de mayor voltaje nominal podrán ser conectados a un mayor número de paneles fotovoltaicos (lo cual implica un menor gasto en controladores), las pérdidas por efecto joule serán menores y los controladores trabajarán de manera más eficiente. En cambio, el principal aspecto negativo de trabajar con mayores voltajes es que los equipos diseñados para estas condiciones son más caros. Asimismo, será necesario utilizar un conjunto fotovoltaico con un OCV que iguale o supere el voltaje nominal del banco de baterías. Por lo tanto, considerando que en el mercado se encuentran disponibles sistemas de 12 V, 24 V y 48 V, se decidió dimensionar un sistema de 48 V dadas las ventajas económicas de esta alternativa.

A la hora de elegir un panel solar, se optó por seleccionar uno que ofreciera una aceptable relación precio-potencia, disponibilidad y garantía. Teniendo esto en cuenta, se decidió utilizar el modelo LR4-72HPH450 M G2 de la empresa Longi Solar, el cual utiliza una tecnología de celdas de silicio monocristalino y posee una potencia máxima de operación de 450 W. Para más información sobre este elemento se puede consultar la Figura C.1 del anexo.

El segundo elemento que debe definirse es el tipo de baterías. Las mismas deberán poder ser cicladas hasta un SOC bajo (a este tipo de baterías se les conoce como baterías de ciclo profundo), también, las baterías deberán poseer la mayor esperanza de vida posible. Por estas razones, las baterías de litio-ion con un electrodo positivo de  $\text{LiFePO}_4$  representan una excelente alternativa dado que estas presentan una superior vida útil, costo inferior, mayor seguridad, mejor tolerancia a temperaturas elevadas y mayor tolerancia a estados de carga elevados que otras tecnologías de baterías de litio-ion (ver Figura 1.21). En este caso, para la simulación se optó por utilizar el modelo de baterías de litio-ion US2000B de Py-lontech. El modelo en cuestión posee una capacidad de 51 Ah, un voltaje nominal de 48 V,

sistema de enfriamiento y un BMS incorporado. Dado que estas baterías son de 48 V y el sistema se dimensionará para dicho voltaje, las baterías que se empleen deberán ser conectadas en paralelo. Una ventaja de emplear solo este tipo de conexión, es que le permite al usuario expandir la capacidad de almacenamiento de manera sencilla conectando una batería adicional cuando sea necesario. Relacionado con esto último, se debe destacar que para expandir la capacidad de almacenamiento resulta fundamental tener en cuenta el SOH de las baterías, puesto que al conectarse baterías que difieren en este valor se deben implementar protecciones de corriente para cada uno de los arreglos en paralelo (en este caso solo existirá una batería por arreglo paralelo), dado que si falla una batería y un BMS al mismo tiempo se evita el riesgo de cortocircuito (precaución que es igualmente recomendable de tomar cuando todas las baterías tienen el mismo SOH). Para más información sobre este elemento se puede consultar la Figura C.2 del anexo.

Otros elementos que deben definirse son el controlador y el BMS. Se debe destacar que un controlador cumple una función diferente a la del BMS, siendo ambos necesarios para el funcionamiento correcto del sistema. El controlador cumple la función de asegurar que la intensidad de corriente y el voltaje de carga de las baterías sean óptimos. La mayoría de estos controladores incluyen un convertidor de corriente continua a corriente continua, el cual permite utilizar un arreglo fotovoltaico con un voltaje superior al del arreglo de baterías). Adicionalmente, algunos controladores cuentan con una capacidad de rastreo del punto de máxima potencia (*Maximum Power Point Tracking*, MPPT), el cual busca maximizar la potencia generada por el sistema fotovoltaico mediante la optimización del voltaje y la intensidad de corriente de operación de los paneles (valores que fluctúan a causa de la variabilidad de la intensidad solar). Se debe destacar que el controlador es el componente que ejecuta las acciones para proteger de daños a las baterías, sin embargo, las decisiones de qué acciones tomar son realizadas por un BMS que se encarga de monitorear a las baterías. Las acciones que pueden ejecutar los controladores incluyen:

- La desconexión del sistema fotovoltaico cuando las baterías se encuentran por encima de su límite superior de SOC y la reconexión de este cuando sea posible.
- La desconexión del consumidor de energía cuando se encuentran las baterías por debajo de su límite inferior de SOC y la reconexión de este cuando sea necesario.
- La priorización del consumo directo de energía (es decir, aquella que es generada en el momento por el arreglo fotovoltaico) frente al uso de energía almacenada en las baterías, la cual solo deberá utilizarse si la demanda de energía no puede ser satisfecha por los paneles solares en ese instante.
- El establecimiento de una corriente máxima de carga y una máxima de descarga.
- El establecimiento de un perfil de carga que defina un voltaje de absorción y un voltaje flotante.
- El control de la temperatura de las baterías mediante la desconexión del sistema o mediante el uso de un sistema de refrigeración.

Para la simulación, se optó por utilizar el modelo de controlador TS MPPT 30 del fabricante Tristar. Dicho controlador presenta la capacidad de conectarse a las baterías seleccionadas y una potencia nominal máxima de 1600 W. Para más información sobre este elemento se puede consultar la Figura C.3 del anexo.

Un BMS tiene la funcionalidad final de gestionar y proteger a las baterías. Este se encarga de monitorear el voltaje y la corriente de cada celda o módulo de las baterías a las que se encuentre conectado, con el fin de estimar su SOC, evitando de esta manera excesos de carga o descarga. El BMS también controla la temperatura de operación de los elementos

que monitorea y evita que se empleen patrones de carga/descarga que degraden a innecesariamente a la batería. Además, el BMS se encarga de balancear el SOC de las baterías, de manera que todas las celdas o baterías monitoreadas presenten un mismo SOC. En el caso de que el BMS detecte algún problema, este puede proceder a desconectar al elemento monitoreado del arreglo o se comunicar con algún otro componente del sistema (como el controlador o el inversor) para indicarle que desconecte a la batería o de ser necesario, el sistema completo. Adicionalmente, el BMS tiene la funcionalidad de recolectar información sobre el SOH y SOC de las baterías en tiempo real, brindándole al usuario y a los otros elementos del sistema una herramienta importante con la que gestionar el arreglo de baterías. Se debe destacar que, para llevar a cabo la simulación, el programa no necesita información relacionada a la utilización o no de un BMS, puesto que el programa lleva a cabo un balance de energía para el cual conoce en todo momento el SOC de las baterías, el perfil de consumo eléctrico y el recurso solar disponible, lo cual le permite simular la gestión la de la carga y descarga teniendo en cuenta los límites del SOC. Asimismo, se destaca que la simulación asume en todo momento que las baterías se cargan y descargan de manera igual, sin sufrir ningún desbalance. En el mercado existen baterías de litio-ion con un BMS incorporado, las cuales requieren una conexión adicional con el inversor o el controlador para intercambiar información. Sin embargo, una desventaja de este tipo de baterías es que, en el caso de que se pierda dicha conexión, las baterías serán desconectadas por seguridad. Por otro lado, también existen baterías de litio-ion autogestionadas, las cuales también cuentan con un BMS incorporado, con la diferencia de que no requieren una conexión fija con el inversor o controlador para operar, aunque algunas pueden opcionalmente conectarse con estos equipos. En particular, las baterías seleccionadas para la simulación son autogestionadas y poseen además una conexión compatible con el controlador.

El inversor de corriente continua a corriente alterna es el último elemento fundamental del sistema. Este no será directamente considerado en la simulación, dado que en esta versión del programa no existe la opción de tenerlo en cuenta en un sistema independiente. El rol de este inversor es suministrar corriente alterna al usuario, a partir de la corriente continua que podrá ser suministrada por las baterías, los paneles solares o ambos. El correcto dimensionamiento de este equipo requiere considerar la máxima demanda de potencia por parte del usuario. Por lo tanto, resulta esencial evaluar la presencia de equipos que demandan una gran potencia en el arranque en relación a la potencia que consumen cuando se encuentran operando en régimen como es el caso de los compresores de las heladeras, compresores de aires acondicionados o bombas de agua. Por otra parte, dado que el programa no permite implementar en la simulación un inversor, se puede dimensionar el inversor necesario y tener en cuenta su correspondiente eficiencia de transformación, la cual implicará una pérdida de energía que será tomada en cuenta para el dimensionamiento del sistema. Por último, resulta importante destacar que en el mercado existe una variedad de inversores diseñados para el uso en sistemas desconectados de la red eléctrica, los cuales cuentan con un controlador de baterías integrado y puertos de conexión para comunicarse con los BMS de las baterías.

A modo de resumen, se podrá observar en la Figura 4.2 un esquema simplificado de la instalación en donde se identifican las conexiones entre equipos.

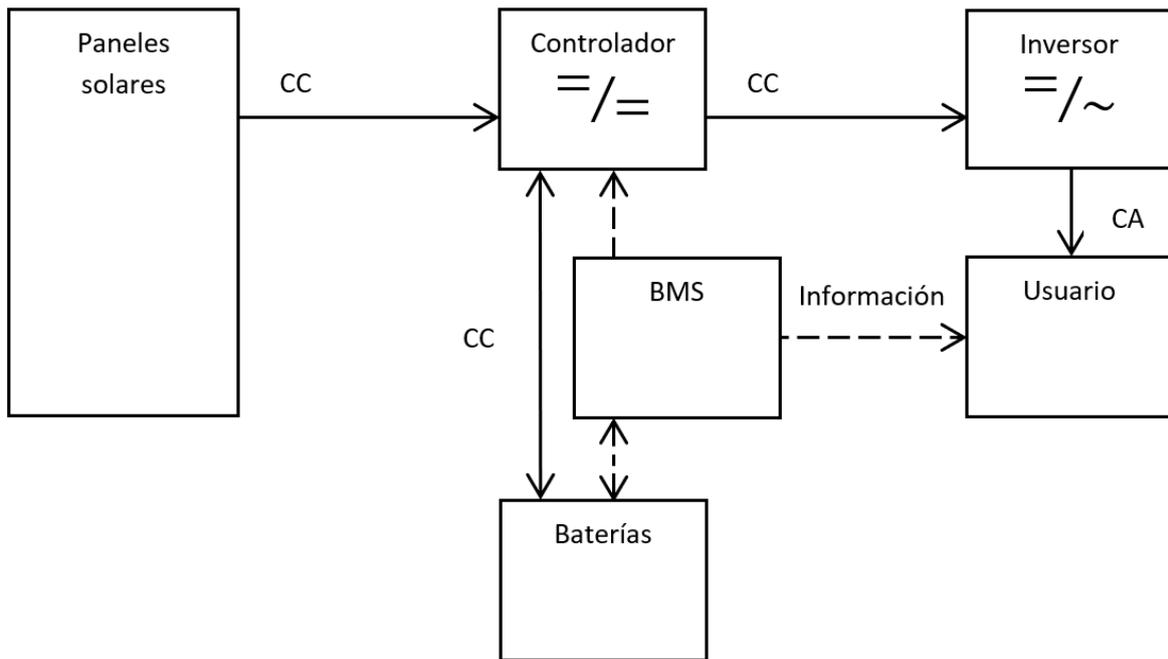


Figura 4.2: Esquema simplificado de la instalación.

### Orientación y estructura de soporte:

Dado que el sistema fotovoltaico se encontrará aislado de la red, para maximizar el rendimiento resulta necesario considerar las condiciones meteorológicas menos favorables. Por lo tanto, se optó por optimizar la captación de energía solar para los meses de invierno. Si bien esto último reduce la eficiencia global del sistema (pues se perdería eficiencia en verano, que es cuando la irradiancia solar es máxima en el año), se podrá ver más adelante que para cualquier otro período del año, la capacidad del sistema es ociosa. Entonces, para maximizar la captación solar en invierno se definió un ángulo de inclinación en el plano de  $53^\circ$  y un azimut de  $0^\circ$ , ambos calculados y optimizados por el programa. Por otra parte, como la instalación simulada se encontrará en un ambiente rural de baja elevación, en donde el espacio disponible no será un problema para el diseño, no se consideró la existencia de sombreados. Por el mismo motivo, se optará por considerar la instalación de los paneles mediante un sistema de postes hincados en el suelo, sistema sencillo y económico que permitirá implementar los ángulos de orientación definidos, a diferencia de lo que ocurriría si el sistema se instalase sobre el tejado de una vivienda, pues en dicho caso se suele utilizar la orientación dada por este dado que no suele resultar económicamente viable la instalación de armazones sobre el tejado para modificar la orientación.

### Modelo utilizado por el programa para la simulación de baterías:

A continuación, se presentará información disponible en el manual del programa sobre la metodología y el modelo aplicado para la simulación de las baterías.

Según el manual del programa, "el modelo implementado para la simulación de baterías evita utilizar simplificaciones extremas, pero también discierne de emplear numerosos parámetros (generalmente interrelacionados) de escaso significado físico que requieren de una extensa medición de cada batería". En dicho manual se reporta que la mayoría de los parámetros utilizados por el programa se encuentran disponibles en las hojas de los productos, mientras que otros se encuentran predefinidos o son característicos del tipo de tecnología

de la batería. En el texto se explica que para el caso de las baterías de litio-ion, se utiliza un control durante la simulación que se realiza exclusivamente a través del SOC. Por otra parte, el manual expresa que la capacidad no se encuentra bien definida y que esta depende de las velocidades de carga y descarga, la temperatura de la batería y el SOH. Adicionalmente, en el manual se informa que, durante la simulación, el voltaje de la batería es calculado en función de la corriente y la temperatura en cada instante. Además, se aclara que la capacidad es evaluada durante la descarga a partir de una función dependiente de la corriente y la temperatura. De esta manera, con la capacidad determinada durante la descarga, se calcula el SOC, cuyo valor es empleado durante los cálculos del siguiente período de carga.

El documento establece que para determinar la capacidad de las baterías de litio-ion se adopta una definición para la capacidad nominal que considera un tiempo de descarga de 10 horas. Asimismo, se explica que la capacidad durante la descarga se determina a partir de una parametrización propuesta por Peukert, en donde se considera un coeficiente de Peukert de 1,02. En lo que respecta a la funcionalidad de la capacidad con respecto a la temperatura, el documento explica que la información que muestra esta dependencia se encuentra disponible en las hojas de datos comerciales de las baterías, pero se destaca que, para el caso de un sistema fotovoltaico, la temperatura de la batería usualmente no varía de manera significativa. Esto último es explicado en el documento con el argumento de que el banco de baterías se suele encontrar a una temperatura constante, por encontrarse al resguardo de la intemperie. Luego, en lo que respecta a la funcionalidad de la capacidad en relación con el SOH, se establece en el manual que esta no se encuentra mencionada en algunas de las hojas de datos provistas por los fabricantes, mientras que para aquellos fabricantes que si suministran esa información se expresa que el programa aún no posee implementada la posibilidad de considerarla en la simulación, mencionándose que un modelo deberá ser desarrollado e implementado en el futuro.

El manual expresa que la evaluación del envejecimiento de las baterías se implementó con el fin de determinar la inversión que deberá hacerse para reemplazar las baterías una vez cumplido su ciclo de vida. Luego, en el texto se establece que el envejecimiento se encuentra gobernado por dos fenómenos:

- Una longevidad estática, característica de la batería e independiente de si se utiliza o no (lo cual es conocido como el envejecimiento de almacenamiento). Se afirma que este valor es generalmente otorgado por el fabricante a una temperatura de referencia de 20 °C y se establece que esta varía fuertemente con la temperatura. De esta manera, el manual informa que este fenómeno es tenido en cuenta durante la simulación aplicándole a este desgaste informado una reducción a la mitad del valor cada vez que se experimenta un incremento de la temperatura de 10 °C. Dicha temperatura es fijada por el usuario.
- Un deterioro debido al uso (lo cual es conocido como el envejecimiento por ciclado), el cual se afirma en el documento que depende del número de ciclos transcurridos y la DOD. De esta manera, el manual explica que este deterioro es usualmente informado por los fabricantes en forma de gráficas del número de ciclos en función de la DOD.

En el manual se advierte que la simulación considera dos tipos de variables de envejecimiento, los cuales varían entre 0 % (batería completamente deteriorada) y 100 % (batería nueva). Las variables en cuestión son las siguientes:

- $SOW_{Cycl}$ : esta variable representa el envejecimiento por ciclado. Se afirma en el manual que los fabricantes suelen informar la cantidad de ciclos que la batería podrá brindar si se fija una determinada DOD. En ese sentido, se pone como ejemplo que para una

batería que pueda trabajar durante 6000 ciclos al 20 % de DOD, entonces esta puede trabajar durante 3000 ciclos al 40 % de DOD o 2000 al 60 % de DOD. Con esta hipótesis, se afirma en el documento que el número de ciclos es proporcional al total de ciclos completos dividido la DOD. Luego, se establece que, en la realidad, cuanto mayor sea la DOD, mayor será el desgaste, por lo que el número real de ciclos de trabajo será menor que el modelo hiperbólico planteado. Entonces, se menciona que el programa aplica una corrección que el usuario puede ajustar para corregir esto en la simulación (ver Figura 4.3).

- $SOW_{Stat}$ : esta variable representa el envejecimiento durante el almacenamiento de la batería. En el documento se declara que no se tiene mucha información sobre la degradación estática de las baterías de litio-ion y no se proporciona mayor información al respecto.

Es crucial resaltar que según el manual, el desgaste global de las baterías para cualquier ciclo se define como el mínimo entre las dos variables mencionadas, es decir, se define con la variable que refleje un mayor deterioro. Asimismo, es importante aclarar que el manual también detalla que el programa permite establecer el valor inicial de cada variable. En ese sentido, se indica que si en algún momento el desgaste global de las baterías alcanza el 0%, el programa considerará que el banco de baterías debe ser reemplazado, evento que es simulado con la restauración de los valores iniciales de las dos variables mencionadas.

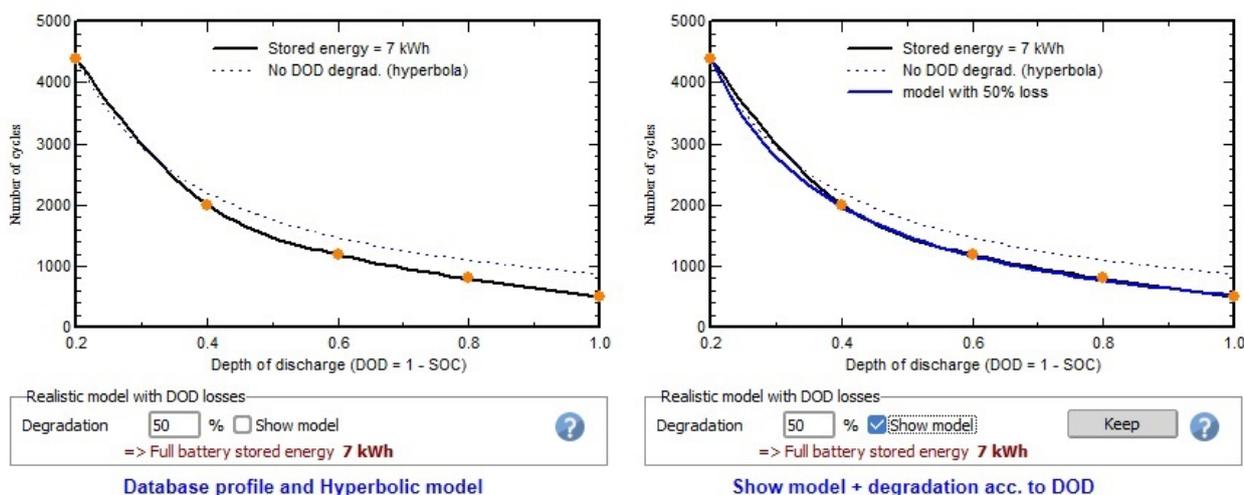


Figura 4.3: DOD en función del número de ciclos.

Continuando con la descripción del modelo, el manual establece que la autodescarga y la eficiencia coulombica son también consideradas a la hora de evaluar el SOC. En ese sentido, se menciona que esto puede observarse en el balance de energía, en donde se evidencia una diferencia entre la energía entrante y la saliente. Por otra parte, en el documento se menciona que la creación y validación del modelo se realizó considerando el ajuste del mismo con los datos experimentales proporcionados por los fabricantes. Entonces, se explica que, para verificar la bondad de ajuste, además de las formas de las curvas se plantearon cuatro parámetros de interés:

- Caída del voltaje con el aumento de la corriente de descarga.
- Caída de la capacidad con el aumento de la corriente de descarga.
- Caída del voltaje con la disminución de la temperatura.
- Caída de la capacidad con la disminución de la temperatura.

Otro aspecto que se explica en el manual es que se consideró un modelo del voltaje en el cual la resistencia interna depende únicamente de la temperatura y el OCV depende únicamente del SOC (ver Figura 4.4).

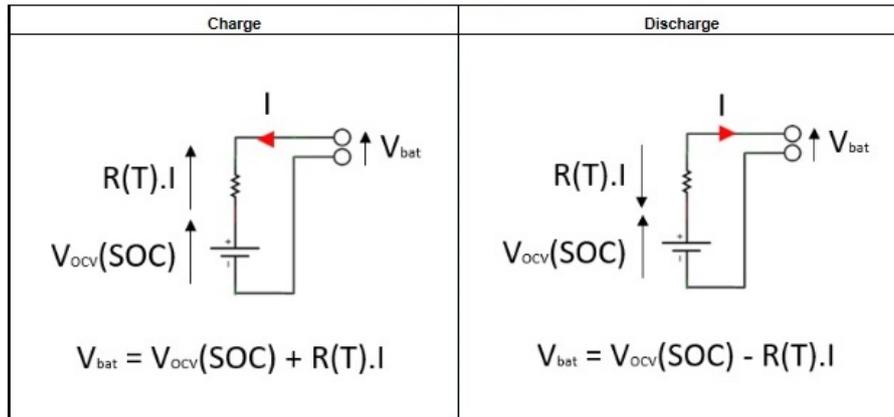


Figura 4.4: Modelo de voltaje empleado para simular baterías de litio-ion.

Más adelante, en el documento se expresa que se emplea una corrección de la capacidad con la velocidad de descarga siguiendo la parametrización de Peukert, la cual se presenta a continuación:

$$C(Ah) = C_N(Ah) \cdot \left( \frac{I_{ref.descarga}(A)}{I_{descarga}(A)} \right)^{\frac{(1-k)}{k}} \quad (4.1)$$

En donde  $C$  es la capacidad,  $C_N$  es la capacidad nominal,  $I_{ref.descarga}$  es la intensidad de corriente de descarga referencial,  $I_{descarga}$  es la intensidad de corriente de descarga y  $k$  es un coeficiente de ajuste.

En el manual, se expresa que la eficiencia de la batería es la relación entre la energía obtenida de la batería durante la descarga y la provista durante la carga, cuando se llega al mismo SOC. Entonces, se expresa que no tiene sentido evaluar la eficiencia para una hora específica, pues esta se relaciona más con los procesos de larga duración. Asimismo, en el documento se destacan los principales componentes responsables de la eficiencia global de la batería:

- Eficiencia óhmica: se define a partir de las pérdidas ocasionadas por la resistencia interna durante un ciclo (carga y descarga desde y hasta el mismo SOC), siendo estas dependientes de la corriente. Además, en el texto se advierte que se supone una corriente constante y una idéntica resistencia durante la carga y la descarga, obteniéndose de esta manera las siguientes ecuaciones:

$$\Delta V = (V_{oc} + I_{carga} \cdot R) - (V_{oc} - (-I_{descarga}) \cdot R) = 2 \cdot R \cdot I \quad (4.2)$$

$$P_{perdida} = \Delta V \cdot I = 2 \cdot R \cdot I^2 \quad (4.3)$$

$$\eta_{\acute{o}hmica} = \frac{1 - (2 \cdot R \cdot I^2)}{(I \cdot V_{oc})} \quad (4.4)$$

En donde  $P_{perdida}$  es la potencia perdida y  $\eta_{\acute{o}hmica}$  es la eficiencia óhmica.

- Eficiencia coulombica: se define como la relación entre la corriente provista a la batería durante la carga y la corriente obtenida durante la descarga. Para el caso de las baterías de litio-ion, el texto advierte que no se poseen datos explícitos y que el programa supone una eficiencia coulombica del 96 %. Luego, alegando que la resistencia interna de la batería es pequeña, se afirma que esta contribución representará la mayor parte de la ineficiencia global.
- Eficiencia atribuida a la temperatura: se menciona que el OCV (representado como  $V_{oc}$ ) depende de la temperatura, por lo que puede existir un déficit de energía cuando las temperaturas entre la carga y la descarga difieren. Sin embargo, el texto expresa que esta es despreciable por ocurrir que el sistema de baterías se encuentra a una temperatura relativamente estable, lo cual se atribuye a que el mismo se encontrará a resguardo de la intemperie.

A partir de las definiciones planteadas, el manual explica que la eficiencia global de la batería se expresa de la siguiente manera:

$$\eta_{global} = \eta_{coulombica} \cdot \eta_{ómica} \cdot \eta_{temperatura} \quad (4.5)$$

En el manual se explica que el modelo de resistencia considera dos correcciones, una corrección dependiente de la temperatura y una corrección dependiente del SOC.

El modelo considera la siguiente ecuación para aplicar la corrección dependiente de la temperatura:

$$R_T = R_{T_{ref}} \cdot e^{\frac{Ea}{8.315} \cdot [1/(273+T) - 1/(273+T_{ref})]} \quad (4.6)$$

En donde  $Ea$  es la energía de activación en  $kJ/mol$  y  $T$  la temperatura expresada en  $^{\circ}C$ .

Para aplicar la corrección de la resistencia interna con el SOC, el programa aplica una ecuación empírica que considera el incremento del voltaje al final de la carga, siendo esta corrección aplicada también al comienzo de la descarga. Las ecuaciones correspondientes son las siguientes:

Para la carga se emplea la siguiente ecuación:

$$V(SOC, T, I) = V_{oc}(SOC) + f \cdot R_T \cdot I \quad (4.7)$$

Para la descarga se emplea la siguiente ecuación:

$$V(SOC, T, I) = V_{oc}(SOC) + f \cdot R_T \cdot I - 2 \cdot R_T \cdot I \quad (4.8)$$

En ambos casos, se define  $f$  de la siguiente forma:

$$f = 1 + A \cdot e^{-B \cdot (1-SOC)} \quad (4.9)$$

En donde  $f$  es el factor de corrección,  $A$  es el factor preexponencial y  $B$  es un coeficiente

de la correlación que determina el rango del SOC en el cual la correlación es válida. Por otra parte, en el documento se destaca que el impacto sobre el comportamiento de la batería, en lo que respecta al rango del SOC, es extremadamente pequeño.

Como último punto a destacar, se tienen los límites de SOC con los que se trabaja en la simulación (establecidos por el controlador con el fin de proteger a las baterías). El manual declara que el programa permite explorar los efectos del control de los límites de carga y descarga sobre el desempeño del banco de baterías y sobre el envejecimiento de las baterías. Sin embargo, el manual resalta una vez más que determinar el SOC a partir del voltaje de la batería y la temperatura no es una tarea sencilla. En ese sentido se afirma que solo aquellos controladores que cuenten con conexión a un BMS pueden trabajar con las estimaciones del SOC que este realiza. Sin embargo, se explica que existen dificultades para implementar esto, pues la capacidad real de la batería nunca es conocida con exactitud por depender esta de: la corriente de carga y descarga en cada instante, la temperatura y el SOH de la batería. Se menciona que la única manera de determinar la capacidad durante la operación es mediante el uso de un balance de corriente con uno o varios SOC de referencia, por lo tanto, se expresa que para realizar una estimación del SOC es necesario que periódicamente se alcance alguno de estos puntos de referencia. Luego, se explica que en un arreglo fotovoltaico es posible que se opere la batería entre estos puntos sin alcanzarlos durante largos períodos de tiempo, lo cual ocasiona una pérdida del conocimiento preciso del SOC. Finalmente, se destaca en el documento que el programa no tiene problemas para determinar el SOC porque el mismo se conoce en cada instante gracias al balance de energía implementado.

### **Críticas al modelo implementado por el programa en la simulación:**

Una vez presentada la información disponible sobre la metodología y el modelo aplicado por el programa empleado, se debe destacar que a pesar de que el modelo en cuestión destaca correctamente los parámetros que afectan el funcionamiento de la batería, existen ciertos aspectos del mismo que deben ser señalados y/o criticados:

- Si bien se definen correctamente los dos componentes fundamentales del envejecimiento (deterioro por ciclado y deterioro de almacenamiento), en el documento se declara que no se tiene mucha información sobre la degradación estática de las baterías de litio-ion. Además, las estimaciones realizadas por el programa son simplistas.
- Se afirma que el programa no considera el envejecimiento de la batería para calcular la capacidad durante la simulación, lo cual representa un fallo de cálculo importante a la hora de diseñar sistemas que en teoría deberán operar durante años. Poder simular la caída de capacidad durante un período prolongado de tiempo le permitiría al usuario proveer al sistema de un sobredimensionamiento de capacidad lo suficientemente grande como para satisfacer en el futuro una capacidad mínima de operación que garantice el suministro eléctrico.
- A la hora de considerar el envejecimiento total de la batería, se afirma que el modelo solo toma en consideración el componente del envejecimiento con un mayor impacto sobre la degradación. Esto es un error, dado que el envejecimiento que experimenta una batería es la suma de estos dos componentes.
- Se establece que el análisis de envejecimiento realizado por el programa permite llevar a cabo una evaluación de la inversión a largo plazo gracias a la estimación del remplazo de baterías, lo cual carece de valor al considerar los problemas mencionados anteriormente. Sin embargo, si se ignoran dichos problemas, se puede observar que el manual establece que cuando una batería alcanza un estado de desgaste del 0% la batería es remplazada. Realizar esta suposición es un error importante, pues las baterías

deberán ser retiradas del sistema mucho antes de que se alcance dicho estado. Esto se debe a que existe un límite inferior de capacidad que se asocia con la satisfacción del consumo eléctrico (el cual varía a lo largo del año y depende de las condiciones climáticas). Además, el envejecimiento de las baterías no solo implica una pérdida de capacidad de almacenamiento, también conlleva a una pérdida de eficiencia y un incremento de los riesgos de seguridad. Por lo tanto, el programa debería permitirle al usuario establecer un SOH a partir del cual una batería debería ser retirada y una capacidad del banco de baterías a partir de la cual será necesario agregar nuevas baterías (puesto que la vida útil de una batería podría no haber terminado y podría ser posible compensar la degradación de la capacidad con dicho agregado).

- En el manual se establece que para el tratamiento de la eficiencia coulombica se carece de información, y que se supondrá un valor fijo del 96 %, a pesar de que en el mismo texto se menciona la relevancia de parámetro para determinar la eficiencia global.

### **Otros parámetros de la simulación:**

El software considera otros parámetros para los cuales por defecto se les asigna un valor (los cuales podrán verse detallados en las Figuras E.1 a E.7 del anexo). Teniendo esto en cuenta, a continuación, se detallarán aquellos otros parámetros no mencionados anteriormente para los cuales se adoptaron valores que difieren a los tomados por defecto por el software:

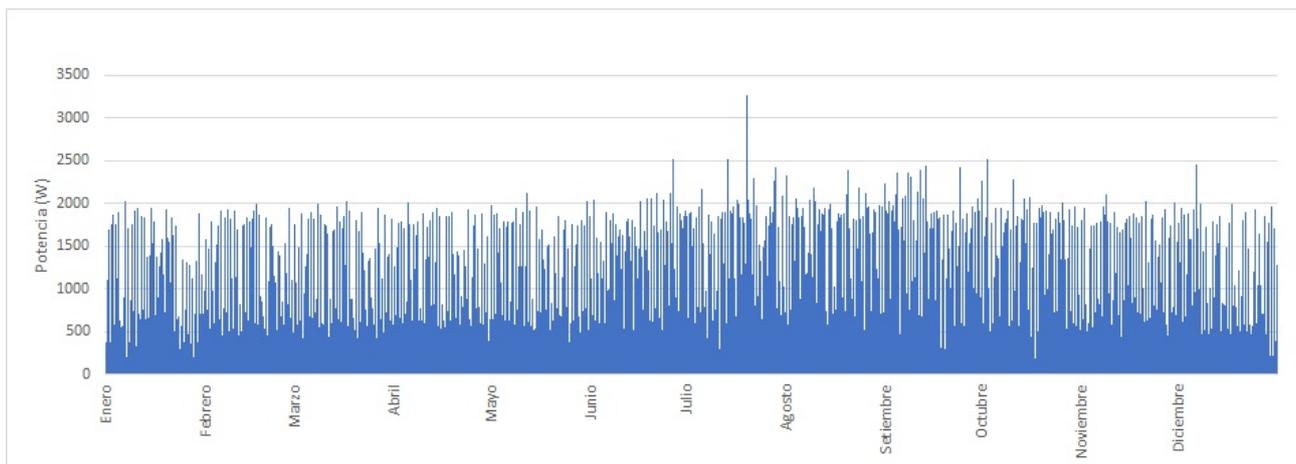
- Dadas las condiciones climáticas del país, se seleccionó una temperatura mínima de 0 °C para calcular el límite de voltaje absoluto de los paneles. Esta es una de las cuatro temperaturas de referencia que el software utiliza para el diseño del conjunto de paneles solares (ver Figura E.1a del anexo).
- Se seleccionó en todos los casos un desgaste inicial (SOH) del 80.0 % para las baterías utilizadas (ver Figura E.5a del anexo). Como se discutió con anterioridad, este desgaste no es considerado en la simulación, sino que el programa informa de su evolución de manera separada.
- Para todas las simulaciones, se adoptó una modalidad de temperatura constante de funcionamiento de las baterías a lo largo de todo el año igual a 25 °C (ver Figura E.5a del anexo), con la excepción del caso del estudio de envejecimiento que fue llevado a cabo, en el cual se evaluaron las diferencias de las simulaciones realizadas a diferentes temperaturas.
- Dado el régimen de lluvias del país, se seleccionó un factor de pérdidas por suciedad anual igual a 1 % (valor sugerido en el manual del programa). Este factor considera las pérdidas de eficiencia ocasionadas por la acumulación de suciedad en la superficie de los paneles fotovoltaicos (ver Figura E.7d del anexo).

## **4.3. Perfil de consumo energético**

Para realizar las simulaciones se utilizó un perfil de consumo energético real obtenido a partir de un medidor inteligente. El medidor en cuestión, registró el consumo energético horario de un hogar durante todo un año, encontrándose el consumo eléctrico de este hogar por encima del promedio nacional. Resulta importante destacar que el perfil energético de un hogar depende mucho de las costumbres de los residentes. Si bien se suelen cumplir muchas tendencias generales, dos hogares que consumen una misma cantidad de energía pueden llegar a requerir una diferente cantidad de paneles y baterías para satisfacer sus

necesidades. Para dos perfiles que anualmente demandan una misma cantidad de energía, cuanto mayor sea el consumo eléctrico durante las horas en las que brilla el sol menor será la energía extraída de las baterías durante la noche, lo cual implica un menor requerimiento de capacidad de almacenamiento. Por otro lado, la utilización directa de la energía (desde el panel al controlador, y del controlador al inversor sin pasar por las baterías) implica una mayor eficiencia global del sistema, lo cual puede implicar una menor cantidad de paneles requeridos. Esto último se debe a que, en aquellos casos de consumo nocturno elevado, los arreglos de paneles solares deben ser sobredimensionados para cubrir las necesidades diurnas y generar la energía que deberá ser almacenada, la cual se ve afectada por la eficiencia de las baterías.

Al analizar el perfil que será empleado en la simulación (ver Figura 4.5), se podrá observar que este presenta una potencia promedio de 506 W y un consumo energético anual de 4435 kWh/año. Asimismo, se puede constatar un mayor consumo energético durante los meses invernales y parte de los primaverales, lo cual destaca la importancia de optimizar el sistema para el invierno, pues en este periodo ocurrirá simultáneamente que el arreglo fotovoltaico generará menos energía. Adicionalmente, al estudiar el consumo de un día en particular (ver Figura 4.6) se puede constatar que la mayor parte de este ocurre durante la noche, con la excepción de los picos de consumo asociados con los horarios en el que los habitantes del hogar se preparan usualmente para salir o regresan al hogar luego de una jornada de trabajo.



*Figura 4.5: Perfil de consumo de potencia.*

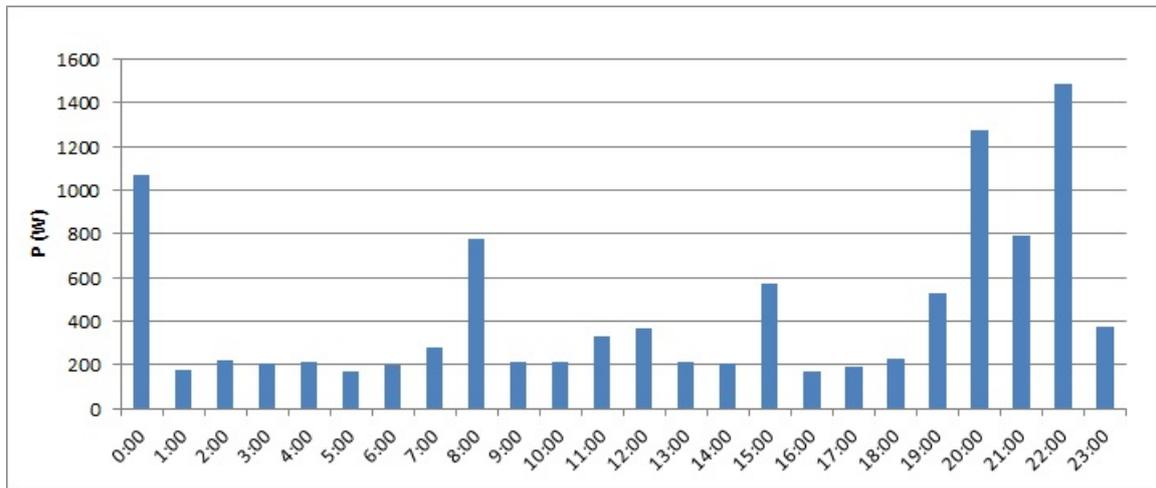


Figura 4.6: Perfil de consumo de potencia diario para un día de marzo.

## 4.4. Resultados de la simulación

A partir de las necesidades del usuario, el programa realiza una primera estimación de la capacidad de baterías y de potencia fotovoltaica a instalar. En base a estas estimaciones, se estudiaron diferentes tipos de configuraciones alternativas y condiciones de operación, con el fin de explorar las diferencias entre las mismas y evaluar los resultados de las simulaciones con los resultados experimentales presentados en los capítulos anteriores. Específicamente, se evaluarán las predicciones del programa sobre el envejecimiento de las baterías y la efectividad de cada configuración para satisfacer las necesidades del usuario.

Al analizar los resultados presentados en la Tabla 4.1, se debe destacar que en todos los casos se emplearon dos controladores y todas las simulaciones se realizaron a 25 °C. En dicha tabla, se podrán observar cuatro columnas, las primeras dos indican la cantidad de componentes en serie (S) y paralelo (P) mediante la notación  $nS jP$ , en donde "n" representa el número de elementos en serie y "j" el número de elementos en paralelo de cada arreglo de baterías y paneles fotovoltaicos. En lo que respecta a las otras dos columnas, la primera indica la energía faltante y la otra la energía desperdiciada. La energía faltante se define como la cantidad de energía que el sistema no logró proveer al usuario a lo largo de todo el año, por lo que es una medida de la efectividad del sistema para satisfacer la demanda energética. Por otro lado, la energía desperdiciada es la cantidad de energía excedente producida por los paneles fotovoltaicos que no pudo ser utilizada directamente o almacenada por las baterías, lo cual constituye una medida del sobredimensionamiento de la potencia instalada. Para que el usuario no experimente apagones, la energía faltante deberá ser cero, por lo que el sistema tendrá este valor como límite inferior de diseño. En ese sentido, más adelante se podrá ver que esta energía faltante no se encuentra repartida a lo largo de todo el año, sino que se concentra en unos pocos días durante los meses invernales. Más adelante, esto último dará lugar a la discusión de diferentes alternativas que permitan satisfacer las necesidades del usuario en invierno sin incurrir en el sobredimensionamiento excesivo del sistema durante el resto del año.

Baterías	Paneles	$E_{faltante}$ (kWh)	$E_{desperdiciada}$ (kWh)
1S P13	2S 7P	3.4	5060.5
1S P14	2S 7P	0.0	5056.8
1S P15	2S 7P	0.0	5055.8
1S 16P	2S 7P	0.0	5054.2
1S 15P	2S 6P	4.6	3731.4
1S 16P	2S 6P	0.0	3724.3
1S 17P	2S 6P	0.0	3722,2
1S 18P	2S 6P	0.0	3719.5
1S 26P	2S 5P	6.0	2305.6
1S 27P	2S 5P	0.0	2297.2
1S 28P	2S 5P	0.0	2294.7
1S 29P	2S 5P	0.0	2292.2

Tabla 4.1: Diferentes configuraciones evaluadas para el perfil de consumo real.

Continuando con el análisis, se puede observar que, para satisfacer las necesidades del usuario, los arreglos más pequeños que se necesitan son de: 14 baterías en paralelo para el sistema fotovoltaico de 2 paneles en serie y 7 en paralelo; 16 baterías en paralelo para el sistema fotovoltaico de 2 paneles en serie y 6 en paralelo; y 27 baterías en paralelo para el sistema fotovoltaico de 2 paneles en serie y 5 en paralelo. En vista de estos resultados, es importante subrayar las ventajas y desventajas que implican adicionar una mayor cantidad de paneles solares o baterías para satisfacer las necesidades del usuario, además de las consideraciones que se deberán tener en cuenta para evaluar cuándo cada una de estas alternativas es más conveniente. Entonces, para poder comparar mejor estas alternativas, se procedió a analizar los estados de carga de estas a lo largo de todo el año (ver Figuras F.1 a F.3 del anexo). Por lo tanto, lo primero que debe señalarse es que se logra observar claramente que el período más exigente para todos los casos es el invierno. Luego, se puede destacar que el SOC durante este período no alcanza el máximo permitido, lo cual, si ocurre para el mes de abril, siendo esto un indicio de que la energía producida por el arreglo fotovoltaico es aprovechada al máximo durante el invierno. Esto último puede ser observado al analizar la tendencia de la energía desperdiciada en la Tabla 4.2, en donde cualquier desperdicio de energía se deberá a ineficiencias y/o a los límites de velocidad de carga impuestos por el controlador, en vez de los límites de capacidad de almacenamiento de las baterías.

Otro aspecto a destacar de la simulación son los límites del SOC impuestos por el controlador (ver Figura E.6i del anexo). En ese sentido, los valores adoptados en este trabajo fueron aquellos recomendados por defecto por el programa, siendo estos los siguientes:

- SOC = 96 %: desconexión de la carga.
- SOC <80 %: habilitación del inicio de carga.
- SOC = 10 %: desconexión de la descarga.
- SOC >35 %: habilitación del inicio de descarga.

La razón por la cual el controlador no permite que la batería sea cargada cuando el SOC supera el 80 % o descargada cuando el SOC es inferior al 35 % es por motivos de seguridad, los cuales son inherentes a la incertidumbre que rodea el conocimiento de este valor. Por otro lado, vale la pena aclarar que, en el caso de que una descarga comience por encima de un SOC del 35 %, esta podrá proceder hasta que se alcance un valor del 10 %. De forma similar, una carga que comience con un SOC que se encuentra por debajo del 80 % podrá proceder

hasta que se alcance un valor del 96 %. Si se analizan los límites impuestos y los resultados visibles en la Figura F.1 del anexo, se podrá observar el comportamiento de control esperado dentro de un margen de error.

	$E_{\text{disponible}}$ (kWh)	$E_{\text{desperdiciada}}$ (kWh)	$E_{\text{suministrada}}$ (kWh)
Enero	888.2	537.5	329.3
Febrero	771.6	450.2	308.8
Marzo	852.9	495.3	338.6
Abril	828.6	485.7	330.3
Mayo	870.8	514.2	340.1
Junio	615.7	227.9	386.4
Julio	774.7	310.1	441.8
Agosto	731.7	249.8	452.1
Setiembre	799.9	373.7	411.5
Octubre	845.9	438.0	388.4
Noviembre	852.8	467.3	370.4
Diciembre	861.5	507.0	337.7

Tabla 4.2: Energía disponible y desperdiciada por mes para un arreglo de 14 baterías en paralelo, 2 paneles en serie y 7 paneles en paralelo.

Las ventajas de adicionar paneles solares en vez de baterías se debe a que estos tienen una superior vida útil, funcionan de manera predecible a lo largo de su vida, tienen un menor impacto ambiental e implican un menor costo por kWh producido. Un aumento en la cantidad de paneles solares permite producir una mayor cantidad de energía con la que cargar a las baterías o incluso consumir en el momento. Sin embargo, se debe aclarar que la producción de energía no necesariamente aumentará de manera proporcional, debido a que el empleo de una mayor cantidad de paneles con una misma cantidad de baterías implicará que en promedio se usará una corriente de carga mayor (salvo que se alcance la corriente máxima de carga habilitada por el controlador). Esto último puede impactar de manera negativa sobre la salud de las baterías, salvo que la energía adicional que produzca el arreglo pueda emplearse de manera directa, lo cual evitaría almacenarla e impactaría positivamente sobre la salud de la batería. Por otra parte, si el exceso de energía eléctrica producida a lo largo del día es suficiente, puede llegar a existir la posibilidad de implementar una corriente de carga máxima que sea menor a la original, compensándose la energía no almacenada durante las horas de mayor irradiancia solar con la mayor producción que se tendrá durante el resto del día gracias al nuevo arreglo implementado. Otro aspecto a destacar es que los límites de carga impuestos por el controlador pueden llegar a restringir la acumulación de energía, reduciéndose de esta manera el impacto del incrementar el número de paneles. Por último, se debe destacar que, sin importar la cantidad de paneles solares implementados, si no se posee como mínimo una capacidad de almacenamiento igual a la capacidad consumida durante las horas que los paneles no pueden satisfacer completamente las necesidades del usuario (principalmente la noche), no se podrá nunca evitar un apagón. En lo que respecta a las baterías, cuanto mayor sea su cantidad, menor será la intensidad de corriente de carga y descarga individual que experimentarán, lo cual representa un impacto positivo sobre su vida útil y sobre la eficiencia de la carga y la descarga. Por otro lado, una desventaja de incrementar su número es que la gestión del arreglo de baterías se tornará más compleja, especialmente para el caso de baterías de segunda vida, pues se deberán gestionar los SOC de cada una para mantenerlos lo más igualados posibles. Adicionalmente, un aumento de la cantidad de baterías permite que al comienzo del invierno el sistema cuente con una ma-

por cantidad de energía almacenada. Esto último puede ayudar a satisfacer las necesidades del usuario, aunque se destaca que no existirá un cambio en la tendencia de decaimiento del SOC, lo cual puede observarse al comparar la Figura F.1 con la Figura F.4 del anexo. Finalmente, es importante tener en cuenta que sin importar cuantas baterías sean implementadas, si no posee una capacidad de almacenamiento que iguale la energía consumida indirectamente, nunca se podrán evitar los apagones. Teniendo en cuenta lo mencionado para los paneles y baterías, se puede deducir que existirán muchas configuraciones posibles que permiten satisfacer las necesidades del usuario. En ese contexto, se debe aclarar que poseer una producción solar o capacidad de almacenamiento mínima resulta riesgoso para el aseguramiento del servicio, pues no solo se deberán tener en cuenta las variabilidades de la irradiancia solar (atribuidas principalmente a los días nublados, la inclinación del eje de la Tierra respecto al Sol, etc.), sino que también se deberán considerar las variaciones del consumo energético durante el día/año y se deberá prever la degradación de los paneles y las baterías.

Continuando el análisis, se procedió a realizar un estudio del impacto de la temperatura y corriente de carga/descarga sobre el envejecimiento de las baterías en la simulación. Como ya se ha comentado, el envejecimiento de una batería comprende dos componentes, un envejecimiento por ciclado y un envejecimiento de almacenamiento. De esta manera, el envejecimiento global de una batería dependerá de las condiciones ambientales y del modo de operación. Para aquellas aplicaciones en las que se demande un corto periodo de ciclado en relación al de almacenamiento, el envejecimiento de almacenamiento será el predominante, aunque esta predominancia del envejecimiento de almacenamiento puede darse también si luego del ciclado se almacena la batería con un bajo SOC [7].

Para llevar a cabo el estudio de temperatura y corriente, se seleccionaron tres temperaturas ambiente constantes durante todo el año de 10 °C, 25 °C y 45 °C. Asimismo, se utilizó un arreglo constante de 2 paneles en serie y 6 paneles en paralelo, mientras que el arreglo de baterías se modificó con el fin de alterar la corriente que circulará a través de cada batería durante las cargas y las descargas. Una vez realizadas las simulaciones, se procedió a analizar los resultados, los cuales pueden verse presentados en la Tabla 4.3. Entonces, lo primero que deberá destacarse es que estos valores son determinados para un único año de operación de la batería. Asimismo, se debe mencionar que, dado que el manual establece que el envejecimiento por almacenamiento no es abordado de manera rigurosa por el programa, no se procederán a analizar los resultados obtenidos para este componente del envejecimiento.

		$E_{faltante}$ (kWh)			SOW <sub>Cycl</sub>			SOW <sub>Stat</sub>		
Baterías	Paneles	10 °C	25 °C	45 °C	10 °C	25 °C	45 °C	10 °C	25 °C	45 °C
1S 15P	2S 6P	5.4	4.6	6.9	0.7809	0.7813	0.7822	0.6003	0.6003	0.0013
1S 16P	2S 6P	0.0	0.0	5.1	0.7818	0.7821	0.7830	0.6003	0.6003	0.0013
1S 17P	2S 6P	0.0	0.0	3.7	0.7826	0.7829	0.7838	0.6003	0.6003	0.0013
1S 18P	2S 6P	0.0	0.0	2.4	0.7833	0.7836	0.7844	0.6003	0.6003	0.0013

Tabla 4.3: Estudio del impacto de la temperatura para diferentes configuraciones de baterías.

Si se analizan las curvas de SOC presentadas en el anexo (por ejemplo, la Figura F.1 del anexo), se podrá ver que el SOC mantiene un valor elevado durante los meses no invernales a causa de una baja DOD, lo cual representa una ventaja desde el punto de vista del envejecimiento de almacenamiento, ya que las baterías de  $LiFePO_4$  se deterioran menos cuando son almacenadas con un SOC elevado.

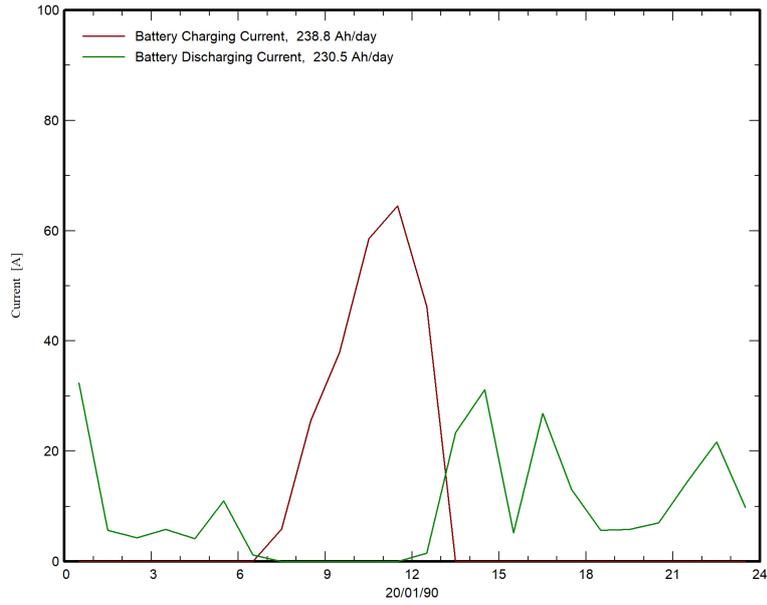


Figura 4.7: Corriente de carga/descarga en función del tiempo para diferentes días del año simulado, día 20/1.

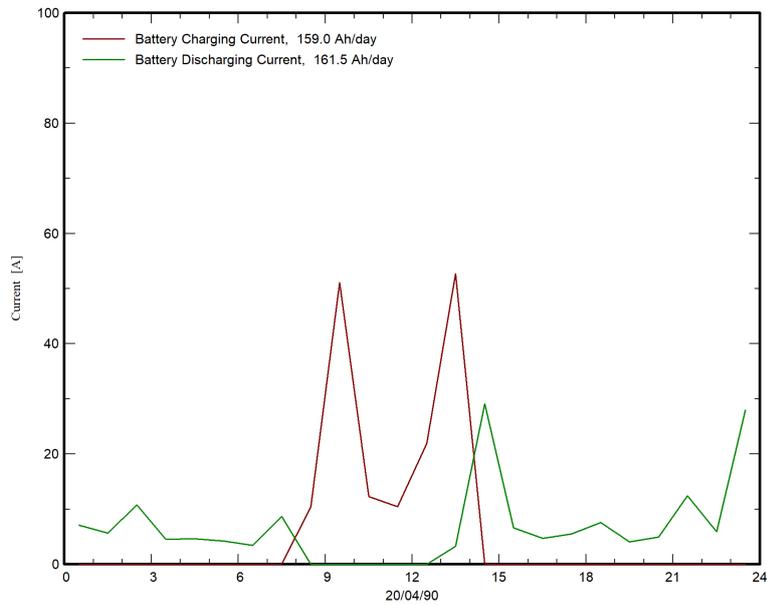


Figura 4.8: Corriente de carga/descarga en función del tiempo para diferentes días del año simulado, día 20/4.

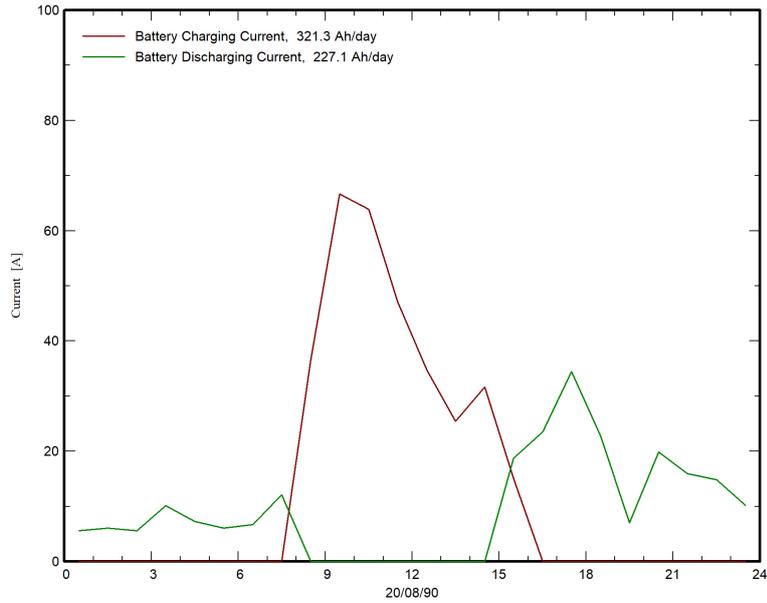


Figura 4.9: Corriente de carga/descarga en función del tiempo para diferentes días del año simulado, día 20/8.

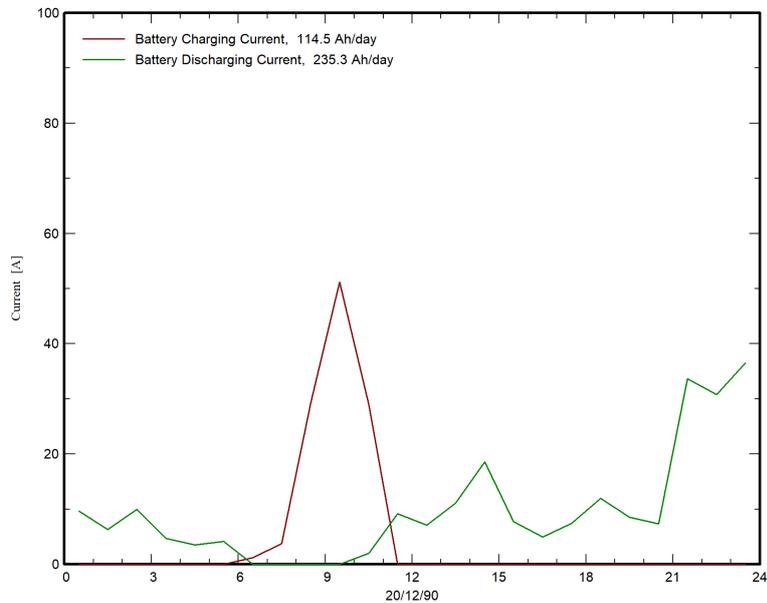


Figura 4.10: Corriente de carga/descarga en función del tiempo para diferentes días del año simulado, día 20/12.

Si se proceden a evaluar los C-rate de las baterías, se podrá constatar al analizar las Figuras 4.7 a 4.10 que estos resultaron ser bajas, lo cual se ve reflejado en la baja cantidad de ciclos equivalentes durante el año de simulación que experimentan las baterías (lo cual será analizado más adelante). Respecto a la carga, para el arreglo de baterías se observó una corriente máxima de 92.17 A y una corriente promedio de 32.28 A, por lo que en un arreglo de 14 baterías en paralelo (en donde cada una posee una capacidad de 25.30 Ah) cuyas baterías se encuentran compuestas por 15 celdas en serie y 2 celdas en paralelo, se tendrá que en

cada celda circulará como máximo una corriente de carga de 3.29 A (equivalente a un C-rate de  $0.13 h^{-1}$ ) y una corriente promedio de 1.15 A (equivalente a un C-rate de  $0.05 h^{-1}$ ). Por otra parte, para el caso de la descarga, se observó una corriente máxima de 51.51 A y una corriente promedio de 9.60 A, por lo que por cada celda circulará como máximo una corriente de carga de 1.84 A (equivalente a un C-rate de  $0.07 h^{-1}$ ) y una corriente promedio de 0.34 A (equivalente a un C-rate de  $0.01 h^{-1}$ ).

Procediendo con el análisis, para el envejecimiento por ciclado se pudo observar una tendencia de menor envejecimiento ante la utilización de un mayor número de baterías (ver Figura 4.11). Esto era esperado, dado que ya se había comentado que un mayor número de baterías reduciría el promedio de corriente que circula durante la carga y descarga. Por otro lado, en lo que respecta a la tendencia de la temperatura, para dicho caso no se observó la tendencia esperada, pues a temperaturas bajas ( $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se esperaba que la pérdida de capacidad fuera considerablemente superior que a temperaturas más elevadas (más de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) como se evidencia en [97], [98] y los resultados presentados en capítulos anteriores.

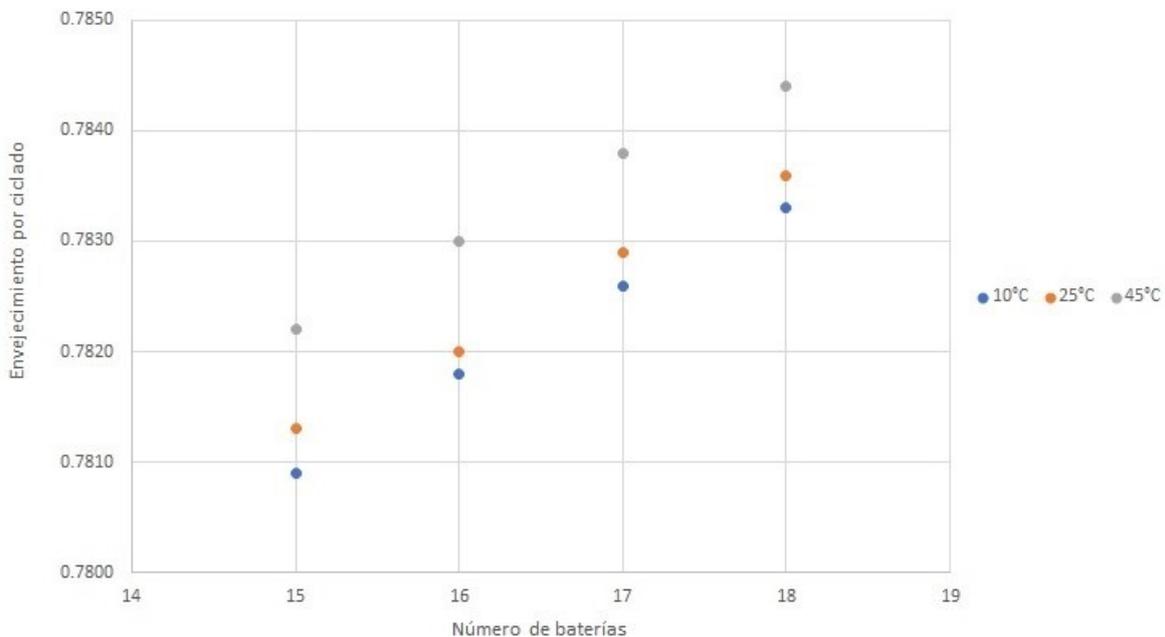


Figura 4.11: Envejecimiento por ciclado en función del número de baterías.

Otro aspecto a considerar para este análisis, es el número de ciclos equivalentes que las baterías experimentan a lo largo del año. Para determinarlo, se seleccionó como referencia el arreglo de baterías de 2 paneles en serie y 7 paneles en paralelo, junto con un arreglo de 14 baterías en paralelo. Por lo tanto, analizando el diagrama de usos y pérdidas de energía anuales para esta configuración (ver Figura 4.12), se puede observar que el 80.5 % de la energía consumida es almacenada en las baterías, totalizando 3733.6 kWh. Entonces, al considerar que el banco de baterías puede almacenar 30.6 kWh de energía útil (con una DOD del 80 %) se tendrá que dicho banco experimentará un total de 122 ciclos equivalentes por año, lo cual representa un valor pequeño si se compara con los 4500 ciclos de vida útil que son reportados en la hoja de datos de la batería seleccionada. Dicho valor de ciclos equivalentes se correspondería con una baja pérdida de capacidad, informando el programa un valor de 1.71 % (lo que se correspondería con el cambio desde un SOH del 80 % hasta uno del 78.28 % para la configuración seleccionada). Sin embargo, considerando las múltiples críticas realizadas previamente al modelo aplicado por el programa, se pone en duda la

fiabilidad cuantitativa de estos resultados.

Otro aspecto interesante de resaltar de la Figura 4.12, es la gran proporción (51.3%) de energía no utilizada. Esto no resulta una sorpresa, dado que previamente se discutió la necesidad de contar con un sobredimensionamiento de capacidad de generación fotovoltaica para poder satisfacer la captación de energía necesaria durante el invierno. Este exceso de energía representa una oportunidad que puede ser aprovechada con el fin de amortizar lo más posible el costo de la instalación, siendo importante resaltar que dicho exceso no se encuentra disperso, sino que concentrado durante los meses no invernales que es cuando se produce más energía y se consume menos. En el día a día, los excesos de energía se producen luego de las primeras horas de luz, cuando las baterías reponen la energía gastada durante la noche, y antes del atardecer, cuando la producción de energía deja de ser suficiente para satisfacer directamente la demanda. Adicionalmente, se destaca que solo un 19.5% de la energía consumida por el usuario puede ser proporcionada directamente por el arreglo fotovoltaico, lo cual no solo demuestra el rol central del almacenamiento de la energía, sino que también pone en evidencia el gran potencial de reducción de costos que se lograría. Un ejemplo de ello sería la compra e instalación de equipos de bajo consumo y/o elevada eficiencia energética, o la implementación de hábitos de consumo que favorezcan un horario diurno.

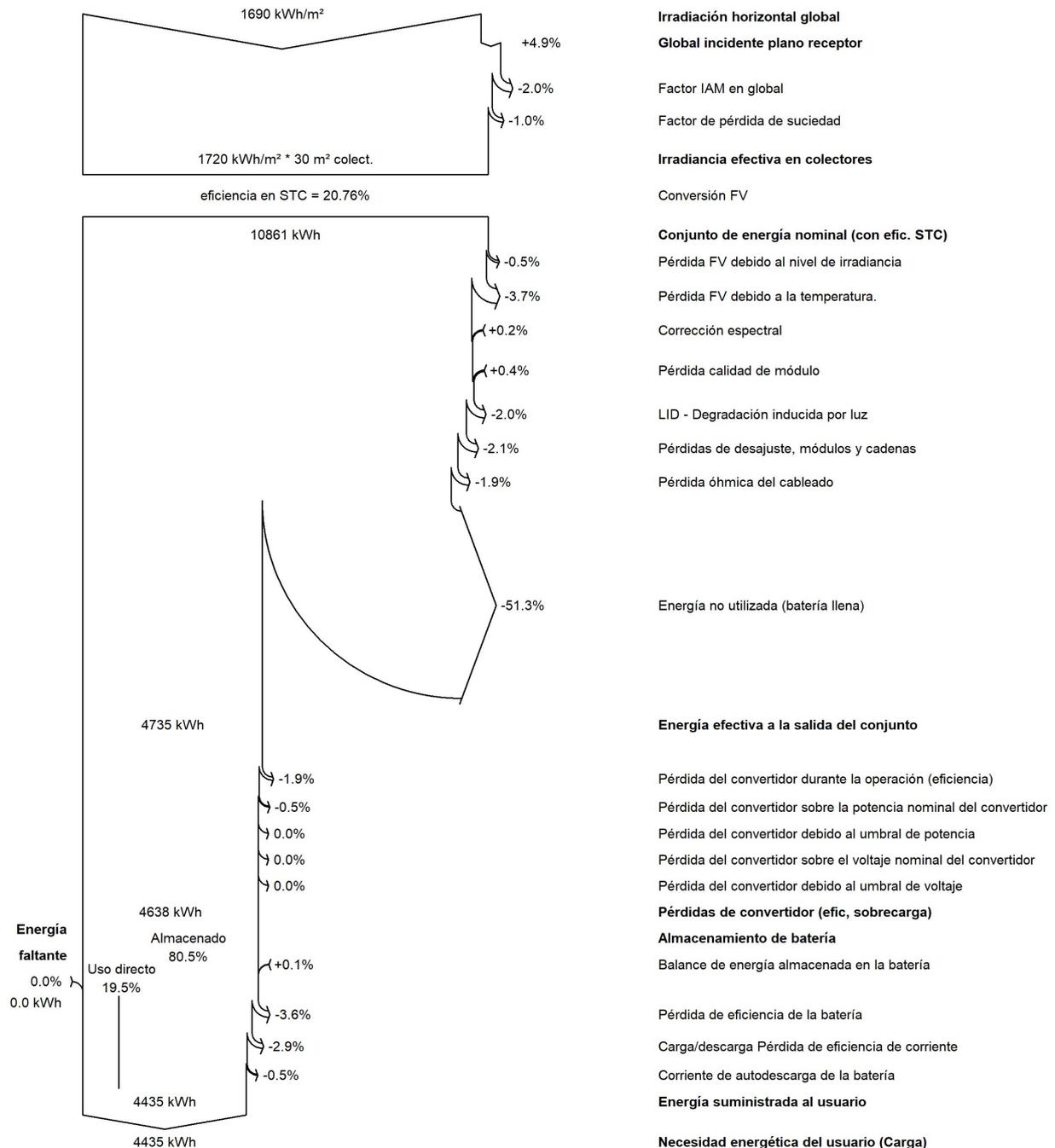


Figura 4.12: Diagrama de usos y pérdidas de energía anuales para la configuración de 2 paneles en serie, 7 paneles en paralelo y 14 baterías en paralelo.

## 4.5. Análisis económico

Para llevar a cabo el análisis económico, se consideraron primero los 3 arreglos mínimos calculados, teniendo estos un total de 14, 12 y 10 paneles solares en conjunto con 14, 16 y 27 baterías respectivamente. Considerando estos arreglos, se puede observar que entre el mínimo arreglo de 14 y 12 paneles solo hay 2 batería de diferencia (100 Ah de diferencia en capacidad o 80 Ah de capacidad útil si se considera una DOD del 80%), mientras que

esta diferencia es de 11 baterías entre los mínimos arreglos de 12 y 10 paneles (550 *Ah* de diferencia en capacidad o 440 *Ah* de capacidad útil si se considera una DOD del 80%). Por lo tanto, si se supone que la diferencia entre los gastos de estos 3 arreglos asociados a elementos secundarios como el cableado, protecciones, infraestructura, costos de instalación o mantenimiento son despreciables, se puede concluir que lo más conveniente es emplear el arreglo con la menor cantidad de baterías posibles, dado que el costo de cada una de estas supera con creces el costo de los paneles solares necesarios para remplazar una batería (como se verá más adelante). En vista de esto último, se seleccionó el arreglo mínimo de 14 paneles y 14 baterías como configuración principal a ser estudiada.

Para el análisis se considerará en primera instancia el empleo de baterías nuevas, realizándose luego una comparación económica con un hipotético sistema formado por baterías de segunda vida. Por otra parte, se debe destacar que las baterías y otros elementos considerados para este análisis no serán los mismos que los empleados en la simulación, dado que la base de datos del programa no se encuentra completamente actualizada, por lo que existen mejores alternativas en el mercado. Teniendo esto en cuenta, las baterías seleccionadas deberán poder suministrar la misma capacidad útil que el arreglo calculado (el cual posee una capacidad de 700 *Ah* y una capacidad útil de 560 *Ah* si se considera una DOD del 80%). Por otra parte, el arreglo fotovoltaico deberá poder otorgar una potencia máxima de 6.3 *kW* y se deberá asegurar que todos los elementos del sistema sean compatibles entre sí. Por otro lado, resulta importante entender qué alternativas competirán con el sistema planteado. Entonces, considerando el contexto en el cual se considera la aplicación, no será la intención de este trabajo comparar un sistema fotovoltaico desconectado de la red con una conexión directa a la red en un ambiente no rural, en donde la distancia hacia el punto de conexión más cercano resulta despreciable. Por lo tanto, en el caso de que un hogar rural desee conectarse a la red, estos deberán recurrir a los servicios que la empresa estatal monopólica encargada de la generación, transmisión, distribución y comercialización de energía eléctrica en el país proporciona (la UTE). En dicho contexto, la UTE proporciona la posibilidad de que cualquier hogar que se encuentre a una distancia menor a 1.500 *m* radiales de la red existente puede solicitar la realización de la obra de conexión a la misma siempre y cuando esta obra no supere los 2.000 *m*, pudiéndose solicitar un suministro monofásico de hasta 9 *kW* de potencia [99]. Asimismo, los costos de una eventual obra serán nulos si la distancia a la red existente es menor a 500 *m*, debiéndose realizar una inversión que solo comprende la tasa de conexión (cuyo costo actualizado se puede visualizar en [100]). Luego de esta distancia, se agrupan las longitudes de obra cada 200 *m* y las mismas se asocian con una tasa a pagar, la cual el cliente puede financiar en hasta 60 cuotas (5 años) [99]. Los costos de las obras se adjudican en las denominadas unidades básicas de tasa, con las cuales se actualizan los precios en conjunto con el ajuste tarifario presentado en [99]. En el caso de que el hogar se encuentre a más de 1500 *m* de la red existente, las obras quedarán a cargo del cliente y UTE aportará 8 materiales (postes de madera, crucetas de madera, conductores para líneas aéreas, transformadores de potencia, columnas de hormigón, aisladores, seccionadores/corta circuitos y descargadores) sin costo alguno si se supera una densidad de un solicitante por cada 4 *km* de línea proyectada [99]. Por otro lado, la UTE ofrece a aquellos hogares más distantes la posibilidad de optar por un plan que incluye un sistema fotovoltaico aislado proporcionado y financiado por la empresa, aunque la potencia y capacidad energética de la solución proporcionada (potencia de inversor de 2 *kW* y banco de baterías de 2 *V* y 500 *Ah*) es insuficiente para satisfacer las necesidades el caso en estudio [99, 101]. En base a la información presentada, para proseguir con el análisis se decidió por considerar aquellas alternativas que involucrasen la realización de las obras del tendido eléctrico por parte de UTE, es decir, se considerarán distancias de 0 a 1500 *m* a la red. Distancias mayores no serán

consideradas dado que en aquellos casos en los que la red se encuentre demasiado lejos no existirá más alternativa que estar desconectado de la red si se desea satisfacer el consumo establecido (salvo que se plantee la realización de la obra con dicho tendido más largo y sin la financiación de la UTE, algo que no será analizado).

#### **4.5.1. Análisis económico de un sistema que emplea baterías nuevas**

A continuación, se procederá a evaluar las alternativas de suministro para un arreglo fotovoltaico con baterías nuevas aislado de la red en un medio rural en el cual la red eléctrica más cercana se encuentra entre 0 y 1500 *m*. Entonces, el primer aspecto a destacar es que, a causa de que el primer escalafón de precios es nulo (0 a 500 *m*) se tendrá un escenario equivalente a la instalación del sistema en un ambiente no rural (salvo por los costos de conexión ya discutidos). Por otra parte, se debe destacar que las cotizaciones que serán presentadas no tendrán en consideración los sobrecostos asociados al transporte de equipos y las variaciones en el costo de mano de obra necesaria para la instalación del sistema que puedan existir en el ambiente rural.

El sistema se cotizado a partir de piezas y equipos disponibles nacionalmente, con la excepción de los paneles solares, inversor y baterías, cuyo impacto económico sobre el proyecto justifica evaluar el costo de importar los equipos en vez de adquirirlos de un proveedor nacional. Asimismo, se destaca que la demanda de productos de este tipo es reducida en el país, siendo esto particularmente cierto para las baterías, aspecto que impacta negativamente sobre el costo y tipo de equipos ofrecidos por el mercado. Considerando esto, para el caso de las baterías se optó por considerar el modelo EG4 LiFePOWER<sub>4</sub> de 48 *V*, capacidad nominal de 100 *Ah*, capacidad útil de 80 *Ah*, sistema de enfriamiento y con un BMS incorporado con conexiones para el inversor y la posibilidad de conectar hasta 16 baterías en paralelo (para más información consultar la Figura D.1 del anexo). Considerando esta batería, será necesario emplear 7 baterías de ellas para poder satisfacer las necesidades del usuario, construyéndose de esta manera un sistema con una capacidad nominal total de 700 *Ah* y 560 *Ah* de capacidad útil. Entonces, si bien se acaba de definir que será necesario emplear 7 baterías, se debe recordar que el sistema definido es un arreglo mínimo, por lo que cualquier reducción de la capacidad del sistema resultará en el corte del suministro durante el invierno. Para evitar esto, será necesario considerar el envejecimiento de las baterías, sin embargo, la información proporcionada por el programa no nos permite determinar un sobredimensionamiento que nos asegure el desempeño del arreglo a lo largo del tiempo sin incurrir en grandes costos económicos. Por este motivo, se procedió a analizar la información que el fabricante de las baterías proporciona, teniéndose que este afirma que las baterías podrán operar hasta alcanzar un total de 7000 ciclos con una DOD del 80 % o hasta que hayan transcurrido 15 años durante los cuales diariamente se realizó una descarga de ese tipo. Con esta información en mente, podremos ver que al considerar los 3734 *kWh* de energía suministrada anualmente por el arreglo de baterías y la capacidad de 3.84 *kWh* de una batería nueva, se tendrá que un arreglo de 7 baterías en paralelo experimentará un total de 139 ciclos equivalentes a lo largo de un año.

A partir de los ciclos equivalentes, se podrá ver que en un período de 15 y 20 años se tendrán un total de 2084 y 2780 ciclos equivalentes respectivamente, números considerablemente inferiores a los 7000 informados por el fabricante. En base a esta evidencia y considerando que la información provista por el fabricante es verosímil, se puede afirmar que las baterías estarán sometidas a una relativamente baja intensidad de ciclado, lo cual pone de manifiesto lo discutido sobre el sobredimensionamiento existente para las estaciones no

invernales. A pesar de todo, dada la falta de mayor información sobre las baterías, resulta complicado sino imposible poder determinar exactamente el sobredimensionamiento que será necesario para poder mantener el suministro eléctrico a lo largo del tiempo. Entonces, si se considerase que la vida útil de las baterías termina al alcanzarse un SOH del 70 % (un SOH de fin de vida útil igual al informado por los fabricantes de las baterías empleadas en la simulación) y se considera a modo de aproximación un modelo de envejecimiento lineal y proporcional al número de ciclos, se tendrá que para poder tener a disposición un total de 560 Ah de capacidad útil luego de 15 o 20 años se necesitarían 8 baterías, las cuales experimentarán anualmente un total de 122 ciclos equivalentes. Se debe aclarar que las consideraciones son meras aproximaciones, pues es sabido que la suposición de un envejecimiento lineal es incorrecta. Adicionalmente, se destaca que no se ha despreciado el envejecimiento de almacenamiento dado que el SOC de la batería se encuentra la mayor parte del año por encima del 70 %, por lo que puede esperarse que este sea mínimo. Sin embargo, es sabido que el aporte de esta componente al envejecimiento total del arreglo de baterías no debería despreciarse.

Una vez definido el arreglo de baterías definitivo, se procedió a determinar el costo de adquisición de las baterías. Entonces, dado que las mismas no se venden en Uruguay, se procedió a determinar un costo de venta para las mismas. De esta manera, se cotizó un precio de venta de 1450 USD por batería en el lugar de origen (Texas, EE. UU.). Luego, a dicho costo se le aplicaron los recargos por flete terrestre hasta el puerto más cercano, costos de manipulación en el puerto de origen (gastos terminales, acarreo interno, operador y costo del servicio), flete marítimo y seguro de mercadería, todo ello considerando un envío en un contenedor de 20 ft cargado completamente de baterías. De esta manera, se obtuvo un precio CIF de 1471 USD por batería sobre el cual se aplicó el correspondiente arancel de importación (equivalente a un 16 % [102]), tasa consultar, guía de tránsito, gastos de despacho, honorarios de despacho y costos de manipulación en el puerto de destino. De esta forma, se obtuvo un precio total de 1803 USD por batería sobre el cual se aplicó un margen de ganancia del 10 % y un 22 % de IVA, obteniéndose de esta manera en un precio de venta de 2529 USD por batería. En el caso de los paneles solares, se seleccionó el modelo RS7I-M de 450 W del fabricante chino Resun (para más información consultar la Figura D.2 del anexo), disponible en el mercado local a un precio de venta de 336 USD por panel (IVA incluido). Para tener en cuenta el sobredimensionamiento necesario, se consideró el deterioro del 0.5 % por año informado por el fabricante, lo cual implica una reducción de eficiencia igual a 7.5 % luego de 15 años. Por lo tanto, se determinó la necesidad de emplear un arreglo solar de 511 W, lo cual requiere adicionar 2 paneles (cada uno de 450 W) para poder suplir dicha potencia. Para el caso del inversor-cargador, se optó por un inversor-cargador EG4 6500 EX-48 (para más información ver la Figura D.3 del anexo) ofrecido por el mismo proveedor de baterías. Entonces, siguiendo la misma metodología empleada para el caso de las baterías, se determinó un costo de venta igual a 2275 USD. Finalmente, para el resto de elementos necesarios para la instalación del sistema se optó por considerar su adquisición en el mercado local. De esta forma, se construyó la Tabla 4.4 en donde se presentan listados los componentes del sistema y una descripción básica de cada uno, mientras que en la Tabla 4.5 se presentan detallados todos los elementos del sistema, las cantidades a ser empleadas, los precios de venta unitarios, precios totales por ítem y precio total del sistema (IVA incluido en todos los casos).

Pieza	Descripción
Baterías EG4 – LiFePOWER <sub>4</sub>	Batería de 48 V y capacidad nominal de 100 Ah.
Paneles solares RS7I-M	Potencia de 450 W.
Inversor EG4 6500 EX-48	Potencia de 6.5 kW.
Estante de baterías	Estante con barras colectoras incluidas.
Tornillo de tierra para montaje de paneles	Para estructura de acero galvanizado, 160 cm de largo y 8 cm de espesor.
Interruptor automático	Interruptor automático DC para 200 A, 2 polos, 240 Vac, 60 Vdc.
Seccionador manual	Seccionador manual de mando rotativo de 4 polos para 100 A.
Interruptor termomagnético	Interruptor termomagnético para montaje sobre riel DIN simétrico de 35 mm, 2 polos para 63 A. Capacidad de corte en 400V AC 50/60 Hz: 6 kA.
Tablero con interruptor principal	Tablero con interruptor automático de 100 A.
Cable de cobre de 35 mm <sup>2</sup>	Cable de cobre extra flexible clase 5. Corriente admisible: 90 A en caño y 130 A en aire.
Cable de cobre de 16 mm <sup>2</sup>	Cable de cobre extra flexible clase 5. Corriente admisible: 61 A en caño y 80 A en aire.
Cable de cobre de 6 mm <sup>2</sup>	Cable de cobre extra flexible clase 5. Corriente admisible: 34 A en caño y 43 A en aire.
Mano de obra para la instalación	Incluye montaje y cableado del sistema.

Tabla 4.4: Descripción de elementos del sistema.

Pieza	Unidad	Cantidad	Costo unitario (USD)	Total (USD)
Baterías EG4 – LiFePOWER <sub>4</sub>	UN	8	2529	20232
Paneles solares RS7I-M	UN	16	336	5376
Inversor EG4 6500 EX-48	UN	1	2275	2275
Estante de baterías	UN	1	652	652
Tornillo de tierra para montaje de paneles	UN	16	67	1074
Interruptor automático	UN	1	96	96
Seccionador manual	UN	1	120	120
Interruptor termomagnético	UN	4	26	104
Tablero con interruptor principal	UN	1	135	135
Cable de cobre de 35 mm <sup>2</sup>	m	10	7.88	79
Cable de cobre de 16 mm <sup>2</sup>	m	15	3.64	55
Cable de cobre de 6 mm <sup>2</sup>	m	15	1.35	20
Mano de obra para la instalación	-	-	-	1103
SISTEMA				31320

Tabla 4.5: Cotización del sistema.

A partir del perfil de consumo eléctrico empleado para el estudio, se procedió a calcular el precio de la factura de luz correspondiente. De esta manera, se consideró una tarifa residencial doble horario con un horario de punta de 17:00 a 21:00 y una potencia contratada

de 7 kW (precios disponibles en [100]), a partir de la cual se obtuvo un costo anual de 36884 UYU (IVA incluido). Por lo tanto, se determinó un gasto anual igual a 918 USD (cambio de 40.2 UYU/USD, consultado 5/3/2023). Por otra parte, se valoró el costo de conexión en 6322 UYU (IVA incluido), costo que equivale a 157 USD y solo debe pagarse una vez. La evaluación económica se contempló en dos escenarios, uno de un período de 15 años y otro de 20 años, pues se supuso que 15 años sería la vida útil del banco de baterías, el cual es la parte del sistema más susceptible al envejecimiento (en el caso de los paneles solares, los considerados para este análisis tienen una garantía de potencia de 30 años). La decisión de considerar un periodo de 20 años se debe a la baja cantidad de ciclos equivalentes y cortos periodos de intenso trabajo (solo el invierno) a los cuales las baterías son sometidas, además de la incertidumbre en lo que refiere al envejecimiento de las mismas. En lo que respecta a las otras piezas del sistema, se supondrá que el envejecimiento de las mismas no impactará sobre el fin del ciclo de vida de la instalación. Adicionalmente, se debe aclarar que no se consideró un valor residual para la instalación en ninguno de los casos a causa de la incertidumbre sobre el valor de los equipos gastados.

Considerando una obra de 1500 m, se tendrá que el costo anual de la misma es igual a 914 USD, costo que deberá ser abonado durante 5 años (60 cuotas mensuales). Luego, se consideró una tasa de inflación del 5% para actualizar las tarifas y recargos de UTE. Finalmente, se consideró una tasa de descuento del 5%, obteniéndose de esta manera los flujos de fondos correspondientes que pueden ser visualizados en las Tablas 4.6 y 4.7.

Año	Inversión	Electricidad no comprada a UTE	Conexión y obra de UTE evitada	Flujo de fondos
0	-31320	0	157	-31163
1	0	918	914	1832
2	0	963	960	1923
3	0	1012	1008	2020
4	0	1062	1058	2121
5	0	1115	1111	2227
6	0	1171	0	1171
7	0	1230	0	1230
8	0	1291	0	1291
9	0	1356	0	1356
10	0	1423	0	1423
11	0	1495	0	1495
12	0	1569	0	1569
13	0	1648	0	1648
14	0	1730	0	1730
15	0	1817	0	1817

Tabla 4.6: Flujo de fondos para un período de 15 años.

Año	Inversión	Electricidad no comprada a UTE	Conexión y obra de UTE evitada	Flujo de fondos
0	-31320	0	157	-31163
1	0	918	914	1832
2	0	963	960	1923
3	0	1012	1008	2020
4	0	1062	1058	2121
5	0	1115	1111	2227
6	0	1171	0	1171
7	0	1230	0	1230
8	0	1291	0	1291
9	0	1356	0	1356
10	0	1423	0	1423
11	0	1495	0	1495
12	0	1569	0	1569
13	0	1648	0	1648
14	0	1730	0	1730
15	0	1817	0	1817
16	0	1907	0	1907
17	0	2003	0	2003
18	0	2103	0	2103
19	0	2208	0	2208
20	0	2318	0	2318

*Tabla 4.7: Flujo de fondos para un período de 20 años.*

A partir de los resultados presentados en las Tablas 4.6 y 4.7 se determinó para los flujos de fondos con períodos de 15 y 20 años un valor de VAN de -13702 USD y -6312 USD respectivamente, así como una TIR de -2.8 % y -1.2 % respectivamente. Analizando estos datos, se puede ver la actual inviabilidad económica de este tipo de sistemas, en lo que respecta a la alternativa de una conexión con la UTE, por lo que el análisis de distancias a la red inferiores a 1500 *m* no será llevado a cabo.

#### **4.5.2. Análisis económico de un sistema que emplea baterías de segunda vida**

Al analizar una alternativa que considere el empleo de baterías de segunda vida, se tendrá que todas las consideraciones del análisis previo mantendrán su vigencia, siendo solo necesario actualizar el precio asociado a las baterías implementadas, y, por lo tanto, la inversión necesaria. Entonces, se debe aclarar que, dado que actualmente no existe un mercado formal de baterías de segunda vida, resulta necesario recurrir a estimaciones para considerar su costo. En ese contexto, al día de hoy sigue siendo dudoso si las baterías de segunda vida pueden llegar a ser económicamente viables en relación al empleo de baterías nuevas si se ignora el valor medioambiental que se le pueda atribuir a la reutilización de este tipo de baterías [103]. A pesar de esto, si se considera la obtención de baterías de segunda vida a partir de baterías usadas de vehículos eléctricos, se pueden recurrir al trabajo presentado en [103], en donde se desglosan las principales contribuciones al costo final de una batería de segunda vida en 10, pudiéndose observar cada contribución en la Figura 4.13.

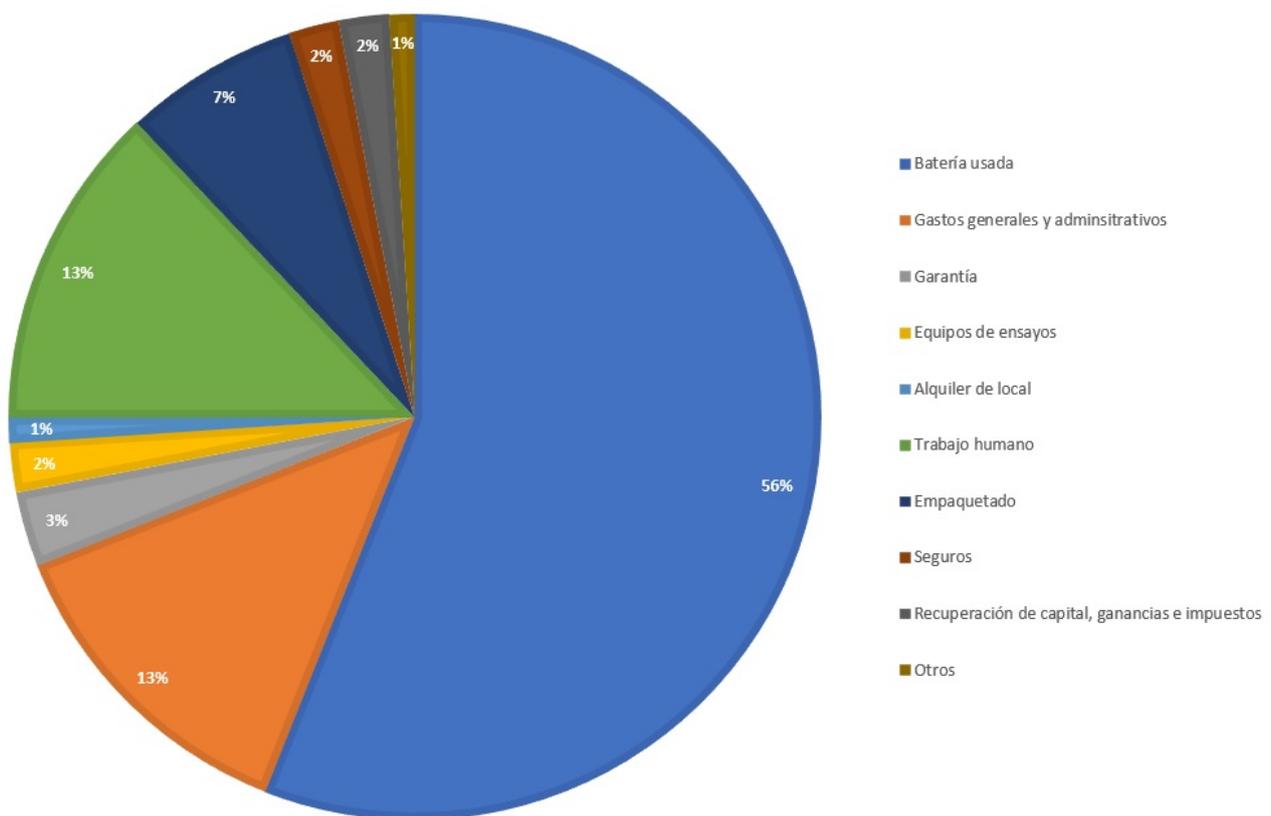


Figura 4.13: Costos asociados a la revalorización de baterías usadas. Elaboración propia en base a [103].

Al observar la Figura 4.13, se puede proceder a dividir los costos presentados en 3 categorías: costos de adquisición de la batería utilizada, costos de reacondicionamiento y margen de ganancia. En lo que respecta al costo de adquisición de la batería usada, a pesar de que no exista un mercado para las mismas este valor debe ser estimado de alguna manera. Considerando eso último, el costo de estas baterías siempre deberá ser inferior al de las mismas baterías nuevas o al de baterías nuevas que puedan otorgar las mismas prestaciones que la batería de segunda vida. Por lo tanto, el costo de una batería de segunda vida dependerá del costo de una batería nueva, y no solo de factores como el SOH y los costos de reacondicionamiento de la misma [103]. A la hora de evaluar el costo de reacondicionamiento de una batería usada, existen diferentes niveles mediante los que puede ser llevado a cabo dicho proceso. Por un lado, se puede trabajar a nivel de la batería completa sin incurrir en su posterior desmantelamiento, mientras que se deberán llevar a cabo pasos adicionales si se desean desmantelar los módulos de la batería o desensamblar los módulos para obtener sus celdas individuales [103]. Por lo tanto, según el proceso empleado se tendrán diferentes costos, siendo aquellos procesos que se acerquen más a la obtención de las celdas individuales los más caros.

Si bien existen artículos científicos y análisis económicos que hablan sobre posibles precios de venta de baterías de segunda vida [103], los mismos no resultan aplicables en Uruguay dadas las diferentes condiciones comerciales que existen en el país en comparación con las consideradas en dichos artículos. Un ejemplo de ello es el hecho de que las baterías nuevas no se producen en el país y deben ser importadas aplicando los respectivos aranceles, gastos administrativos y otros impuestos. Por este motivo, en vez de fijar un valor a estar baterías se decidió determinar cuál debería ser el precio del arreglo de baterías de segunda

vida para que luego de 15 o 20 años se alcance un VAN nulo. Llevando a cabo una metodología idéntica a la realizada para el caso de baterías nuevas, se estimó un valor final de 6530 USD y 13920 USD respectivamente. Entonces, teniendo en cuenta que se requiere una capacidad de almacenamiento nominal de 38.4 kWh, esto implicaría un precio de 170 USD/kWh y 362 USD/kWh. Estos valores determinados se pueden contrastar con un precio de 527 USD/kWh para las baterías nuevas, lo cual evidencia una considerable reducción de precios. De esta manera, se debe destacar que los precios determinados son aquellos que permiten obtener un VAN nulo, lo cual no implica que la inversión sea económicamente atractiva, siendo necesario alcanzar un VAN más elevado para justificar los riesgos financieros de implementar estos sistemas frente a la seguridad y continuidad del servicio que ofrece la red eléctrica. Sin embargo, se debe aclarar que no se consideró el impacto de la vida útil ni del sobredimensionamiento necesario para cubrir el envejecimiento adicional que potencialmente tendrá un sistema operado con baterías de segunda vida. Esto último podría implicar la necesidad de emplear una mayor capacidad de almacenamiento, lo cual obligaría a reducir aún más los costos de las baterías de segunda vida para alcanzar un VAN nulo.

## 4.6. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos, se observó que la instalación del sistema descrito no representa actualmente una alternativa económicamente atractiva, considerando los productos ofrecidos por UTE. Sin embargo, esto no descarta la posibilidad de que el proyecto sea rentable en el futuro. De esta manera, la fuerte reducción de costos necesaria para viabilizar estos proyectos podría lograrse mediante la implementación de baterías de segunda vida. Por lo tanto, se concluye que el desarrollo de modelos de predicción del SOH desempeñará un papel crítico en la realización de estos proyectos, ya que estos son fundamentales para el surgimiento de un mercado futuro de baterías de segunda vida. Asimismo, la mejora de los modelos de predicción del SOH permitirá estimar de forma más precisa la degradación de estos sistemas, lo cual puede tener un impacto positivo en la rentabilidad de estas inversiones, siempre y cuando esta certeza conduzca a un diseño con un menor sobredimensionamiento de la capacidad de almacenamiento.

Considerando las características del sistema diseñado, se concluye que otro factor que podría contribuir a reducir la inversión necesaria es la implementación de hábitos de consumo que favorezcan el uso de energía directa y reduzcan el consumo energético durante la noche, lo cual permitiría reducir el tamaño del arreglo de baterías necesario. Además, otro aspecto que debe ser tenido en cuenta al evaluar la viabilidad económica futura de estos proyectos es la carga arancelaria e impositiva de los equipos, la cual no es despreciable y puede ser fácilmente reducida.

Por otra parte, un cuestionamiento que podría plantearse sobre la implementación de este tipo de sistemas es si estos son verdaderamente atractivos en el contexto uruguayo independientemente de su costo. Esto se debe a que la matriz energética del país ya cuenta con una contribución mayoritaria de energías renovables [104] en su matriz energética, por lo que la instalación de estos sistemas no implicaría necesariamente una reducción de las emisiones de dióxido de carbono. Además, la alta conectividad de la red eléctrica uruguaya (99.8% [105]) reduce las posibilidades de encontrar un sitio lo suficientemente alejado de la red como para justificar su uso. Adicionalmente, dado que gran parte de la energía generada por los paneles solares es desperdiciada y no se almacena, se podría argumentar que se les

podría dar un mejor uso incorporándolos a la red eléctrica.

Finalmente, una idea que surge del análisis es la posibilidad de implementar un arreglo de baterías al cual se le pueda añadir una mayor capacidad de almacenamiento a medida que envejece el resto del arreglo, sin eliminar las baterías envejecidas. De esta manera, se aprovecharía al máximo cada batería, ya que se podrían alcanzar niveles más bajos del SOH. Esta idea surge del hecho de que estos sistemas suelen implementarse con un arreglo conformado por baterías idénticas y que se encuentra diseñado con un sobredimensionado que le permita operar durante años. En ese sentido, dichos arreglos llegan al final de su vida útil cuando ya no pueden satisfacer la demanda energética, lo cual ocurre cuando se pierde una capacidad igual a la del sobredimensionamiento. De esta manera, para evaluar la incorporación de baterías a un arreglo envejecido, surge la necesidad de estudiar la viabilidad operativa de un conjunto cuyas baterías presenten diversos niveles de SOH. Esto se debe a que, incluso si se implementan baterías de segunda vida, es poco probable que el SOH de estas coincida exactamente con el SOH del arreglo existente. En ese sentido, un problema que puede surgir al intentar implementar un sistema con estas características son las disparidades en el SOC, las cuales pueden ocasionar problemas de sobrecarga o sobredescarga si dicho SOC no es ecualizado. Entonces, surge la posibilidad de implementar un BMS que gestione individualmente la carga y descarga de cada batería del arreglo, las cuales ya cuentan con un BMS interno que gestiona sus celdas. Sin embargo, dado que la conexión o desconexión de una batería o la regulación individual de la corriente que la atraviesa modificará el perfil de carga y descarga de las otras, este problema no tiene una solución trivial. Por lo tanto, resultará fundamental determinar hasta qué nivel de SOH se podría utilizar una batería en uno de estos sistemas. Asimismo, se deberán desarrollar algoritmos de carga y descarga para las baterías, cuyo impacto sobre el SOH deberá ser evaluado. De esta forma, para llevar a cabo este desarrollo, se concluye que será necesario conocer en mayor detalle la dinámica que rige el envejecimiento de las baterías.



# Conclusiones generales y trabajos a futuro

Como conclusiones finales de este trabajo, es posible afirmar que, a pesar de la imposibilidad de cumplir con el objetivo de describir cuantitativamente los modos de degradación presentes durante el envejecimiento de las baterías estudiadas, se han establecido las bases metodológicas que permitirán alcanzar el mismo. De esta forma, se espera poder obtener una comprensión más detallada de los mecanismos de degradación inherentes a las baterías de litio-ion. Por otra parte, aunque no se logró elaborar un modelo de predicción del SOH, se ha establecido una metodología de trabajo centrada en el estudio de las ecuaciones de estado que describen el comportamiento y el envejecimiento de las baterías. De esta manera, se espera que dicha metodología facilite el desarrollo futuro de estos modelos, los cuales desempeñarán un papel crucial que impulsará la eficiencia y rentabilidad de los sistemas de almacenamiento de energía. En relación con este aspecto, se puede concluir que estos modelos desempeñarán un papel fundamental para la creación de un mercado de baterías de segunda vida. De este modo, dicho mercado no solo contribuirá a la reducción de los costos de los sistemas de almacenamiento de energía, sino que también fomentará el avance hacia una economía más circular, sostenible y con una menor intensidad de consumo de materias primas. Finalmente, en lo que respecta a las investigaciones futuras, esta tesis ha identificado áreas cruciales que requerirán un avance sustancial para mejorar la comprensión, el desarrollo y la utilización de las baterías de litio-ion. Dichas áreas serán abordadas a través de las siguientes iniciativas:

- Continuar el análisis de los modos de degradación bajo diversas condiciones de temperatura y velocidades de carga o descarga. En este contexto, resultará fundamental emplear condiciones de velocidad lo suficientemente bajas que posibiliten despreciar los efectos cinéticos, permitiendo así evaluar exclusivamente los aspectos termodinámicos de las curvas IC. Entonces, la combinación de este enfoque con la obtención de curvas IC de media celda y la realización de análisis post mortem proporcionará una comprensión más profunda de los mecanismos asociados con el envejecimiento de cada electrodo y de la batería en su conjunto.
- Investigar detalladamente las ecuaciones de estado que rigen el funcionamiento y envejecimiento del sistema. De esta forma, se empleará el análisis dimensional para identificar variables adimensionales que lo describan, lo cual permitirá optimizar el proceso de adquisición de datos y facilitará el proceso de modelado del SOH.
- Avanzar con el desarrollo de un BMS capaz de gestionar baterías con diferentes SOH. Esto implicará el diseño de algoritmos y estrategias de control, lo cual se encontrará vinculado con el perfeccionamiento de modelos de predicción del SOH.
- Evaluar la viabilidad económica de sistemas fotovoltaicos con almacenamiento de energía en países con infraestructuras menos desarrolladas. En este contexto, se realizará un análisis del impacto que estos sistemas pueden tener en el desarrollo de comunidades sin acceso a la red eléctrica o sin acceso a servicios eléctricos de calidad.



# Referencias bibliográficas

- [1] IEA. *Global EV Outlook 2022*. Consultado: 29/3/2023. Paris: IEA, 2022. URL: <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2022>.
- [2] BCG. *The Case for a Circular Economy in Electric Vehicle Batteries*. Consultado: 29/3/2023. Boston Consulting Group, 2020. URL: <https://www.bcg.com/publications/2020/case-for-circular-economy-in-electric-vehicle-batteries>.
- [3] Maisel Franziska et al. «A forecast on future raw material demand and recycling potential of lithium-ion batteries in electric vehicles». En: *Resources, Conservation and Recycling* 192 (2023), pág. 106920. DOI: 10.1016/j.resconrec.2023.106920.
- [4] Markets R.A. *Global and China Li-ion Power Battery Industry Report, 2019–2025*. Consultado: 29/3/2023. Research y Markets, 2020. URL: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5021667/globaland-china-li-ion-power-battery-industry>.
- [5] Opitz A. et al. «Can Li-Ion batteries be the panacea for automotive applications?» En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 68 (2017), págs. 685-692. DOI: 10.1016/j.rser.2016.10.019.
- [6] Zhao Yanyan et al. «A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling». En: *Sustainable Chemistry* 2.1 (2021), págs. 167-205. DOI: 10.3390/suschem2010011.
- [7] Sui Xin et al. «The degradation behavior of LiFePO<sub>4</sub>/C batteries during long-term calendar aging». En: *Energies* 14.6 (2021). DOI: 10.3390/en14061732.
- [8] Saxena Samveg et al. «Quantifying EV battery end-of-life through analysis of travel needs with vehicle powertrain models». En: *Journal of Power Sources* 282 (2015), págs. 265-276. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.072.
- [9] Marinho Jr Rubens. «Noether's theorem in classical mechanics revisited». En: *European Journal of Physics* 28 (sep. de 2006). DOI: 10.1088/0143-0807/28/1/004.
- [10] Michalos Alex C. *The Character of Physical Law. Richard Feynman*. 1967.
- [11] Mehling Harald. *What is energy, and why is it conserved? A review, analysis, and suggested explanation and definition*. 2017.
- [12] Miguel Robert Resnick; David Halliday; Kenneth S. Krane; Efren Alatorre. *Física*. 4.<sup>a</sup> ed. Editorial Patria, 2010.
- [13] Krane Robert Resnick; David Halliday; Kenneth S. *Physics* 2. 5.<sup>a</sup> ed. Wiley, 2002.
- [14] Zinola Fernando. *Electroquímica fundamental y aplicaciones*. 2.<sup>a</sup> ed. Montevideo: DIRAC, 2008.
- [15] Allen J. Bard T. Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. New York: JOHN WILEY & SONS, INC., 2001.

- [16] Bockris J. O. Reddy A. *Modern Electrochemistry*. 2.<sup>a</sup> ed. Vol. 1. New York: Springer New York, NY, 1998.
- [17] Kreysa G., Ota K. y Savinell R.F. *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. Encyclopedia of Applied Electrochemistry. Springer New York, 2014.
- [18] Reddy Thomas. *Linden's Handbook of Batteries*. 4.<sup>a</sup> ed. McGraw-Hill Professional, 2010.
- [19] Ma Anton. *Examples of 4 different shapes of Li-ion batteries*. Consultado: 10/10/2022. URL: <https://www.hotdiskinstruments.com/applications/anisotropy-thermal-conductivity-tests-of-batteries>.
- [20] Maiser Eric. «Battery packaging-Technology review». En: *AIP Conference Proceedings*. Vol. 1597. 1. American Institute of Physics. 2014, págs. 204-218.
- [21] Bisschop Roeland et al. *Fire Safety of Lithium-Ion Batteries in Road Vehicles*. Mayo de 2019. DOI: 10.13140/RG.2.2.18738.15049.
- [22] Print Electronics EPEC - Build to. *Prismatic and Pouch Battery Packs*. Consultado: 17/4/2023. URL: <https://www.epectec.com/batteries/prismatic-pouch-packs.html>.
- [23] Kim Hong-Keun, Choi Jin Hyeok y Lee Kyu-Jin. «A Numerical Study of the Effects of Cell Formats on the Cycle Life of Lithium Ion Batteries». En: *Journal of The Electrochemical Society* 166.10 (2019), A1769-A1778. DOI: 10.1149/2.0261910jes.
- [24] Luo Xing et al. «Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation». En: *Applied Energy* 137 (2015), págs. 511-536. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.09.081.
- [25] Yang Sijia et al. «Review on state-of-health of lithium-ion batteries: Characterizations, estimations and applications». En: *Journal of Cleaner Production* 314 (2021). DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.128015.
- [26] Lipu M. S.Hossain et al. «A review of state of health and remaining useful life estimation methods for lithium-ion battery in electric vehicles: Challenges and recommendations». En: *Journal of Cleaner Production* 205 (2018), págs. 115-133. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.09.065.
- [27] Tian Huixin et al. «A review of the state of health for lithium-ion batteries: Research status and suggestions». En: *Journal of Cleaner Production* 261 (2020). DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120813.
- [28] S. Srinivasan T. Bommaraju. *Fuel Cells: from fundamentals to applications*. Boston: Springer, 2006.
- [29] Group IMARC. *Primary Battery Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2023-2028*. Consultado: 29/4/2023. URL: <https://www.imarcgroup.com/primary-battery-market>.
- [30] Crompton T. R. *Battery Reference Book*. Oxford: Newnes, 2000.
- [31] Kebede Abraham Alem et al. «A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 159 (2022), pág. 112213. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112213.
- [32] Group IMARC. *Secondary Battery Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2022-2027*. Consultado: 29/4/2023. URL: <https://www.imarcgroup.com/secondary-battery-market>.
- [33] Jiang Taoli y Chen Wei. «Nickel hydrogen gas batteries: From aerospace to grid-scale energy storage applications». En: *Current Opinion in Electrochemistry* 30 (2021), pág. 100859. DOI: 10.1016/j.coelec.2021.100859.

- [34] Wakihara Masataka. «Recent developments in lithium ion batteries». En: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 33.4 (2001), págs. 109-134. DOI: 10.1016/S0927-796X(01)00030-4.
- [35] Nzereogu P. U. et al. «Anode materials for lithium-ion batteries: A review». En: *Applied Surface Science Advances* 9 (2022), pág. 100233. DOI: 10.1016/j.apsadv.2022.100233.
- [36] An Seong Jin et al. «The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling». En: *Carbon* 105 (2016), págs. 52-76. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.04.008.
- [37] Zubi Ghassan et al. «The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 89 (2018), págs. 292-308. DOI: 10.1016/j.rser.2018.03.002.
- [38] Dubarry Matthieu et al. «Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part I: Initial characterizations». En: *Journal of Power Sources* 196.23 (2011), págs. 10328-10335. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.077.
- [39] Levi M.D., Levi E.A. y Aurbach D. «The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 2. Potentiostatic intermittent titration and in situ XRD studies of the solid-state ionic diffusion». En: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 421.1-2 (1997), págs. 89-97.
- [40] Allart David, Montaru Maxime y Gualous Hamid. «Model of Lithium Intercalation into Graphite by Potentiometric Analysis with Equilibrium and Entropy Change Curves of Graphite Electrode». En: *Journal of The Electrochemical Society* 165.2 (2018), A380-A387. DOI: 10.1149/2.1251802jes.
- [41] Armand Michel et al. «Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments». En: *Journal of Power Sources* 479 (2020). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228708.
- [42] He Wei et al. «Challenges and Recent Advances in High Capacity Li-Rich Cathode Materials for High Energy Density Lithium-Ion Batteries». En: *Advanced Materials* 33.50 (2021), págs. 1-35. DOI: 10.1002/adma.202005937.
- [43] Miao Youping et al. «An overview of global power lithium-ion batteries and associated critical metal recycling». En: *Journal of Hazardous Materials* 425.November 2021 (2022), pág. 127900. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127900.
- [44] Feng Shuai et al. «A review on theoretical models for lithium–sulfur battery cathodes». En: *InfoMat* 4.3 (2022), págs. 1-25. DOI: 10.1002/inf2.12304.
- [45] Daniel Claus et al. «Cathode materials review». En: *AIP Conference Proceedings* 1597.February 2015 (2014), págs. 26-43. DOI: 10.1063/1.4878478.
- [46] Banerjee Joyita y Dutta Kingshuk. «Materials for Electrodes of Li-Ion Batteries: Issues Related to Stress Development». En: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 42.3 (2017), págs. 218-238. DOI: 10.1080/10408436.2016.1173011.
- [47] Li Tianyu et al. «Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries». En: 3.1 (2020), págs. 43-80. DOI: 10.1007/s41918-019-00053-3.
- [48] Dolotko O. et al. «Understanding structural changes in NMC Li-ion cells by in situ neutron diffraction». En: *Journal of Power Sources* 255 (2014), págs. 197-203. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.010.

- [49] Cavers Heather et al. «Perspectives on Improving the Safety and Sustainability of High Voltage Lithium-Ion Batteries Through the Electrolyte and Separator Region». En: *Advanced Energy Materials* 12.23 (2022). DOI: 10.1002/aenm.202200147.
- [50] Tang Xiao et al. «Recent development of ionic liquid-based electrolytes in lithium-ion batteries». En: *Journal of Power Sources* 542 (2022), pág. 231792. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231792.
- [51] Luiso Salvatore y Fedkiw Peter. «Lithium-ion battery separators: Recent developments and state of art». En: *Current Opinion in Electrochemistry* 20 (2020), págs. 99-107. DOI: 10.1016/j.coelec.2020.05.011.
- [52] Song Youzhi et al. «From separator to membrane: Separators can function more in lithium ion batteries». En: *Electrochemistry Communications* 124 (2021), pág. 106948. DOI: 10.1016/j.elecom.2021.106948.
- [53] Edge Jacqueline S. et al. «Lithium ion battery degradation: what you need to know». En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 23.14 (2021), págs. 8200-8221. DOI: 10.1039/d1cp00359c.
- [54] Han Xuebing et al. «A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle». En: *eTransportation* 1 (2019), pág. 100005. DOI: 10.1016/j.etrans.2019.100005.
- [55] Pastor-Fernández Carlos et al. «Critical review of non-invasive diagnosis techniques for quantification of degradation modes in lithium-ion batteries». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 109 (2019), págs. 138-159. DOI: 10.1016/j.rser.2019.03.060.
- [56] Pastor-Fernández Carlos et al. «A Comparison between Electrochemical Impedance Spectroscopy and Incremental Capacity-Differential Voltage as Li-ion Diagnostic Techniques to Identify and Quantify the Effects of Degradation Modes within Battery Management Systems». En: *Journal of Power Sources* 360 (2017), págs. 301-318. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.042.
- [57] Shahjalal Mohammad et al. «A review on second-life of Li-ion batteries: prospects, challenges, and issues». En: *Energy* 241 (2022), pág. 122881. DOI: 10.1016/j.energy.2021.122881.
- [58] Illa Font Carlos Henrique et al. «Second Life of Lithium-Ion Batteries of Electric Vehicles: A Short Review and Perspectives». En: *Energies* 16.2 (2023). DOI: 10.3390/en16020953.
- [59] U.S. Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries 2022*. 202. U.S. Geological Survey, 2022. URL: <https://doi.org/10.3133/mcs2022>.
- [60] Warner John. «Second Life and Recycling of Lithium-Ion Batteries». En: *The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design* (2015), págs. 169-176. DOI: 10.1016/b978-0-12-801456-1.00014-2.
- [61] Börner Martin F. et al. «Challenges of second-life concepts for retired electric vehicle batteries». En: *Cell Reports Physical Science* 3.10 (2022), págs. 1-19. DOI: 10.1016/j.xcrp.2022.101095.
- [62] Barai Anup et al. «A comparison of methodologies for the non-invasive characterization of commercial Li-ion cells». En: *Progress in Energy and Combustion Science* 72 (2019), págs. 1-31. DOI: 10.1016/j.pecs.2019.01.001.
- [63] Huggins Robert. *Energy Storage*. 2.<sup>a</sup> ed. Switzerland: Springer Cham, 2016.
- [64] Agubra Victor y Fergus Jeffrey. «Lithium ion battery anode aging mechanisms». En: *Materials* 6.4 (2013), págs. 1310-1325. DOI: 10.3390/ma6041310.

- [65] Pender Joshua P. et al. «Electrode Degradation in Lithium-Ion Batteries». En: *ACS Nano* 14.2 (2020), págs. 1243-1295. DOI: 10.1021/acsnano.9b04365.
- [66] Vetter J. et al. «Ageing mechanisms in lithium-ion batteries». En: *Journal of Power Sources* 147.1-2 (2005), págs. 269-281. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [67] Jiang Ming et al. «A Review of Degradation Mechanisms and Recent Achievements for Ni-Rich Cathode-Based Li-Ion Batteries». En: *Advanced Energy Materials* 11.48 (2021). DOI: 10.1002/aenm.202103005.
- [68] Garcia Juan C. et al. «Surface Structure, Morphology, and Stability of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  Cathode Material». En: *Journal of Physical Chemistry C* 121.15 (2017), págs. 8290-8299. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00896.
- [69] Cui Suihan et al. «Optimized Temperature Effect of Li-Ion Diffusion with Layer Distance in  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$  Cathode Materials for High Performance Li-Ion Battery». En: *Advanced Energy Materials* 6.4 (2016), págs. 1-9. DOI: 10.1002/aenm.201501309.
- [70] Liang Chaoping et al. «Unraveling the Origin of Instability in Ni-Rich  $\text{LiNi}_{1-2x}\text{Co}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$  (NCM) Cathode Materials». En: *Journal of Physical Chemistry C* 120.12 (2016), págs. 6383-6393. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00369.
- [71] Noh Hyung Joo et al. «Comparison of the structural and electrochemical properties of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  ( $x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  and  $0.85$ ) cathode material for lithium-ion batteries». En: *Journal of Power Sources* 233 (2013), págs. 121-130. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.063.
- [72] Ryu Hoon Hee et al. «Capacity fading of ni-rich  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$  ( $0.6 \leq x \leq 0.95$ ) Cathodes for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries: Bulk or Surface Degradation?» En: *Chemistry of Materials* 30.3 (2018), págs. 1155-1163. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b05269.
- [73] Jung Roland et al. «Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries ». En: *Journal of The Electrochemical Society* 164.7 (2017), A1361-A1377. DOI: 10.1149/2.0021707jes.
- [74] Zhang Sheng S. «Understanding of performance degradation of  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$  cathode material operating at high potentials». En: *Journal of Energy Chemistry* 41 (2020), págs. 135-141. DOI: 10.1016/j.jechem.2019.05.013.
- [75] Teichert Philipp et al. «Degradation and aging routes of ni-rich cathode based li-ion batteries». En: *Batteries* 6.1 (2020). DOI: 10.3390/batteries6010008.
- [76] Dubarry Matthieu et al. «Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part II. Degradation mechanism under 2 C cycle aging». En: *Journal of Power Sources* 196.23 (2011), págs. 10336-10343. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.078.
- [77] Lee Suhak et al. «Electrode State of Health Estimation for Lithium Ion Batteries Considering Half-cell Potential Change Due to Aging». En: *Journal of The Electrochemical Society* 167.9 (2020), pág. 090531. DOI: 10.1149/1945-7111/ab8c83.
- [78] Dubarry Matthieu y Anseán David. «Best practices for incremental capacity analysis». En: *Frontiers in Energy Research* 10 (2022), págs. 1-18. DOI: 10.3389/fenrg.2022.1023555.
- [79] Dubarry Matthieu, Truchot Cyril y Liaw Bor Yann. «Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model». En: *Journal of Power Sources* 219 (2012), págs. 204-216. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.016.

- [80] Maxwell Dylan C. et al. «C 13 NMR study of the electronic structure of lithiated graphite». En: *Physical Review Materials* 7.6 (2023), pág. 65402. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.7.065402.
- [81] Didier Christophe et al. «Phase Evolution and Intermittent Disorder in Electrochemically Lithiated Graphite Determined Using in Operando Neutron Diffraction». En: *Chemistry of Materials* 32.6 (2020), págs. 2518-2531. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b05145.
- [82] Schweidler Simon et al. «Volume Changes of Graphite Anodes Revisited: A Combined Operando X-ray Diffraction and in Situ Pressure Analysis Study». En: *Journal of Physical Chemistry C* 122.16 (2018), págs. 8829-8835. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01873.
- [83] Heß Michael y Novák Petr. «Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries». En: *Electrochimica Acta* 106 (2013), págs. 149-158. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.05.056.
- [84] Xie Wenlong et al. «Degradation identification of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>/graphite lithium-ion batteries under fast charging conditions». En: *Electrochimica Acta* 392 (2021), pág. 138979. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.138979.
- [85] Senyshyn A. et al. «Lithium Intercalation into Graphitic Carbons Revisited: Experimental Evidence for Twisted Bilayer Behavior». En: *Journal of The Electrochemical Society* 160.5 (2013), A3198-A3205. DOI: 10.1149/2.031305jes.
- [86] Torai Soichiro et al. «State-of-health estimation of LiFePO<sub>4</sub>/graphite batteries based on a model using differential capacity». En: *Journal of Power Sources* 306 (2016), págs. 62-69. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.070.
- [87] Weng Caihao et al. «On-board state of health monitoring of lithium-ion batteries using incremental capacity analysis with support vector regression». En: *Journal of Power Sources* 235 (2013), págs. 36-44. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.02.012.
- [88] Stroe Daniel Ioan y Schaltz Erik. «Lithium-Ion Battery State-of-Health Estimation Using the Incremental Capacity Analysis Technique». En: *IEEE Transactions on Industry Applications* 56.1 (2020), págs. 678-685. DOI: 10.1109/TIA.2019.2955396.
- [89] Weng Caihao et al. «State-of-health monitoring of lithium-ion battery modules and packs via incremental capacity peak tracking». En: *Applied Energy* 180 (2016), págs. 360-368. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.07.126.
- [90] Zhang Yajun et al. «State-of-health estimation for lithium-ion batteries by combining model-based incremental capacity analysis with support vector regression». En: *Energy* 239 (2022), pág. 121986. DOI: 10.1016/j.energy.2021.121986.
- [91] Breiman Leo. «Statistical modeling: The two cultures». En: *Statistical Science* 16.3 (2011), págs. 199-215.
- [92] Singh Preetpal et al. «Semi-empirical capacity fading model for SoH estimation of Li-ion batteries». En: *Applied Sciences (Switzerland)* 9.15 (2019). DOI: 10.3390/app9153012.
- [93] Santiago Juan G. *A first course in dimensional analysis : simplifying complex phenomena using physical insight*. Cambridge: The MIT Press, 2019.
- [94] H. A. y H. A. «Scale-Up of Electrochemical Reactors». En: *Electrolysis* (2012). DOI: 10.5772/48728.
- [95] Hariharan Krishnan S., Tagade Piyush y Ramachandran Sanoop. *Mathematical Modeling of Lithium Batteries: From Electrochemical Models to State Estimator Algorithms*. 1.<sup>a</sup> ed. Green Energy and Technology. Switzerland: Springer Cham, 2018.

- [96] The World Bank Solar resource data: Solargis. *Global Horizontal Irradiation*. Consultado: 22/5/2022. 2017. URL: <https://solargis.com/es/maps-and-gis-data/download/uruguay>.
- [97] Liang Jialin et al. «Numerical analysis of capacity fading for a LiFePO<sub>4</sub> battery under different current rates and ambient temperatures». En: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 165 (2021), pág. 120615. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120615.
- [98] Molaeimanesh G. R., Mousavi-Khoshdeld S. M. y Nemati A. B. «Experimental analysis of commercial LiFePO<sub>4</sub> battery life span used in electric vehicle under extremely cold and hot thermal conditions». En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 143.4 (2021), págs. 3137-3146. DOI: 10.1007/s10973-020-09272-z.
- [99] UTE. *Cómo acceder a la electrificación rural*. Consultado: 19/2/2023. URL: <https://www.ute.com.uy/institucional/ute-y-la-sociedad/electrificacion-rural/como-acceder-la-electrificacion-rural>.
- [100] UTE. *Precios de tarifas*. Consultado: 19/2/2023. URL: <https://www.ute.com.uy/clientes/mi-factura/precios-actuales>.
- [101] UTE. *Sistemas fotovoltaicos aislados - plan Uruguay 100 % eléctrico*. Consultado: 19/2/2023. URL: <https://www.hotdiskinstruments.com/applications/anisotropy-thermal-conductivity-tests-of-batteries>.
- [102] Economía y Finanzas de la República Oriental del Uruguay Ministerio de. *Base arancelaria enero 2023*. Consultado: 19/2/2023. URL: <https://www.gub.uy/ministerio-economia-finanzas/nomenclatura-aranceles-uruguay-0>.
- [103] Haram Mohammed Hussein Saleh Mohammed et al. «Feasibility of utilising second life EV batteries: Applications, lifespan, economics, environmental impact, assessment, and challenges». En: *Alexandria Engineering Journal* 60.5 (2021), págs. 4517-4536. DOI: 10.1016/j.aej.2021.03.021.
- [104] Ministerio de Industria Energía y Minería de la República Oriental del Uruguay. *Balance energético nacional 2021*. Consultado: 19/2/2023. URL: <https://ben.miem.gub.uy/>.
- [105] UTE. *Cómo acceder a la electrificación rural*. Consultado: 19/2/2023. URL: <https://www.ute.com.uy/institucional/ute-y-la-sociedad/electrificacion-rural>.



# Anexo

## A. Fichas técnicas de los equipos de medición empleados

### Charge and Discharge Modes (Potentiostat Control):

Set Voltage:	-4.000V to +6.000V
Compliance Voltage:	-4.000V to +6.000V
Maximum Current:	±5.000A
Full-Scale Current Ranges:	5A, 500mA, 50mA, 5mA, 500µA, 50µA 10A (2 ch. gang), 20A (4 ch. gang)
Current Range Selection:	Automatic or manual (manual only for 10A or 20A gang mode)
Modes of Operation:	Constant Current, Voltage or Power (charge and discharge), CC-CV
Control Accuracy (@ 25 °C):	
Voltage:	±0.1% of Positive Full Scale
Current:	±0.2% Full Scale of Range
Measurement Accuracy (@ 25 °C):	
Voltage:	±0.05% of Positive Full Scale
Current:	±0.2% Full Scale of Range
Cell Connections:	4 ~ 6-wire (I+, I-, V-, V+, Aux+, Aux-)
Data Acquisition Rate:	Maximum 100Sa/s per channel (with 1 8-channel unit per computer)
Options:	Internal Resistance (HFR Type, 1 kHz and 1 Hz)
Overload Tolerance:	
Voltage:	110% of rating
Current:	110% of rating
Host Interface:	USB, full-speed, HID-compliant
Channels:	8, independent, not electrically isolated from each other or USB interface

### User Controls and Connections:

Front Panel:	Cell On indicators, Cell cable connectors (I+, I-, V+, V-, Aux+, Aux-), Power On indicator, Power switch, E-stop button
Rear Panel:	AC power in, USB port

### Physical and Environment:

Operating Temperature:	5 ~ 35 °C
Power Source:	100 ~ 240VAC, 50/60 Hz, 10A
Dimensions and Weight:	434mm W x 225mm H x 540mm D; 20kg (17" W x 8.8" H x 21.3" D; 42 lb.)

*Figura A.1: Ficha técnica del ciclador.*

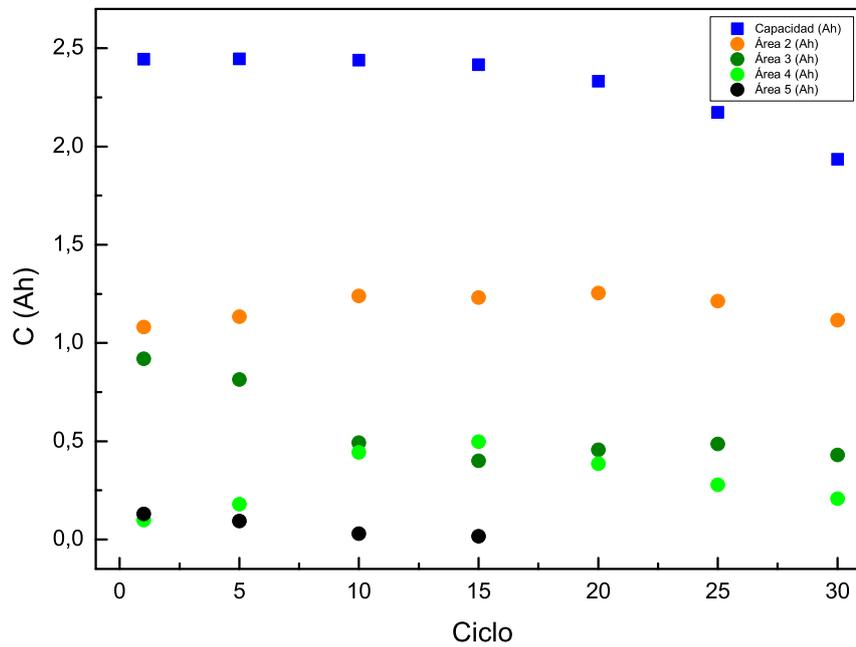
## **Model TEC1 Chamber Specifications**

<b>Temperature Range</b>	+10°C to +60°C				
<b>Control Tolerance</b>	Better than ±0.1°C (Measured at the control sensor after stabilization)				
<b>Uniformity</b>	±1.0°C (Variations throughout the chamber after stabilization, at least 2-inches from any inside surface)				
<b>System Accuracy</b>	±2.0°C (Indication on temperature controller compared to measurement in the center of the chamber, in the range of +15°C to +55°C, after 30 minute stabilization at set point)				
<b>Cool Down Time</b>					
<b>Start Temp to →</b>	<b>+55°C</b>	<b>+37°C</b>	<b>+23°C</b>	<b>+15°C</b>	<b>+10°C</b>
+55°C	-----	7 min	16 min	26 min	Ultimate
+23°C	-----	-----	-----	7 min	Ultimate
<b>Heat Up Time</b>					
<b>Start Temp to →</b>	<b>+23°C</b>	<b>+37°C</b>	<b>+55°C</b>	<b>+60°C</b>	
+23°C	-----	3.5 min	10 min	Ultimate	
+15°C	2.0 min	5 min	11 min	Ultimate	
* <b>Note:</b> Heat and cool transition times are measured in an empty chamber after a 30 minute soak at the start temperature, as indicated on the temperature controller. Transition times do not include the effect of proportional band when approaching the temperature set point.					
<b>Live Load Rating</b>	<b>+37°C</b>	<b>+23°C</b>	<b>+15°C</b>	<b>+10°C</b>	
	90 Watts	50 Watts	35 Watts	20 Watts	
<b>Power Requirements</b>					
<b>Input Voltage</b>	88 to 132VAC / 176 to 264VAC, 50/60 Hz (internal switch for voltage range) <b>NOTE:</b> Model TEC1-001 is rated for 115 V nominal input only.				
<b>Current Draw</b>	6A at 115 VAC, 3.5A at 230 VAC				
<b>Workspace Dimensions</b>	16" W x 8" H x 13" D (0.96 cubic feet)				
<b>Outside Dimensions</b>	24.7" W x 12" H x 20.4" D (nominal)				
<b>Min. Installed Clearance</b>	4" from the rear				
<b>Cable Notch</b>	1" x 3" Cable Notch on left and right side (two total).				
<b>Weight</b>	52 pounds				
<b>Sound Level</b>	Less than 50 dBA (A-weighted, measured 36" from the front surface in a free-standing environment)				

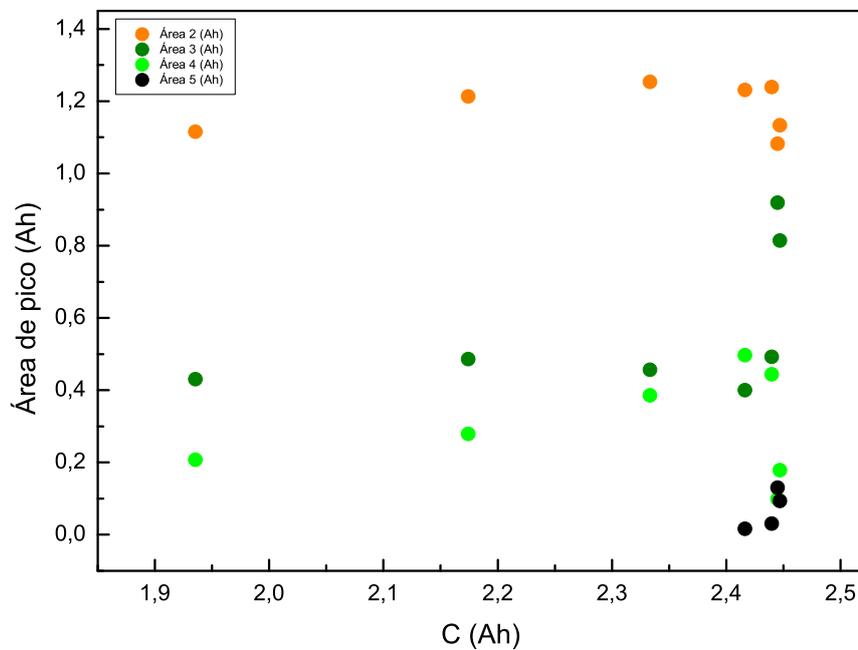
**NOTE:** Performance is typical and based on operation at 23°C (73°F) ambient and nominal input voltage. This product is designed for use in a normal conditioned laboratory. Operation at higher ambient temperatures will result in decreased cooling performance. Operation above 27°C (80°F) will have a significant impact on low-temperature operation.

*Figura A.2: Ficha técnica de la cámara de temperatura.*

## B. Parámetros de picos pertenecientes a las curvas IC

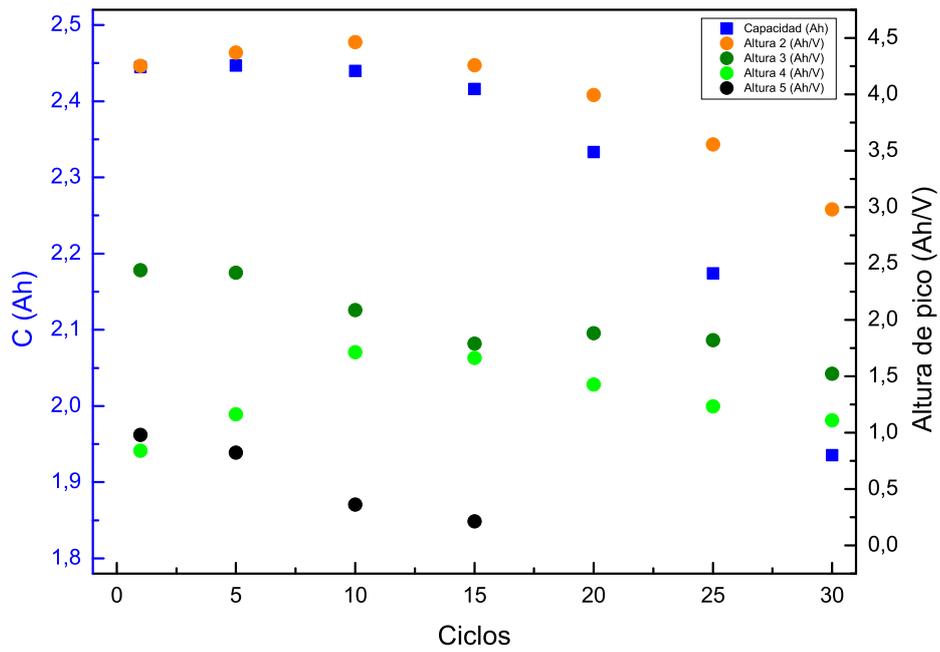


(a) Área de pico y Capacidad vs. Ciclo.

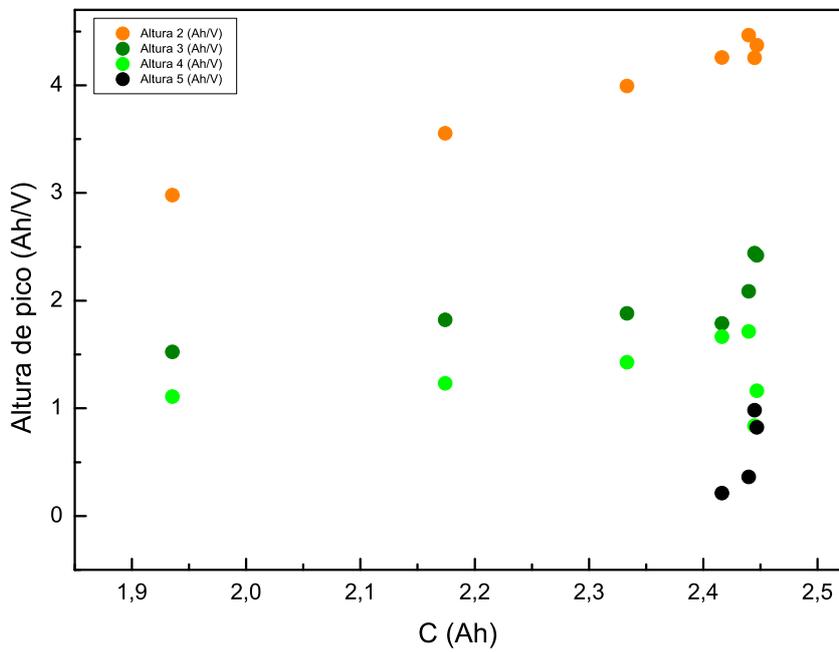


(b) Capacidad vs. Área de pico.

Figura B.1: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $0.5\text{ C}$  en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.

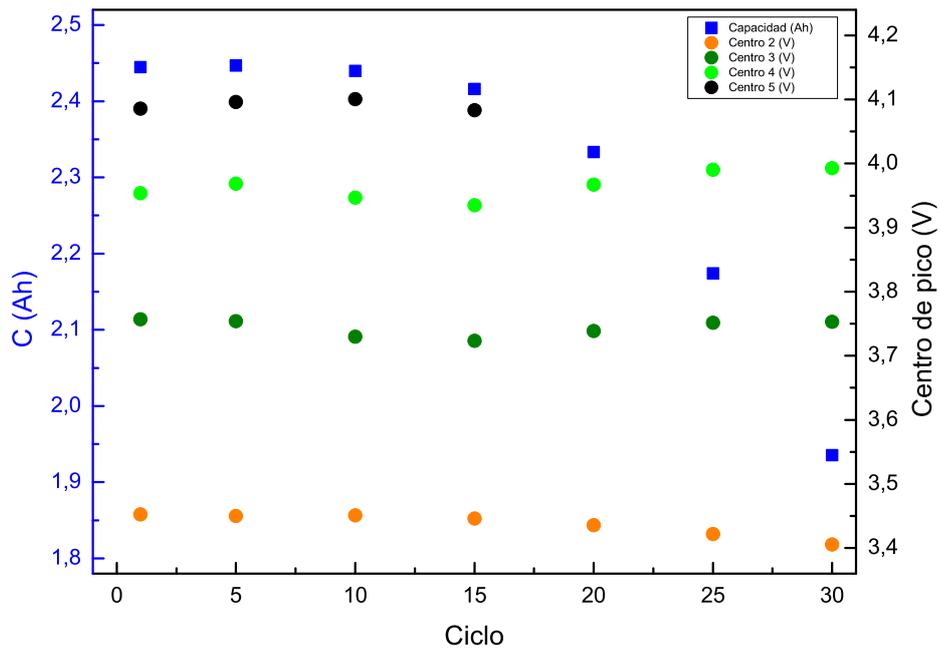


(c) *Altura de pico y Capacidad vs. Ciclo.*

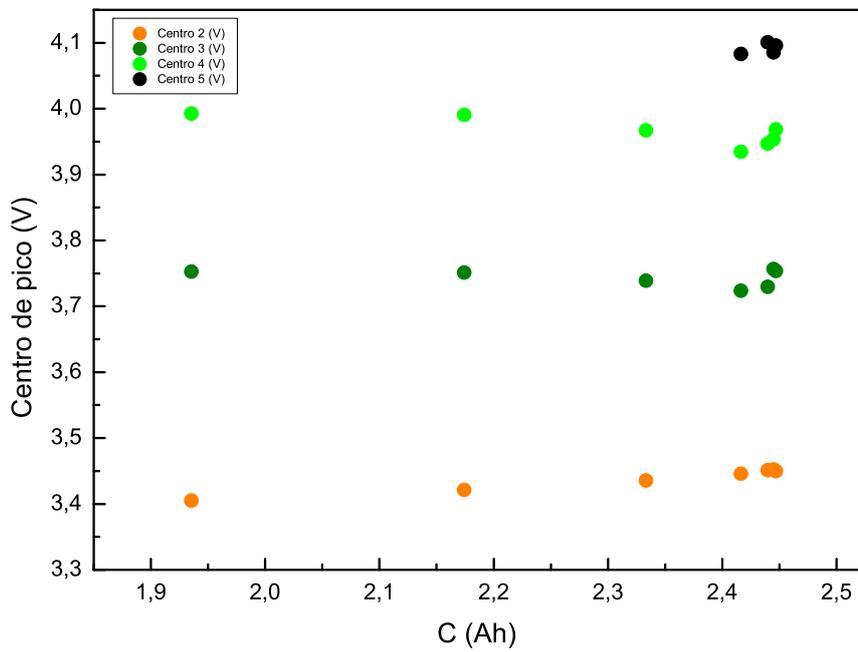


(d) *Capacidad vs. Altura de pico.*

Figura B.1: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 10 °C y 0.5 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.



(e) Posición de pico y Capacidad vs. Ciclo.



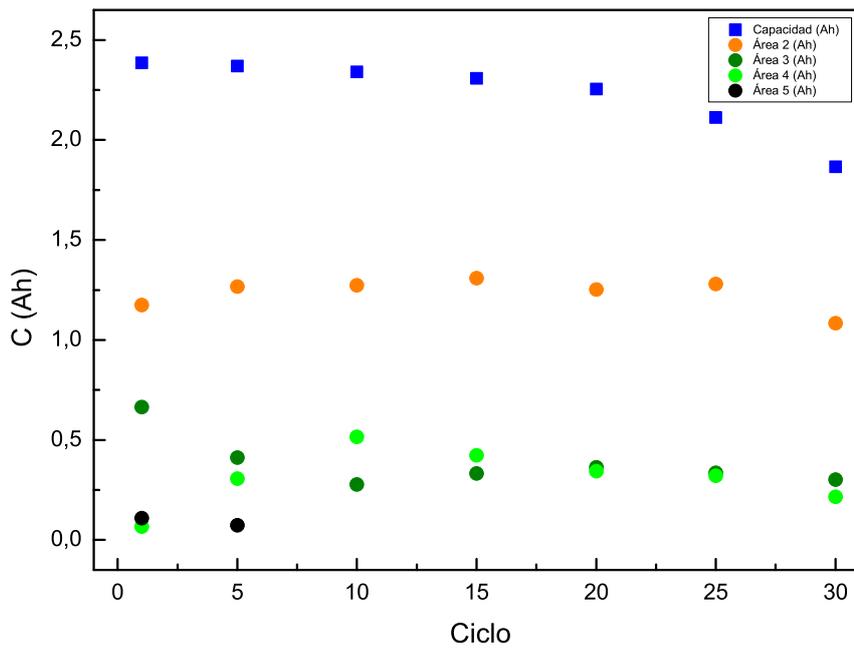
(f) Capacidad vs. Posición de pico.

Figura B.1: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 10 °C y 0.5 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.

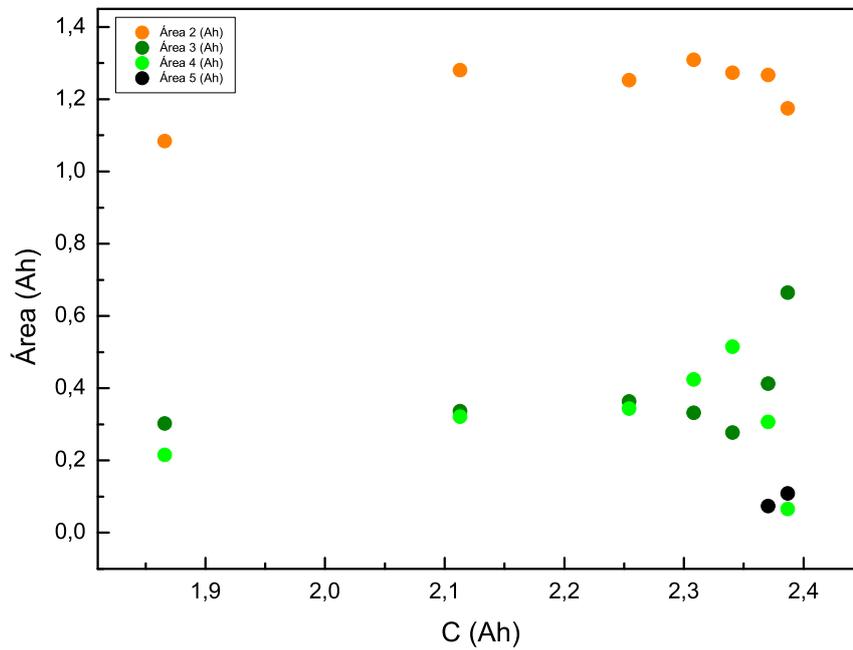
	Capacidad	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Altura 1	Altura 2
Ciclo	(Ah)	(Ah)	(Ah)	(Ah)	(Ah)	(Ah/V)	(Ah/V)
1	2.4449	1.0821	0.9195	0.0989	0.1306	4.2542	2.4415
5	2.4468	1.1333	0.8141	0.1790	0.0938	4.3715	2.4196
10	2.4399	1.2390	0.4928	0.4442	0.0304	4.4641	2.0868
15	2.4162	1.2310	0.4003	0.4971	0.0163	4.2592	1.7896
20	2.3332	1.2537	0.4565	0.3858		3.9932	1.8810
25	2.1741	1.2129	0.4859	0.2789		3.5551	1.8204
30	1.9353	1.1152	0.4309	0.2073		2.9797	1.5234

	Capacidad	Altura 3	Altura 4	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Posición 4
Ciclo	(Ah)	(Ah/V)	(Ah/V)	(V)	(V)	(V)	(V)
1	2.4449	0.8389	0.9815	3.4523	3.7568	3.9537	4.0855
5	2.4468	1.1621	0.8232	3.4498	3.7539	3.9688	4.0959
10	2.4399	1.7148	0.3620	3.4512	3.7297	3.9468	4.1008
15	2.4162	1.6640	0.2142	3.4462	3.7235	3.9348	4.0833
20	2.3332	1.4272		3.4354	3.7389	3.9671	
25	2.1741	1.2333		3.4216	3.7514	3.9905	
30	1.9353	1.1094		3.4053	3.7529	3.9926	

*Tabla B.1: Parámetros de picos de curvas IC realizadas a 10 °C y 0.5 C.*

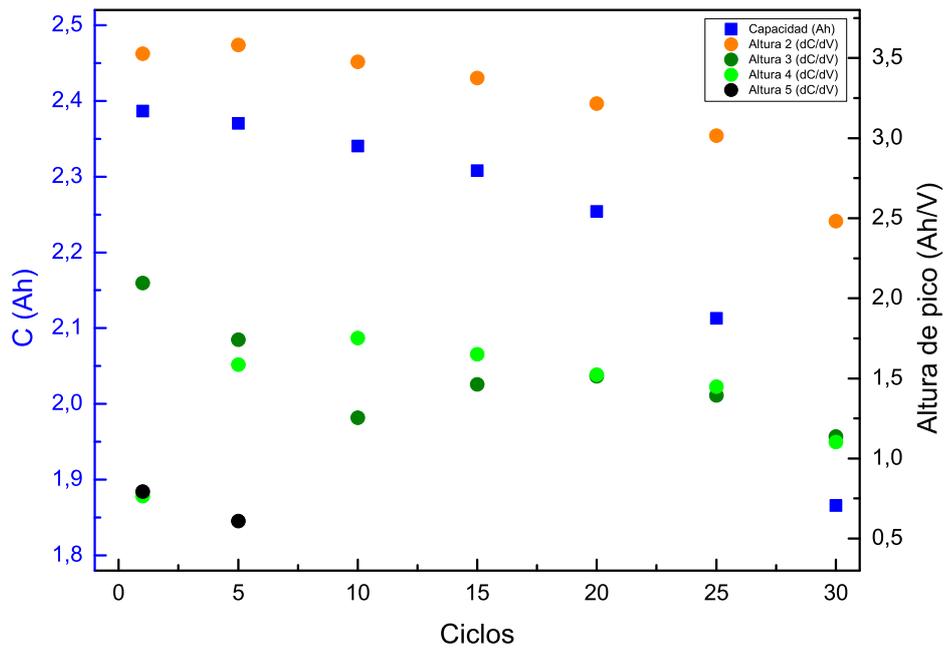


(a) Área de pico y Capacidad vs. Ciclo.

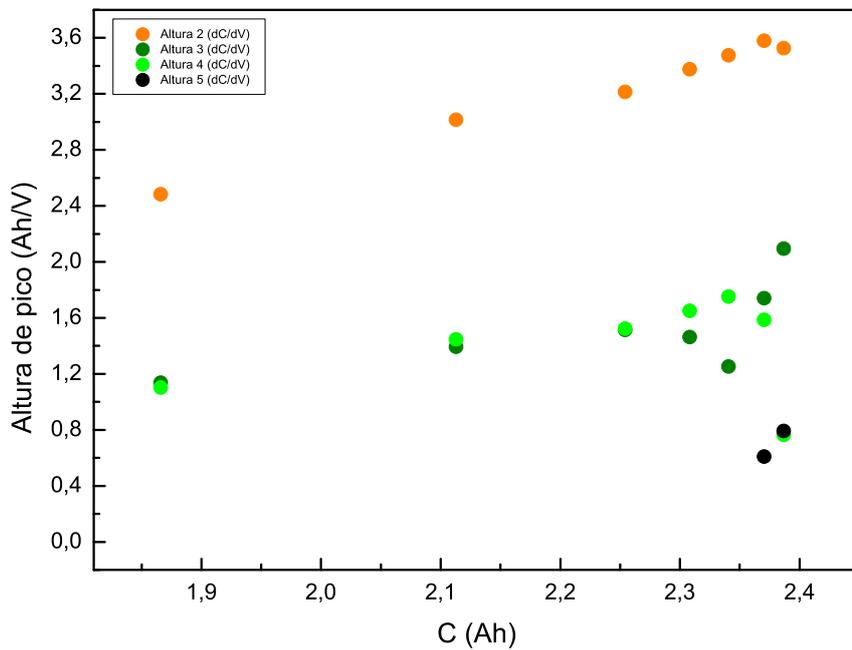


(b) Capacidad vs. Área de pico.

Figura B.2: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 10 °C y 1.0 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.

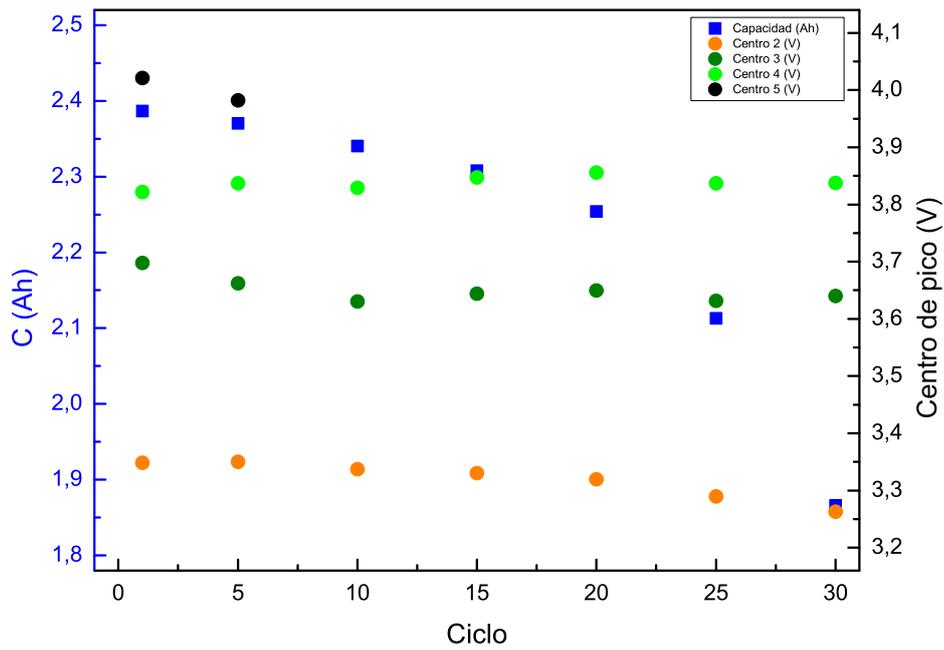


(c) *Altura de pico y Capacidad vs. Ciclo.*

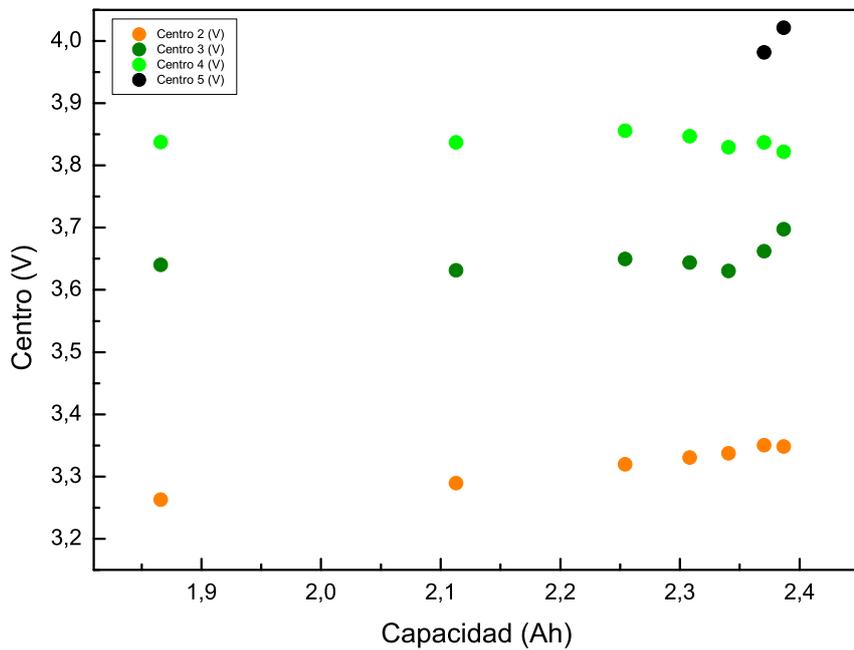


(d) *Capacidad vs. Altura de pico.*

Figura B.2: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 10 °C y 1.0 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.



(e) Posición de pico y Capacidad vs. Ciclo.



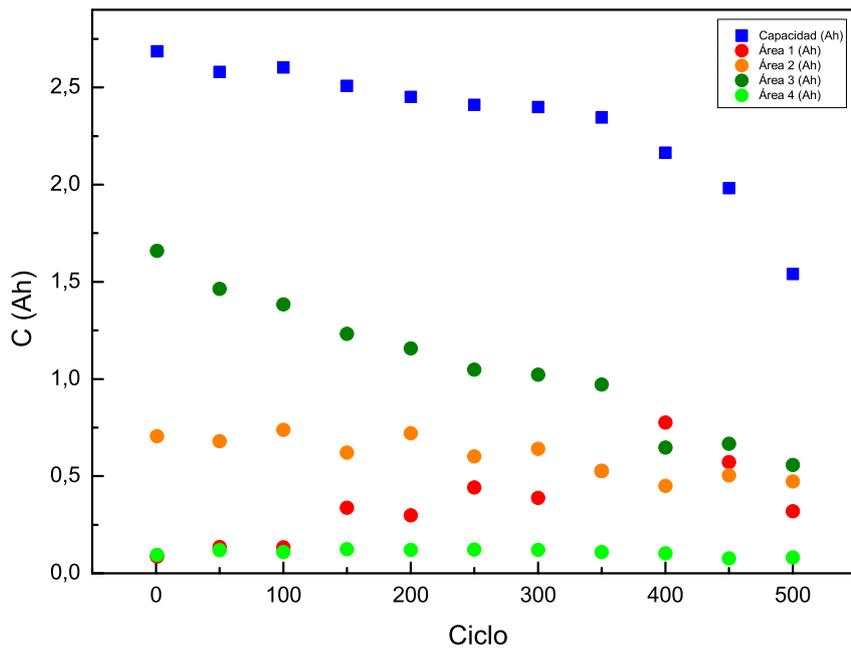
(f) Capacidad vs. Posición de pico.

Figura B.2: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 10 °C y 1.0 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.

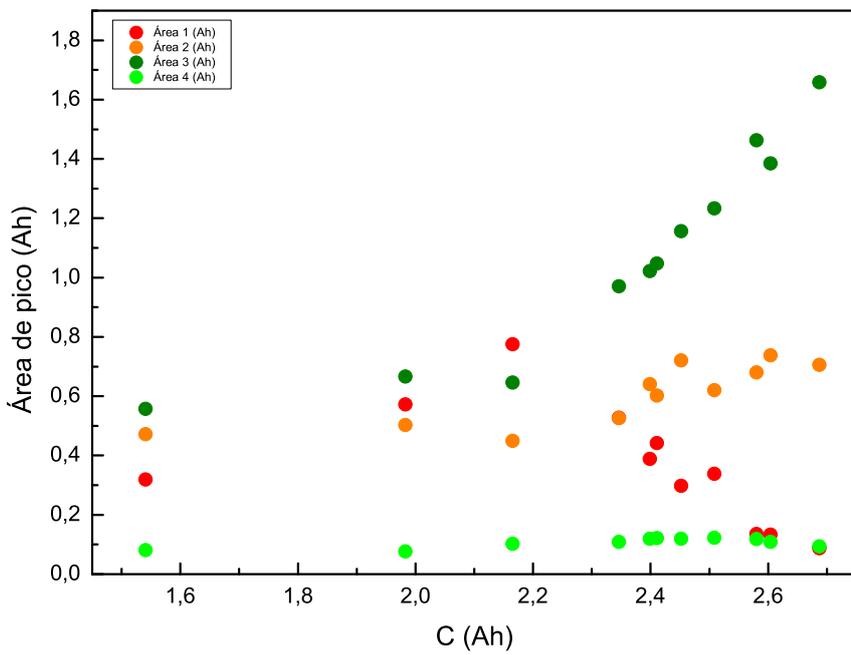
	Capacidad	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Altura 1	Altura 2
Ciclo	(Ah)	(Ah)	(Ah)	(Ah)	(Ah)	(Ah/V)	(Ah/V)
1	2.3868	1.1747	0.6646	0.0662	0.1088	3.5273	2.0953
5	2.3704	1.2674	0.4124	0.3072	0.0740	3.5807	1.7415
10	2.3407	1.2738	0.2772	0.5149		3.4770	1.2535
15	2.3081	1.3097	0.3319	0.4240		3.3761	1.4634
20	2.2541	1.2531	0.3633	0.3433		3.2148	1.5138
25	2.1128	1.2803	0.3366	0.3210		3.0160	1.3929
30	1.8659	1.0841	0.3021	0.2159		2.4826	1.1376

	Capacidad	Altura 3	Altura 4	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Posición 4
Ciclo	(Ah)	(Ah/V)	(Ah/V)	(V)	(V)	(V)	(V)
1	2.3868	0.7658	0.7933	3.3485	3.6977	3.8221	4.0212
5	2.3704	1.5867	0.6089	3.3502	3.6620	3.8372	3.9819
10	2.3407	1.7515		3.3374	3.6306	3.8293	
15	2.3081	1.6507		3.3306	3.6439	3.8472	
20	2.2541	1.5238		3.3196	3.6498	3.8557	
25	2.1128	1.4478		3.2895	3.6314	3.8369	
30	1.8659	1.1018		3.2632	3.6401	3.8379	

*Tabla B.2: Parámetros de picos de curvas IC realizadas a 10 °C y 1.0 C.*

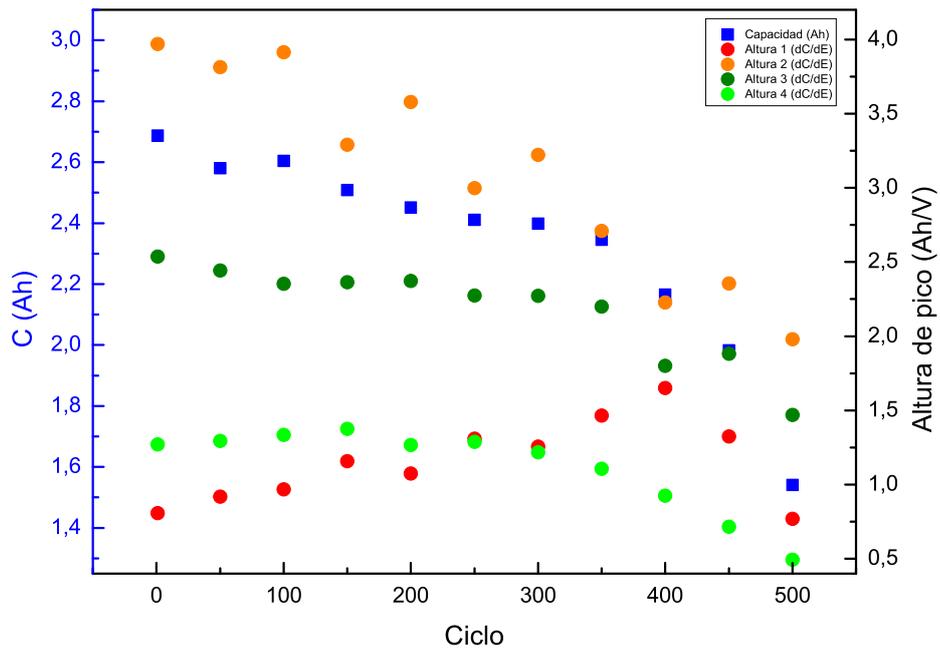


(a) Área de pico y Capacidad vs. Ciclo.

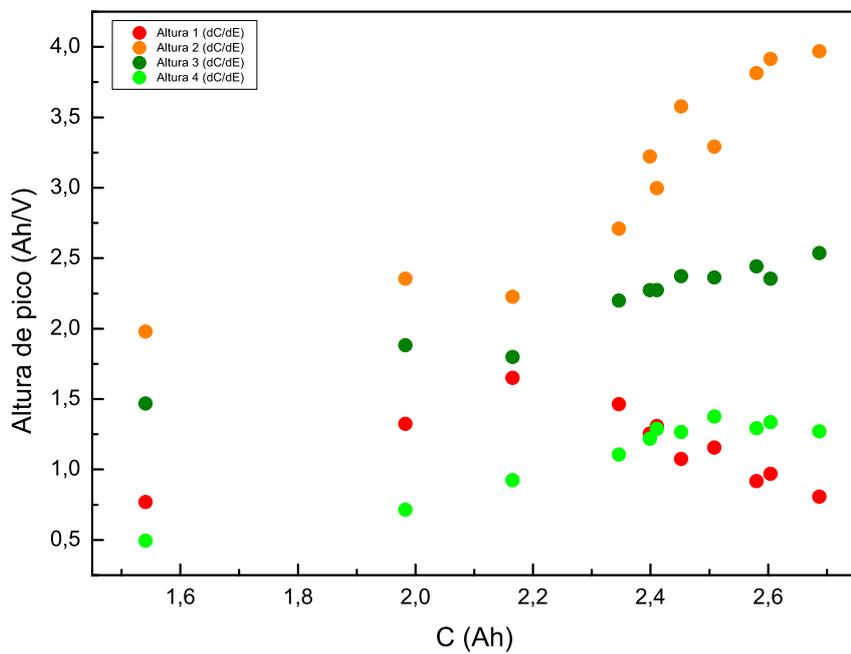


(b) Capacidad vs. Área de pico.

Figura B.3: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 25 °C y 0.5 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.

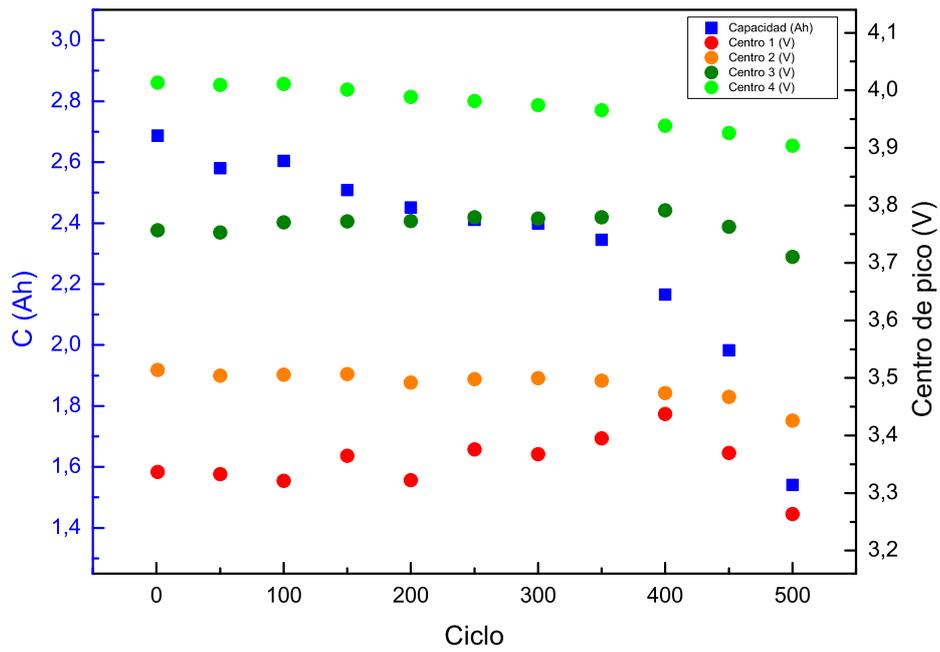


(c) *Altura de pico y Capacidad vs. Ciclo.*

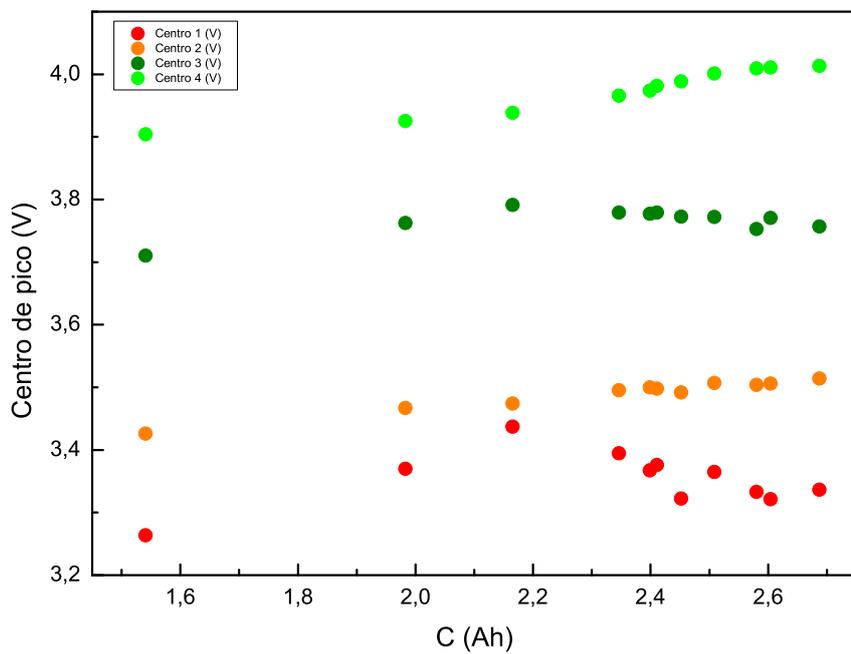


(d) *Capacidad vs. Altura de pico.*

Figura B.3: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 25 °C y 0.5 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.



(e) Posición de pico y Capacidad vs. Ciclo.



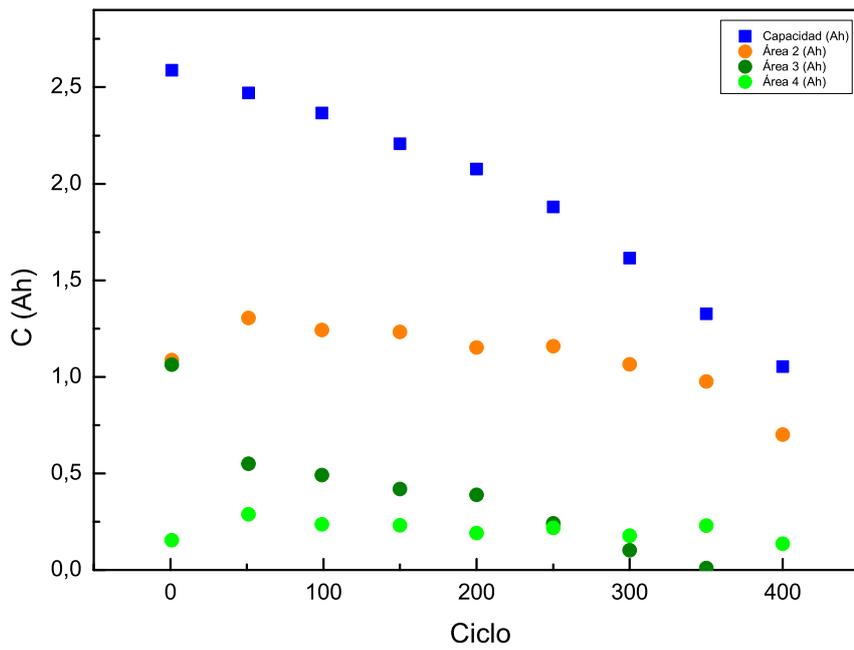
(f) Capacidad vs. Posición de pico.

Figura B.3: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 25 °C y 0.5 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.

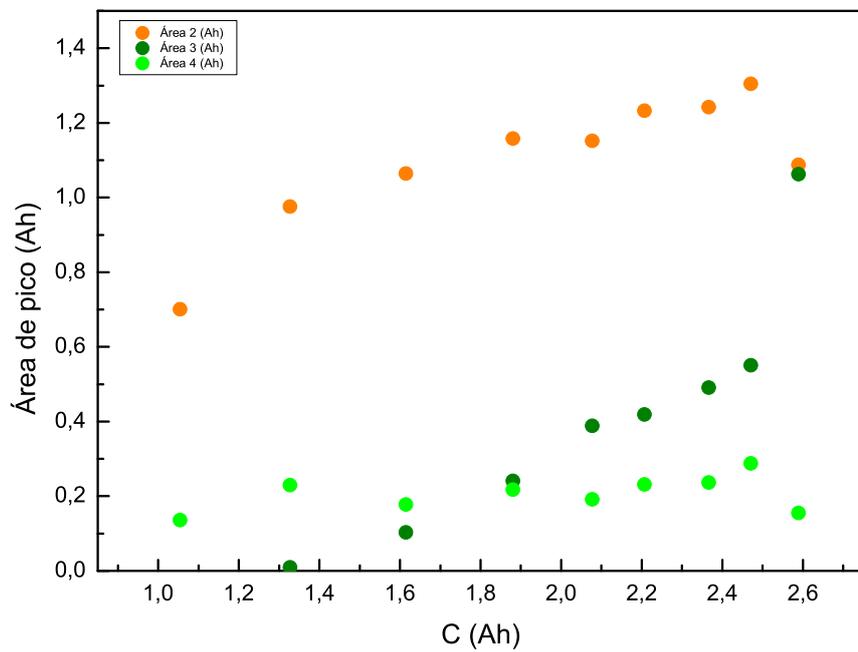
	Capacidad	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Altura 1	Altura 2
Ciclo	(Ah)	(Ah)	(Ah)	(Ah)	(Ah)	(Ah/V)	(Ah/V)
1	2.69	0.09	0.71	1.66	0.09	0.81	3.97
50	2.58	0.14	0.68	1.46	0.12	0.92	3.81
100	2.60	0.13	0.74	1.38	0.11	0.97	3.91
150	2.51	0.34	0.62	1.23	0.12	1.16	3.29
200	2.45	0.30	0.72	1.16	0.12	1.08	3.58
250	2.41	0.44	0.60	1.05	0.12	1.31	3.00
300	2.40	0.39	0.64	1.02	0.12	1.26	3.22
350	2.35	0.53	0.53	0.97	0.11	1.47	2.71
400	2.17	0.78	0.45	0.65	0.10	1.65	2.23
450	1.98	0.57	0.50	0.67	0.08	1.32	2.36

	Capacidad	Altura 3	Altura 4	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Posición 4
Ciclo	(Ah)	(Ah/V)	(Ah/V)	(V)	(V)	(V)	(V)
1	2.69	2.54	1.27	3.336	3.514	3.757	4.014
50	2.58	2.44	1.29	3.333	3.504	3.753	4.009
100	2.60	2.35	1.34	3.321	3.506	3.770	4.011
150	2.51	2.36	1.38	3.365	3.507	3.772	4.001
200	2.45	2.37	1.27	3.322	3.492	3.773	3.989
250	2.41	2.27	1.29	3.376	3.498	3.780	3.982
300	2.40	2.27	1.22	3.368	3.500	3.777	3.974
350	2.35	2.20	1.11	3.395	3.496	3.779	3.966
400	2.17	1.80	0.92	3.437	3.474	3.791	3.939
450	1.98	1.88	0.72	3.370	3.467	3.763	3.926

*Tabla B.3: Parámetros de picos de curvas IC realizadas a 25 °C y 0.5 C.*

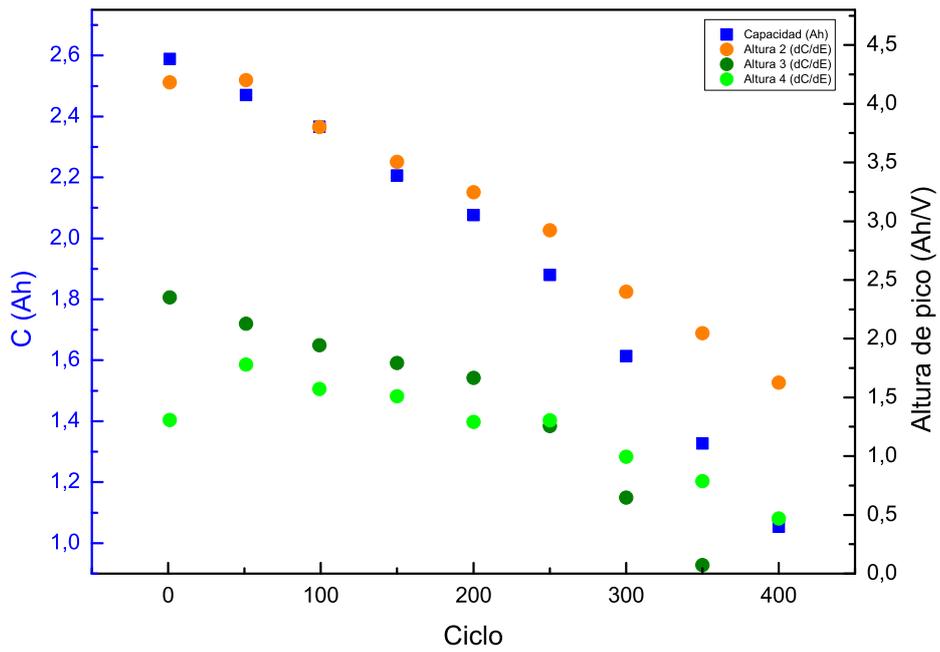


(a) Área de pico y Capacidad vs. Ciclo.

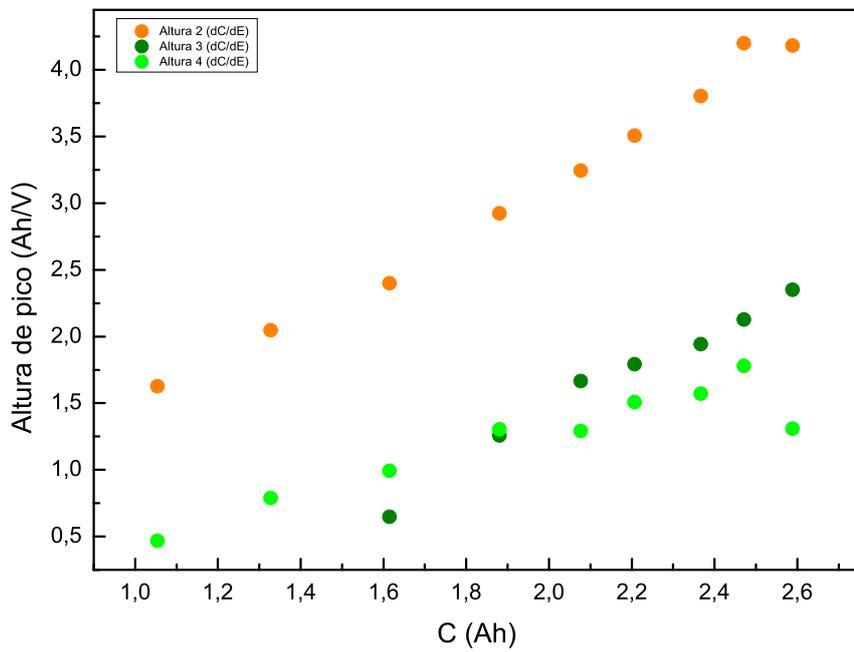


(b) Capacidad vs. Área de pico.

Figura B.4: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 25 °C y 1.0 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.

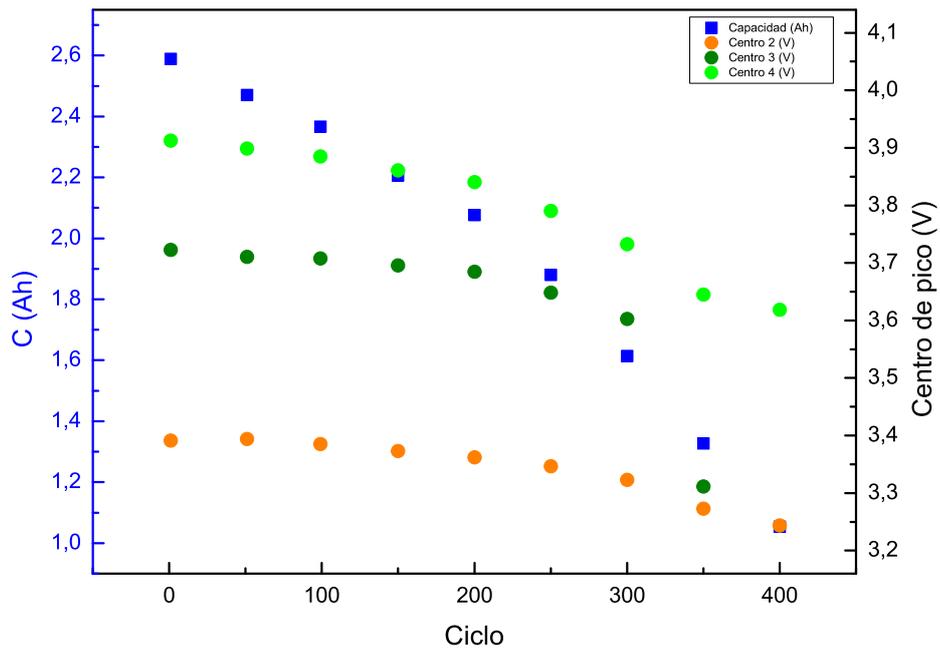


(c) *Altura de pico y Capacidad vs. Ciclo.*

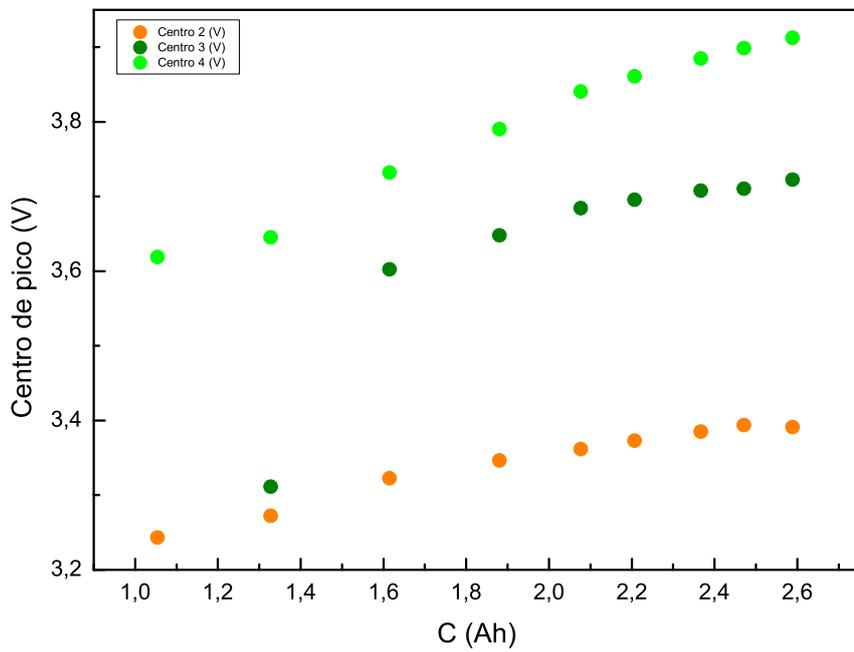


(d) *Capacidad vs. Altura de pico.*

Figura B.4: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 25 °C y 1.0 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.



(e) Posición de pico y Capacidad vs. Ciclo.



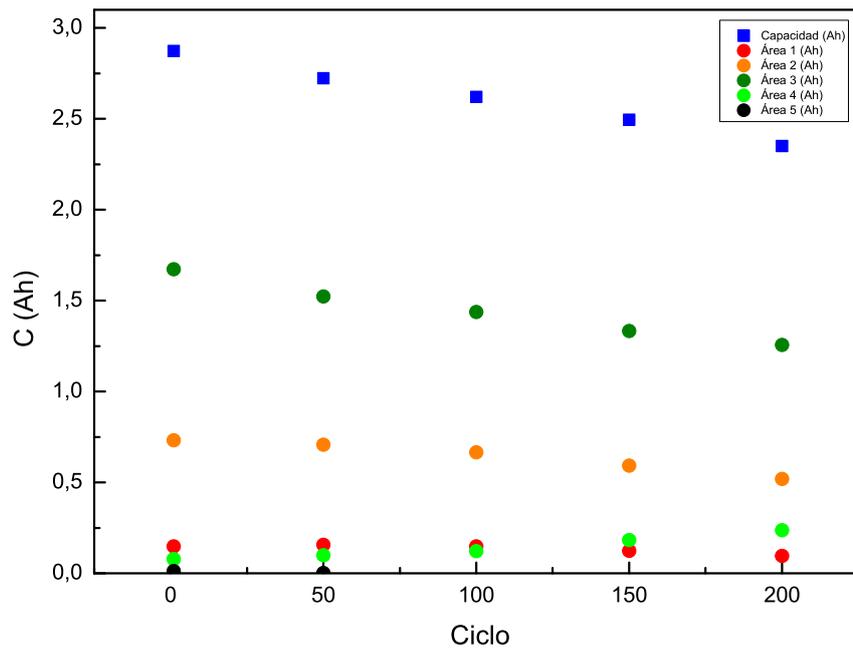
(f) Capacidad vs. Posición de pico.

Figura B.4: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 25 °C y 1.0 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.

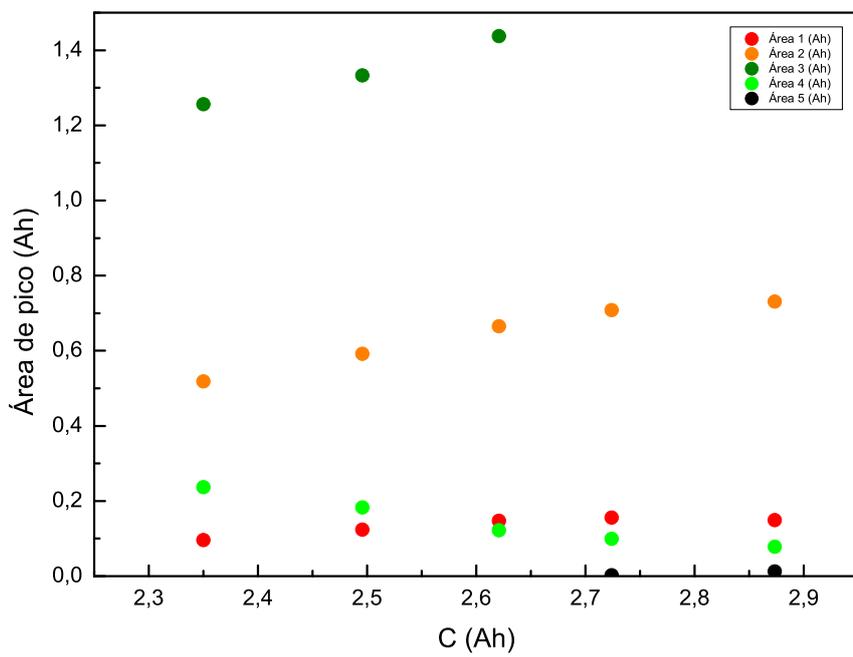
	Capacidad	Área 2	Área 3	Área 4	Altura 2	Altura 3
Ciclo	(Ah)	(Ah)	(Ah)	(Ah)	(Ah/V)	(Ah/V)
1	2.59	1.09	1.06	0.15	4.18	2.35
5	2.53	1.26	0.60	0.34	4.51	2.23
51	2.47	1.30	0.55	0.29	4.20	2.13
99	2.37	1.24	0.49	0.24	3.80	1.94
150	2.21	1.23	0.42	0.23	3.51	1.79
200	2.08	1.15	0.39	0.20	3.25	1.67
250	1.88	1.16	0.24	0.22	2.92	1.26

	Capacidad	Altura 4	Posición 2	Posición 3	Posición 4
Ciclo	(Ah)	(Ah/V)	(V)	(V)	(V)
1	2.59	1.31	3.391	3.723	3.913
5	2.53	1.92	3.400	3.700	3.902
51	2.47	1.78	3.394	3.710	3.899
99	2.37	1.57	3.385	3.708	3.885
150	2.21	1.51	3.373	3.696	3.861
200	2.08	1.29	3.362	3.685	3.841
250	1.88	1.30	3.347	3.648	3.790

*Tabla B.4: Parámetros de picos de curvas IC realizadas a 25 °C y 1.0 C.*

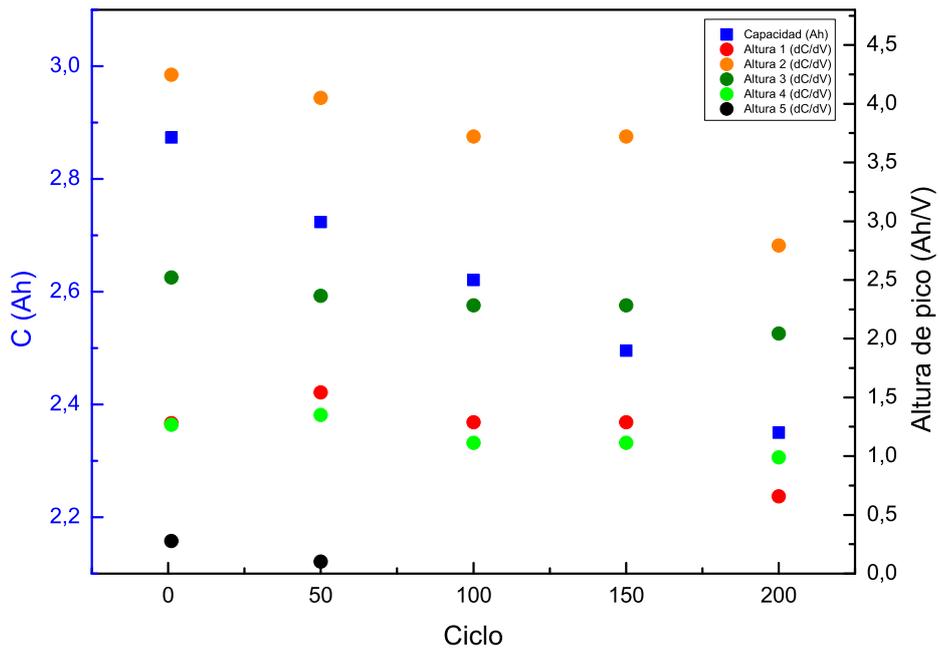


(a) Área de pico y Capacidad vs. Ciclo.

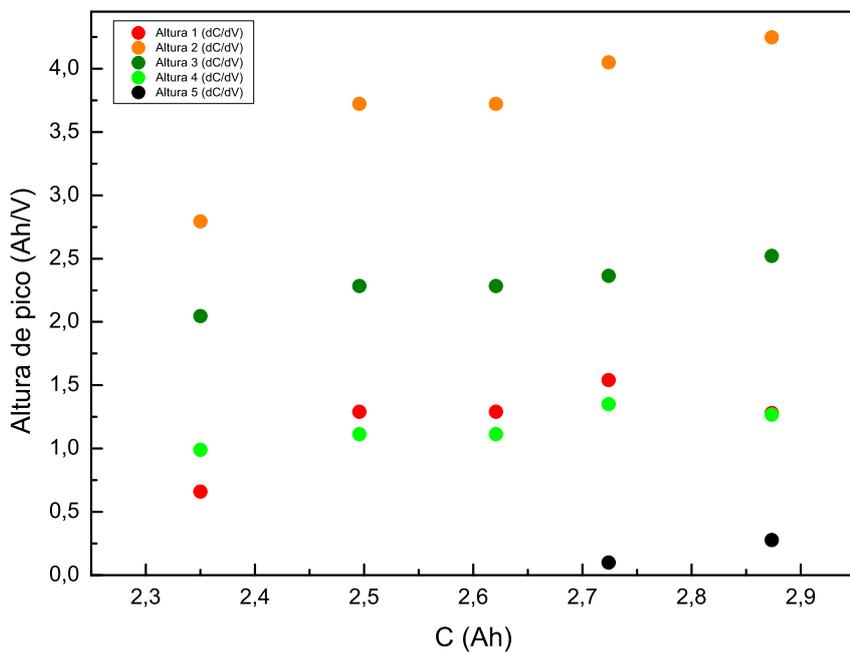


(b) Capacidad vs. Área de pico.

Figura B.5: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 45 °C y 0.5 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.

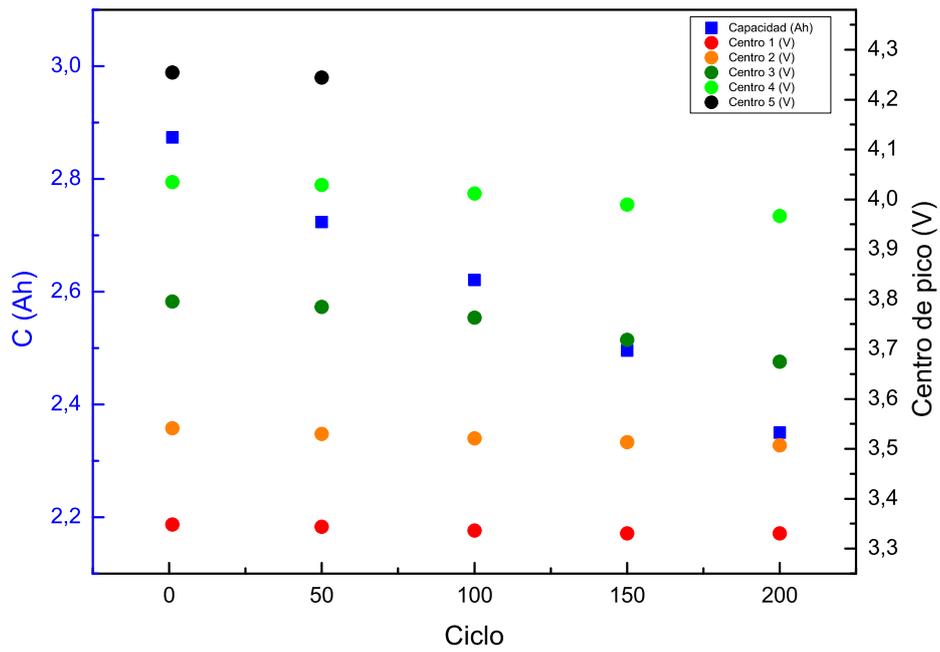


(c) *Altura de pico y Capacidad vs. Ciclo.*

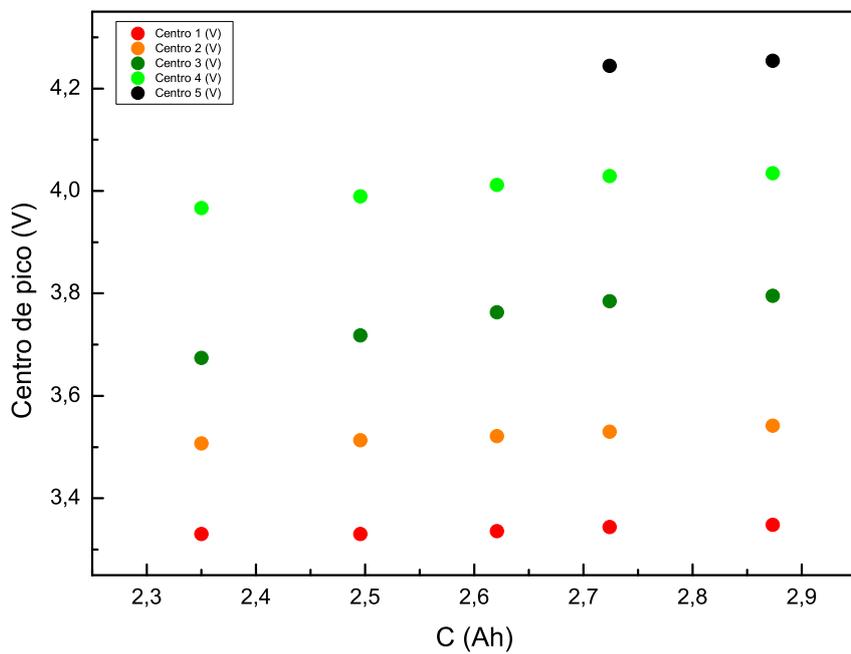


(d) *Capacidad vs. Altura de pico.*

Figura B.5: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 45 °C y 0.5 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.



(e) Posición de pico y Capacidad vs. Ciclo.



(f) Capacidad vs. Posición de pico.

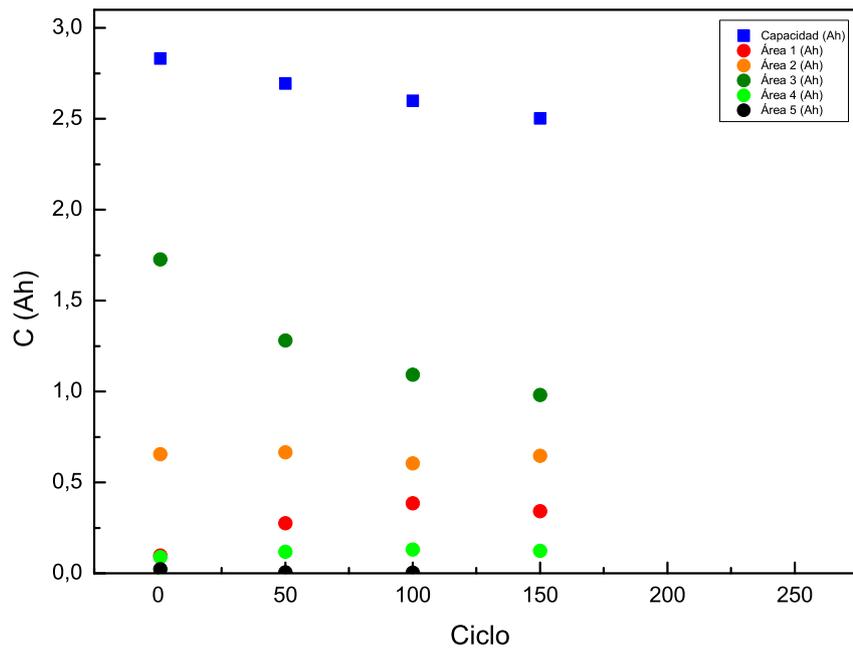
Figura B.5: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 45 °C y 0.5 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.

	Capacidad	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
Ciclo	(Ah)	(Ah)	(Ah)	(Ah)	(Ah)	(Ah)
1	2.8734	0.1489	0.7313	1.6725	0.0785	0.0127
50	2.7238	0.1560	0.7082	1.5232	0.0991	0.0022
100	2.6207	0.1478	0.6651	1.4379	0.1226	
150	2.4956	0.1238	0.5918	1.3329	0.1829	
200	2.3500	0.0963	0.5185	1.2566	0.2371	

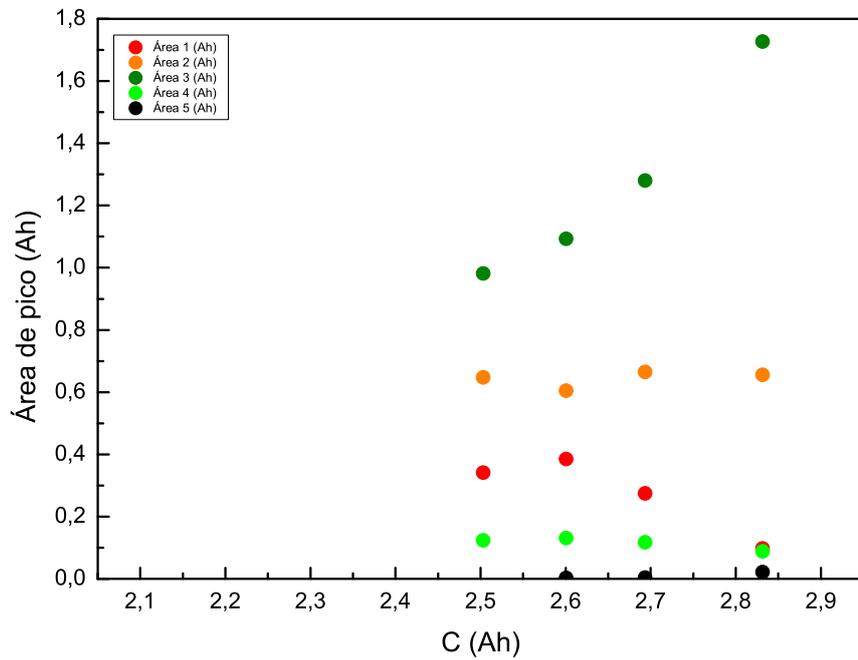
	Capacidad	Altura 1	Altura 2	Altura 3	Altura 4	Altura 5
Ciclo	(Ah)	(Ah/V)	(Ah/V)	(Ah/V)	(Ah/V)	(Ah/V)
1	2.8734	1.2808	4.2471	2.5218	1.2671	0.2781
50	2.7238	1.5417	4.0508	2.3646	1.3511	0.1012
100	2.6207	1.2899	3.7213	2.2848	1.1128	
150	2.4956	1.2899	3.7213	2.2848	1.1128	
200	2.3500	0.6592	2.7930	2.0451	0.9904	

	Capacidad	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Posición 4	Posición 5
Ciclo	(Ah)	(V)	(V)	(V)	(V)	(V)
1	2.8734	3.3485	3.5416	3.7953	4.0347	4.2540
50	2.7238	3.3438	3.5299	3.7846	4.0289	4.2443
100	2.6207	3.3361	3.5214	3.7631	4.0120	
150	2.4956	3.3305	3.5133	3.7182	3.9896	
200	2.3500	3.3305	3.5071	3.6745	3.9667	

*Tabla B.5: Parámetros de picos de curvas IC realizadas a 45 °C y 0.5 C.*

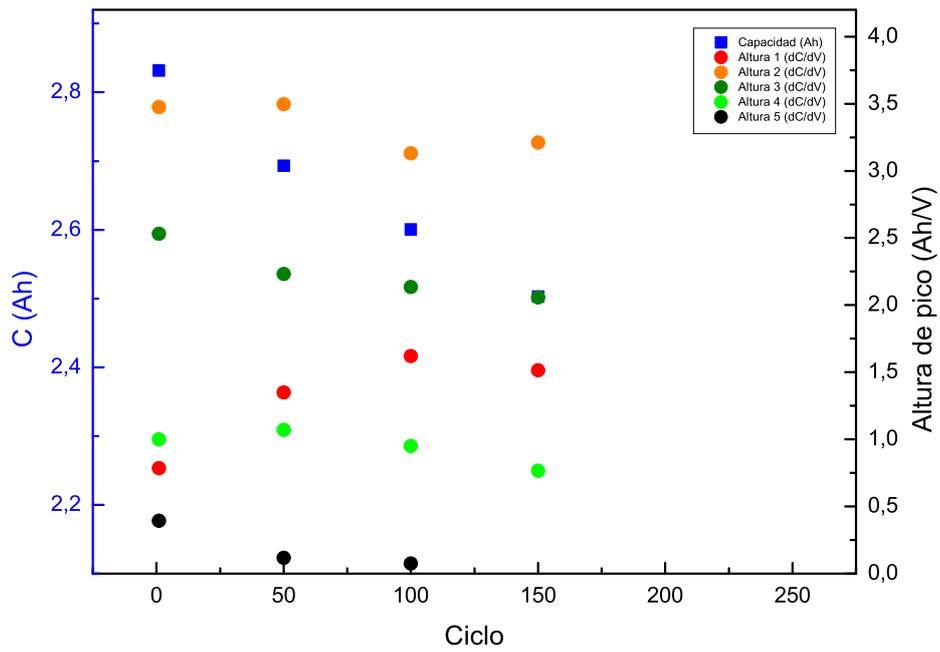


(a) Área de pico y Capacidad vs. Ciclo.

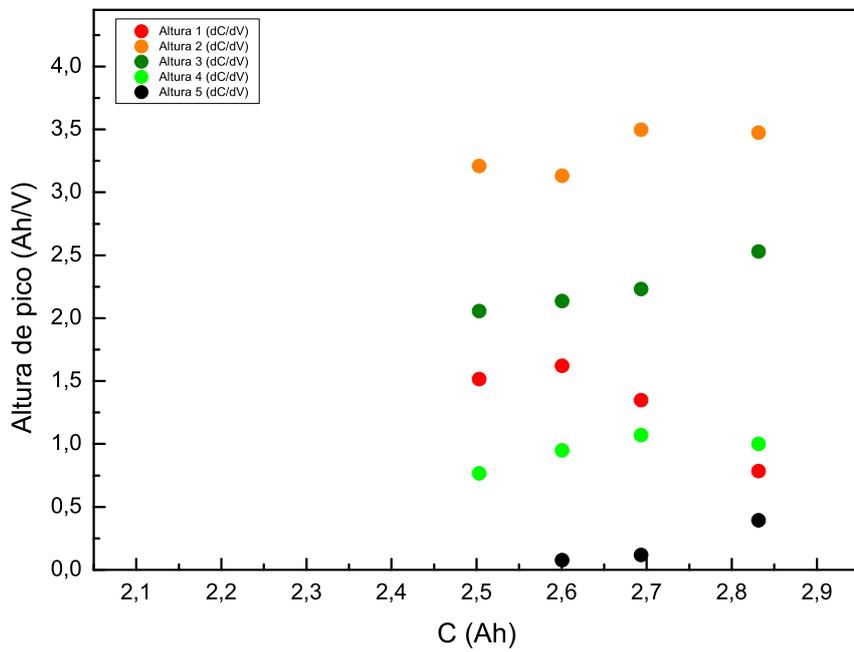


(b) Capacidad vs. Área de pico.

Figura B.6: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 45 °C y 1.0 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.

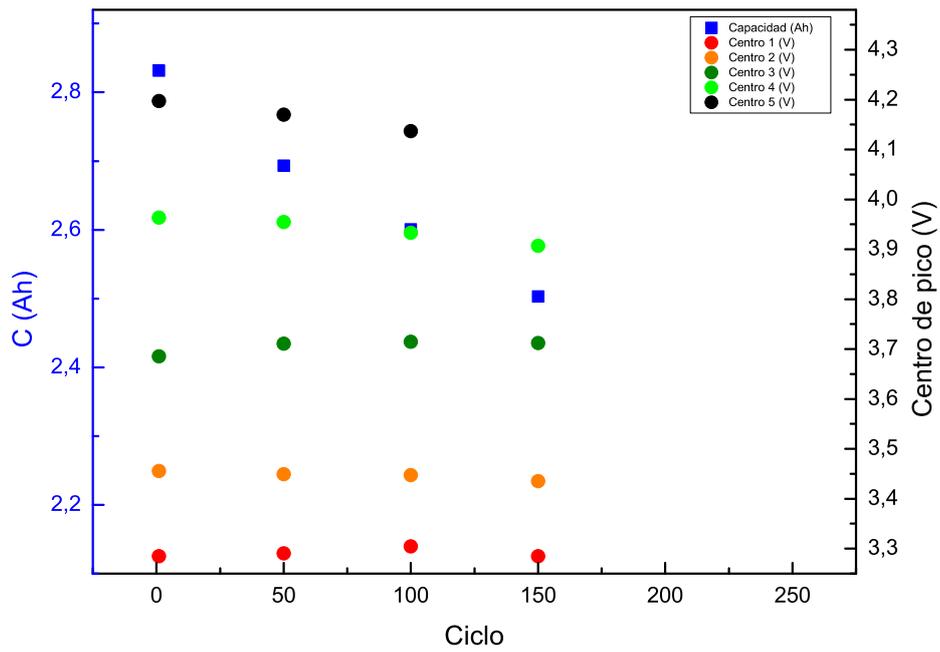


(c) *Altura de pico y Capacidad vs. Ciclo.*

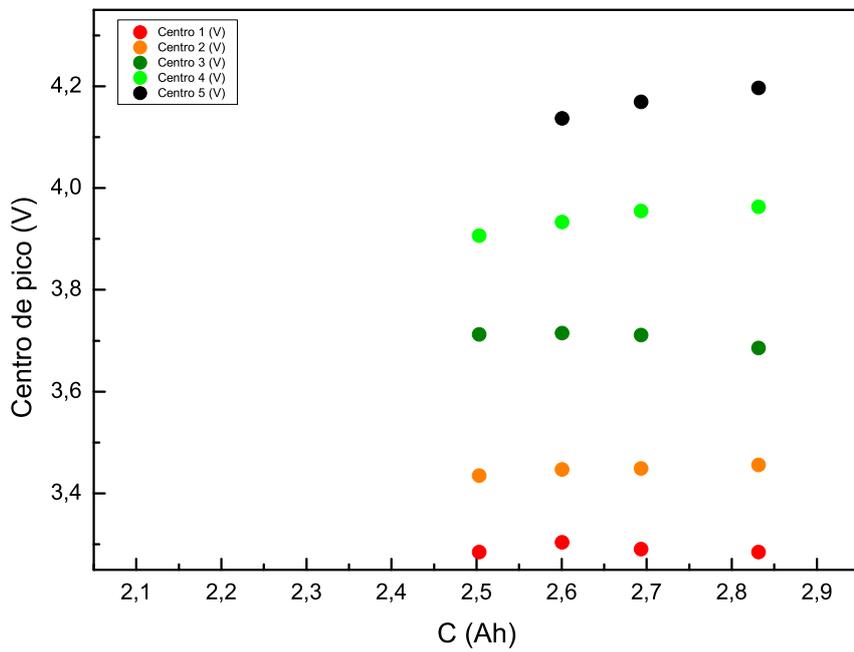


(d) *Capacidad vs. Altura de pico.*

Figura B.6: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 45 °C y 1.0 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.



(e) Posición de pico y Capacidad vs. Ciclo.



(f) Capacidad vs. Posición de pico.

Figura B.6: Gráficas de parámetros de picos de curvas IC realizadas a 45 °C y 1.0 C en función de los ciclos, y gráficas de capacidad en función de dichos parámetros.

	Capacidad	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
Ciclo	(Ah)	(Ah)	(Ah)	(Ah)	(Ah)	(Ah)
1	2.83152	0.09821	0.6558	1.72747	0.08858	0.02195
50	2.69336	0.27446	0.66513	1.28018	0.11793	0.00457
100	2.60066	0.38485	0.60444	1.09323	0.13078	0.00317
150	2.503	0.96007	0.19192	0.79234	0.14592	0.00828

	Capacidad	Altura 1	Altura 2	Altura 3	Altura 4	Altura 5
Ciclo	(Ah)	(Ah/V)	(Ah/V)	(Ah/V)	(Ah/V)	(Ah/V)
1	2.83152	0.78558	3.475	2.53091	0.99996	0.39364
50	2.69336	1.34876	3.49771	2.23173	1.07072	0.11861
100	2.60066	1.62026	3.13202	2.13571	0.95037	0.07628
150	2.503	2.97812	1.23342	1.95166	0.8278	0.12531

	Capacidad	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Posición 4	Posición 5
Ciclo	(Ah)	(V)	(V)	(V)	(V)	(V)
1	2.83152	3.28482	3.45593	3.68565	3.96337	4.19693
50	2.69336	3.29054	3.44939	3.71113	3.95486	4.16962
100	2.60066	3.3043	3.44741	3.71476	3.93317	4.13699
150	2.503	3.38661	3.44537	3.74101	3.91468	4.10942

*Tabla B.6: Parámetros de picos de curvas IC realizadas a 45 °C y 1.0 C.*

## C. Fichas técnicas de elementos del sistema fotovoltaico de la simulación

# Hi-MO 4m

# LR4-72HPH 430~460M

**21.2%**  
MAX MODULE  
EFFICIENCY

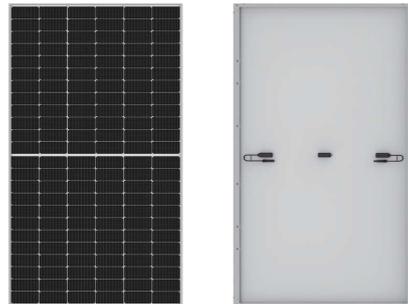
**0~+5W**  
POWER  
TOLERANCE

**<2%**  
FIRST YEAR  
POWER DEGRADATION

**0.55%**  
YEAR 2-25  
POWER DEGRADATION

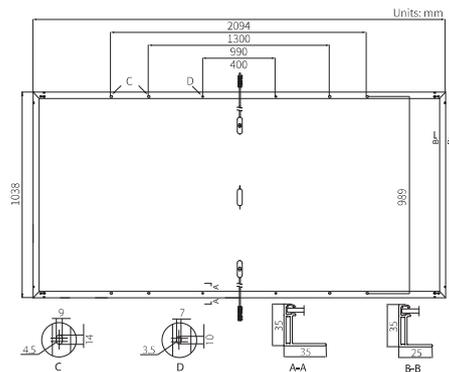
**HALF-CELL**  
Lower operating temperature

### Additional Value



### Mechanical Parameters

Cell Orientation	144 (6×24)
Junction Box	IP68, three diodes
Output Cable	4mm <sup>2</sup> , 1400mm length can be customized
Connector	EVO2
Glass	Single glass, 3.2mm coated tempered glass
Frame	Anodized aluminum alloy frame
Weight	23.5kg
Dimension	2094×1038×35mm
Packaging	30pcs per pallet / 150pcs per 20' GP / 660pcs per 40' HC



### Electrical Characteristics

STC: AM1.5 1000W/m<sup>2</sup> 25°C Test uncertainty for Pmax: +3%

	430	435	440	445	450	455	460
Power Class	430	435	440	445	450	455	460
Maximum Power (Pmax/W)	430	435	440	445	450	455	460
Open Circuit Voltage (Voc/V)	48.5	48.7	48.9	49.1	49.3	49.5	49.7
Short Circuit Current (Isc/A)	11.31	11.39	11.46	11.53	11.60	11.66	11.73
Voltage at Maximum Power (Vmp/V)	40.7	40.9	41.1	41.3	41.5	41.7	41.9
Current at Maximum Power (Imp/A)	10.57	10.64	10.71	10.78	10.85	10.92	10.98
Module Efficiency(%)	19.8	20.0	20.2	20.5	20.7	20.9	21.2

### Operating Parameters

Operational Temperature	-40°C ~ +85°C
Power Output Tolerance	0 ~ +5 W
Voc and Isc Tolerance	±3%
Maximum System Voltage	DC1500V (IEC/UL)
Maximum Series Fuse Rating	20A
Nominal Operating Cell Temperature	45±2°C
Protection Class	Class II
Fire Rating	UL type 1 or 2

### Mechanical Loading

Front Side Maximum Static Loading	5400Pa
Rear Side Maximum Static Loading	2400Pa
Hailstone Test	25mm Hailstone at the speed of 23m/s

### Temperature Ratings (STC)

Temperature Coefficient of Isc	+0.048%/°C
Temperature Coefficient of Voc	-0.270%/°C
Temperature Coefficient of Pmax	-0.350%/°C

Floor 19, Lujiazui Financial Plaza, Century Avenue  
826, Pudong Shanghai, China  
Tel: +86-21-80162606  
Web: en.longi-solar.com

Specifications included in this datasheet are subject to change without notice. LONGi reserves the right of final interpretation. (20210107V12-DG)

Figura C.1: Ficha técnica del panel solar utilizado en la simulación.



Basic Parameters	US2000B Plus	Phantom-S	US3000
Nominal Voltage (V)	48	48	48
Nominal Capacity (Wh)	2400	2400	3552
Usable Capacity (Wh)	2200	2200	3200
Dimension (mm)	442*410*89	445*428*97.5	442*420*132
Weight (Kg)	24	24	32
Discharge Voltage (V)	45 ~ 53.5	5 ~ 53.5	45-53.5
Charge Voltage (V)	52.5 ~ 53.5	52.5 ~53.5	52.5-53.5
Charge / Discharge Current (A)	25 (Recommended)	25 (Recommended)	37 (Recommended)
	50 (Max)	50 (Max)	74 (Max)
	100 (Peak@15s)	100 (Peak@15s)	100 (Peak@15s)
Communication Port	RS232, RS485, CAN	RS232, RS485, CAN	RS232, RS485, CAN
Single string quantity(pcs)	8	8	12
Working Temperature/°C	0-50	0-50	0-50
Shelf Temperature/°C	-20-60	-20-60	-20-60
Humidity	5%-85%	5%-85%	5%-85%
Altitude (m)	<2000	<2000	<2000
Design life	10+ Years (25°C/77°F)	10+ Years (25°C/77°F)	10+ Years (25°C/77°F)
Cycle Life	>4500, 25 C	>4500, 25 C	>4500, 25 C
Authentication Level	TÜV / CE / UN38.3	TÜV / CE / UN38.3	TÜV / CE / UN38.3

Figura C.2: Ficha técnica de la batería utilizada en la simulación.

### Especificaciones técnicas

Versiones	TS-MPPT-30	TS-MPPT-45	TS-MPPT-60	TS-MPPT-60M
<b>Medidor</b>				
TS-M2	Opcional	Opcional	Opcional	Incluido
TS-RM2	Opcional	Opcional	Opcional	Opcional
<b>Eléctricas</b>				
Corriente máxima de la batería	30 A	45 A	60 A	
Potencia de salida máxima nominal*			Salida máx.	Entrada FV máx.*
12 V	400 W	600 W	800 W	1100 W
24 V	800 W	1200 W	1600 W	2100 W
48 V	1600 W	2400 W	3200 W	4200 W
Entrada solar FV máxima recomendada*	~130 % de potencia de salida máxima nominal (más abajo se muestran modelos de 60 A)			
Eficiencia máxima	99 %			
Voltaje nominal del sistema	CC de 12, 24, o 48 V			
Voltaje máximo del circuito abierto solar FV**	CC de 150 V (sin daños a la unidad)			
Intervalo de voltaje de la batería	CC de 8-72 V			
Autoconsumo máximo	2,7 W			
Protección de sobretensión transitoria	4500 W/puerto			
<b>Carga de batería</b>				
Algoritmo de carga	4 etapas			
Etapas de carga	En masa, absorción, flotación, eculización			
Compensación de temperatura:	Coeficiente Intervalo Puntos de ajuste	-5 mV/°C/celda (ref. 25 °C) -30 °C a +80 °C Absorción, flotación, eculización, HVD		
Sensor de temperatura remoto (RTS)	Incluido			

#### Certificaciones:

- Marcado CE y cumplimiento con RoHS
- Homologado por ETL (UL1741)
- eETL (CSA C22.2 N.º 107.1-01)
- FCC, clase B, parte 15
- Fabricado en una planta con certificación ISO 9001
- IEC 62109-1 (UL/CSA/IEC requiere una temperatura ambiente limitada a 45 °C)

#### Opciones:

- Medidor TriStar Meter-2 (TS-M-2)
- Medidor remoto TriStar Meter-2 (TS-RM-2)
- Concentrador MeterHub (HUB-1)
- Controlador de relé (RD-1)
- EMC-1

#### Notas:

\* El intervalo de potencia del panel FV puede superar la potencia de salida máxima nominal del controlador. El controlador limitará la corriente de la batería y evitará daños. Si se produce un aumento excesivo del tamaño de algún panel, cada caso debe tratarse de manera individual. Consulte nuestra herramienta de cálculo de cadenas para paneles FV y documentación técnica relacionada en <https://www.morningstarcorp.com/array-oversizing>

\*\* El voltaje FV debe ser mayor que el voltaje de la batería +1 voltio para iniciar la carga.

\*\*\* Acepta 75 Vmp, carcasa sin ventilación. Consulte el manual de funcionamiento para obtener más información sobre el rendimiento.

#### Garantía:

**Período de 5 años de garantía.**  
Póngase en contacto con Morningstar o su distribuidor autorizado para conocer las condiciones completas.

Puertos de comunicación	TS-MPPT-30	TS-MPPT-45	TS-MPPT-60	TS-MPPT-60M
MeterBus	Sí	Sí	Sí	Sí
RS-232	Sí	Sí	Sí	Sí
EIA-485	No	No	Sí	Sí
Ethernet	No	No	Sí	Sí
EMC-1	Sí	Sí	Sí	Sí

#### Medioambientales

Intervalo de temperatura ambiente de funcionamiento	-40 °C a +60 °C
Puede disminuir por encima de la siguiente temperatura***	TS-MPPT-60 = 45 °C TS-MPPT-45 = 50 °C TS-MPPT-30 = 55 °C
Temperatura de almacenamiento	-55 °C a +85 °C
Humedad	100 % sin condensación
Tropicalización	Encapsulado en material epoxídico, revestimiento conformado, terminales con clasificación marina

Protecciones electrónicas	
FV	Sobrecarga, cortocircuito, alto voltaje
Batería	Alto voltaje
Exceso de temperatura	
Sobrecargas por rayos y sobretensión transitoria	
Corriente inversa nocturna	

#### Mecánicas

Dimensiones	29,1 x 13,0 x 14,2 cm
Peso	4,2 kg
Tamaño máximo de cable	35 mm <sup>2</sup> /2 AWG
Preperforaciones del conducto	M20; ½, 1, 1 ¼ pulgadas
Carcasa	Tipo 1 (interior y con ventilación) IP20

8 Pheasant Run, Newtown, PA 18940, EE. UU. [www.morningstarcorp.com](http://www.morningstarcorp.com)

Debido a la política de mejora continua de Morningstar, la disponibilidad, características y especificaciones de los productos están sujetas a cambios sin previo aviso.

Control n.º MS-001901 Revisión: 12/2021.ES  
Copyright 2022

Figura C.3: Ficha técnica del controlador utilizado en la simulación.

## D. Fichas técnicas de elementos del sistema fotovoltaico del análisis económico

EG4 Electronics | Specification Sheet



# LIFEPOWER<sub>4</sub> 48V

## 100AH BATTERY

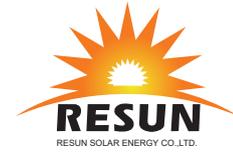
Nominal Operating Parameters			
Voltage	51.2V		
Capacity	100Ah		
Charging Voltage (Bulk/Absorb)	56.2V (+/- 0.2V)		
Float	54V (+/- 0.2V)		
Low DC Cutoff	47-44V (depending on load - start high, lower if needed)		
Charging Current	Max Constant Charge: 100A (30-50A recommended)		
Discharging Current	Max Constant Discharge: 100A		
Environmental Parameters			
Charging Range	32°F to 122°F (0°C to 50°C)		
Discharging Range	-4°F to 131°F (-20°C to 55°C)		
Storage Range (Optimal)	32°F to 113°F (0°C to 45°C)		
BMS Parameters			
Charge	Spec	Delay	Recovery
Cell Voltage Protection	3.65V	1 sec	3.6V
Module Voltage Protection	58.4V	1 sec	57.6 V
Over Charging Current 1	>100A	20 sec	
Over Charging Current 2	≥120A	2 sec	
Temperature Protection	<32°F or >131°F (<0°C or >55°C)	1 sec	
Discharge			
Cell Voltage Protection	2.5V	1 sec	2.7V
Module Voltage Protection	40.0V	1 sec	43.2V
Over Charging Current 1	>100A	10 sec	60 sec
Over Charging Current 2	>150A	3 sec	60 sec
Short-Circuit	>250A	1 sec	
Temperature Protection	<-4°F or >140°F (<-20°C or >60°C)	1 sec	
BMS	Parameter		Condition
PCB Temperature Protection	>203°F (>95°C)	Delay 1 sec	Recovery @ <167°F (<75°C)
Cell Balance	100mA	Passive Balance	Cell Voltage Difference >40mV
Temperature Accuracy	3%	Cycle Measurement	Measuring Range -40 to 100°C
Voltage Accuracy	0.5%	Cycle Measurement	For Cells & Module
Current Accuracy	3%	Cycle Measurement	Measuring Range -200 to +200
SOC	5%		Integral Calculation
Power Consumption - Sleep/Off Mode	<300uA	Delay 1 sec	Storage/Transport
Power Consumption - Operating Mode	<14mA		Charging/Discharging
Communication Ports	RS485		

support@eg4electronics.com  
 Jan. 2023 | Rev 2.1.0 | Specifications  
 subject to change without notice.



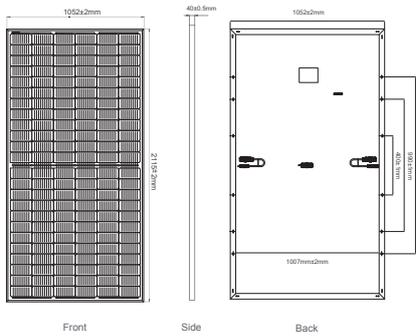
Figura D.1: Ficha técnica de la batería utilizada en el análisis económico.

# RS7I-M

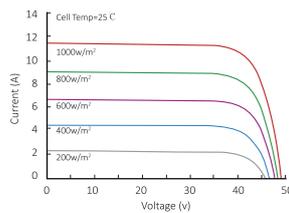


GLOBAL PROFESSIONAL PV PRODUCTS INTEGRATED SOLUTIONS SUPPLIER

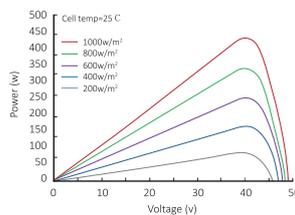
## Dimension of PV Modules Unit: mm



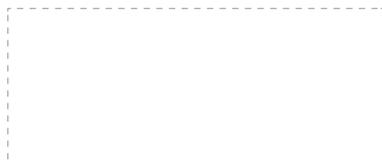
## Current-Voltage Curve (RS7I-440M)



## Power-Voltage Curve (RS7I-440M)



## Partner information



A: Room 606, No.13, Yongshang Garden, Jingfeng Road, Mudu Town, Wuzhong District, Suzhou, Jiangsu Province, China  
 F: +86512-66292101 T: +86 512-66293858  
 W: www.resunsolar.com E: info@resunsolar.com

## ELECTRICAL DATA(STC)

Rated Power in Watts-Pmax(Wp)	425W	430W	435W	440W	445W	450W	460W
Open Circuit Voltage-Voc(V)	48.3V	48.5V	48.7V	48.9V	49.1V	49.3V	49.7V
Short Circuit Current-Isc(A)	11.23A	11.31A	11.39A	11.46A	11.53A	11.6A	11.74A
Maximum Power Voltage-Vmp (V)	40.5V	40.7V	40.9V	41.1V	41.3V	41.5V	41.9V
Maximum Power Current-Imp(A)	10.5A	10.57A	10.64A	10.71A	10.78A	10.85A	10.98A
Module Efficiency (%)	19.24%	19.46%	19.69%	19.91%	20.14%	20.37%	20.67%

STC: Irradiance 1000 W/m<sup>2</sup>, Cell Temperature 25°C, Air Mass AM1.5 according to EN 60904-3.

## ELECTRICAL DATA(NOCT)

Maximum Power-Pmax (Wp)	317.4W	321.1W	324.9W	328.6W	332.3W	336.1W	336.1W
Open Circuit Voltage-Voc (V)	45.3V	45.5V	45.7V	45.8V	46.0V	46.2V	46.6V
Short Circuit Current-Isc (A)	9.08A	9.15A	9.21A	9.27A	9.33A	9.38A	9.4A
Maximum Power Voltage-Vmp (V)	37.7V	37.9V	38.1V	38.3V	38.5V	38.6V	38.8V
Maximum Power Current-Imp(A)	8.42A	8.47A	8.53A	8.59A	8.64A	8.7A	8.8A

NOCT: Irradiance at 800 W/m<sup>2</sup>, Ambient Temperature 20°C, Wind Speed 1 m/s.

## MECHANICAL DATA

Solar cells	Mono Half-Cell 166x83mm, 9 Bus bars
Cell configuration	144 Cells (6x24)
Module dimensions	2115x1052x30mm
Weight	23KGS
Front Cover	3.2mm Tempered Glass
Frame Material	Anodized Aluminum Alloy
J-BOX	IP67 or IP68, 3 Diodes
Cable	4mm2(IEC)/12AWG(UL),300mm
Connectors	MC4 or MC4 Comparable
Standard Packaging	35pcs/pallet

## TEMPERATURE & MAXIMUM RATINGS

Nominal Operating Cell Temperature (NOCT)	45°C±2°C
Temperature Coefficient of Voc	-0.32%/°C
Temperature Coefficient of Isc	0.05%/°C
Temperature Coefficient of Pmax	-0.39%/°C
Operational Temperature	-40~+85°C
Maximum System Voltage	1500V(IEC)
Max Series Fuse Rating	20A

## PACKAGING CONFIGURATION

	40HQ
Modules per container	792pcs
Package	35pcs/pallet, 2pcs/carton
Package Number	22pallets + 11cartons

Figura D.2: Ficha técnica del panel solar utilizado en el análisis económico.



# EG4 6500 EX-48

## INVERTER / CHARGER

LINE MODE SPECIFICATIONS	
Number of Stackable Inverters	6
Nominal Input Voltage	120 VAC
Max AC Input Voltage	150 VAC
Nominal Input Frequency	50 Hz / 60 Hz (Auto Detection)
Transfer Time	UPS - 10 ms typical   Appliance - 20 ms typical
INVERTER MODE SPECIFICATIONS	
Rated Output Power	6.5kVA / 6.5kW
Output Voltage Waveform	Pure Sine Wave (>3% THD)
Output Voltage Regulation	110 / 120VAC +/- 5%
Output Frequency	50Hz or 60Hz (selectable)
Battery to Inverter Efficiency	90% Peak
PV to Inverter Efficiency	93% Peak
Overload Protection	5s @ 150% Load   10s @ 110% to 150% Load
Surge Capacity	13kW for 5 Seconds
SOLAR INPUT SPECIFICATIONS	
Rated Power	8000W
Max PV Array Open Circuit	500VDC
PV Array	90VDC - 450VDC
Max Input Current Draw	18A per MPPT
Number of MPPT	2
Max Charging Current (PV)	120A
ENVIRONMENTAL SPECIFICATIONS	
Operating Temperature Range	-10°C to 40°C
Storage Temperature Range	-15°C to 60°C
Humidity	5% to 95% Relative Humidity (non-condensing)
IP Rating	IP21
Idle Power Consumption	70W
Operating Altitude	0-1500 Meters
PHYSICAL SPECIFICATIONS	
Dimensions (D x W x H) Inches	5.85" x 17.02" x 24.43"
Net Weight Pounds	40 lbs
WARRANTY INFORMATION	
Warranty	3 Years



Figura D.3: Ficha técnica del inversor-cargador utilizado en el análisis económico.

## E. Configuración del software PVsyst

Project settings

Albedo Design conditions Other limitations Preferences

**Site-dependent design parameters**

**Reference temperatures for array design with respect to the inverter input voltages** ?

Lower temperature for Absolute Voltage limit	<input type="text" value="0"/>	°C	<input type="checkbox"/>	Default
Winter operating temperature for VmppMax design	<input type="text" value="20"/>	°C	<input checked="" type="checkbox"/>	
Usual operating temperature under 1000 W/m <sup>2</sup>	<input type="text" value="50"/>	°C	<input checked="" type="checkbox"/>	
Summer operating temperature for VmppMin design	<input type="text" value="60"/>	°C	<input checked="" type="checkbox"/>	

**Other design parameters**

**Array Max. voltage**

IEC (usually 1000 V)  
 UL (usually 600 V)

**μVoc value**

From one-diode model ?  
 From specification

Limit overload loss for design  %

**Transposition Model for this project**

Hay model (robust) ?  
 Perez-Ineichen model (sophisticated) ?

**AC losses power reference**

PNomPV(ac) at STC ?  
 PNom (inverters) ?

**Circumsolar treatment**

Included in diffuse ?  
 Separate treatment ?

Cancel OK

(a) Condiciones generales para el diseño del proyecto.

Project settings

Albedo Design conditions Other limitations Preferences

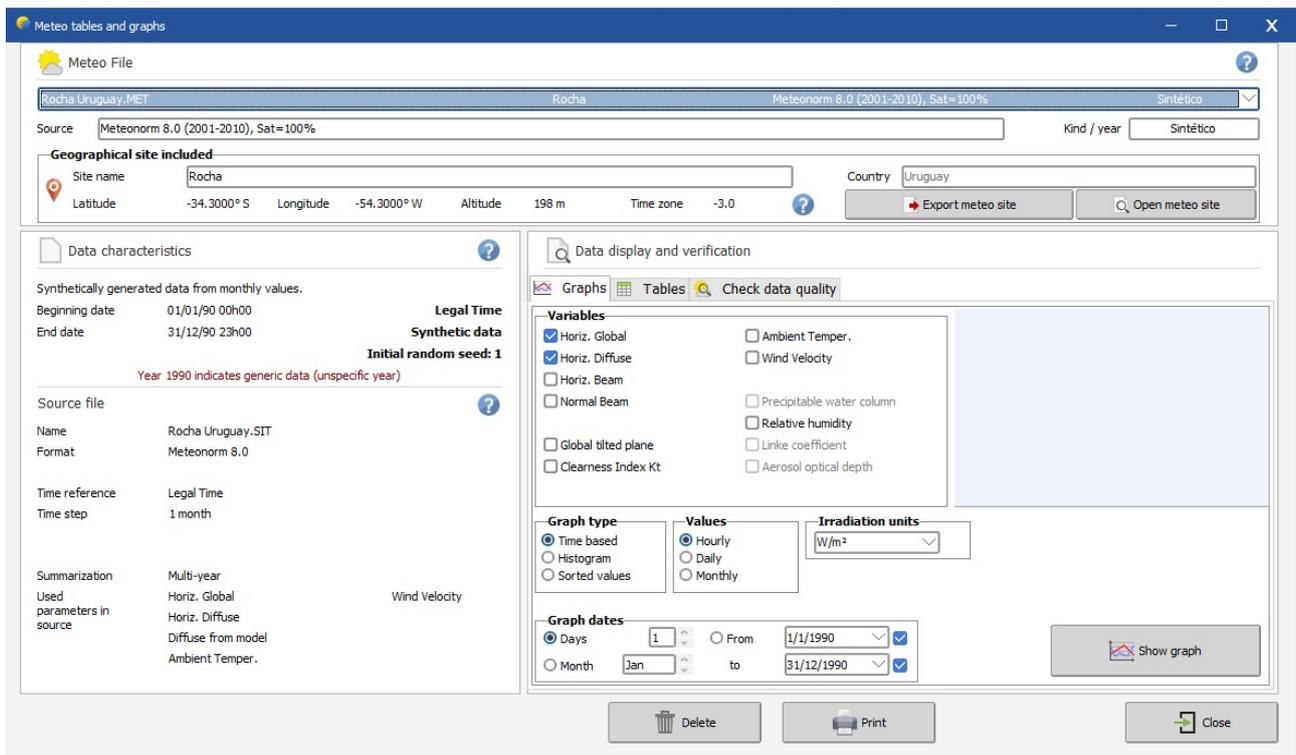
**Limits with shading representations**

Discriminating orient. difference between shading planes	<input type="text" value="1.0"/>	°	<input checked="" type="checkbox"/>	Default
Maximum orient. difference for defining average (spread) orientation	<input type="text" value="10.0"/>	°	<input checked="" type="checkbox"/>	
Maximum Shadings/Field area ratio	<input type="text" value="2.5"/>		<input checked="" type="checkbox"/>	

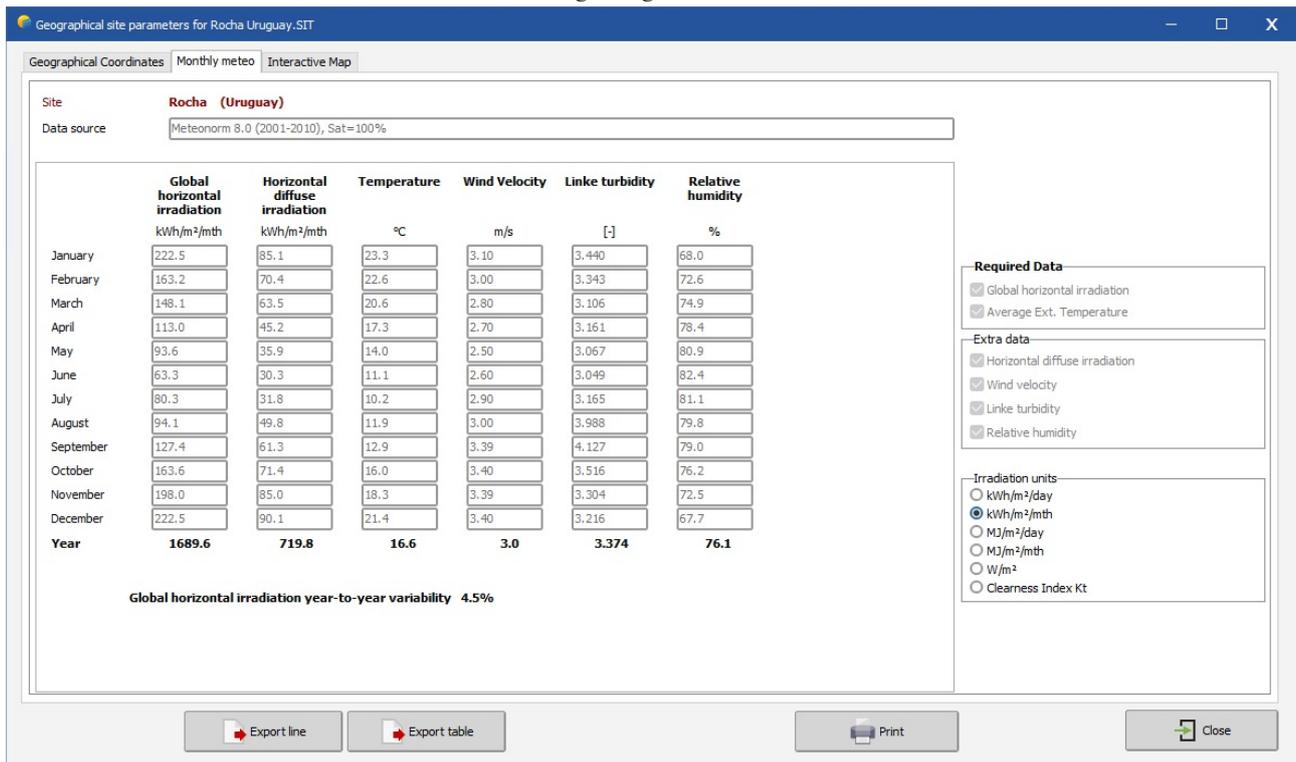
Cancel OK

(b) Condiciones adicionales para el diseño del proyecto.

Figura E.1: Ventanas de configuración del proyecto.



(a) Datos meteorológicos generales de la simulación.



(b) Datos meteorológicos específicos de la simulación.

Figura E.2: Ventanas de configuración y datos meteorológicos.

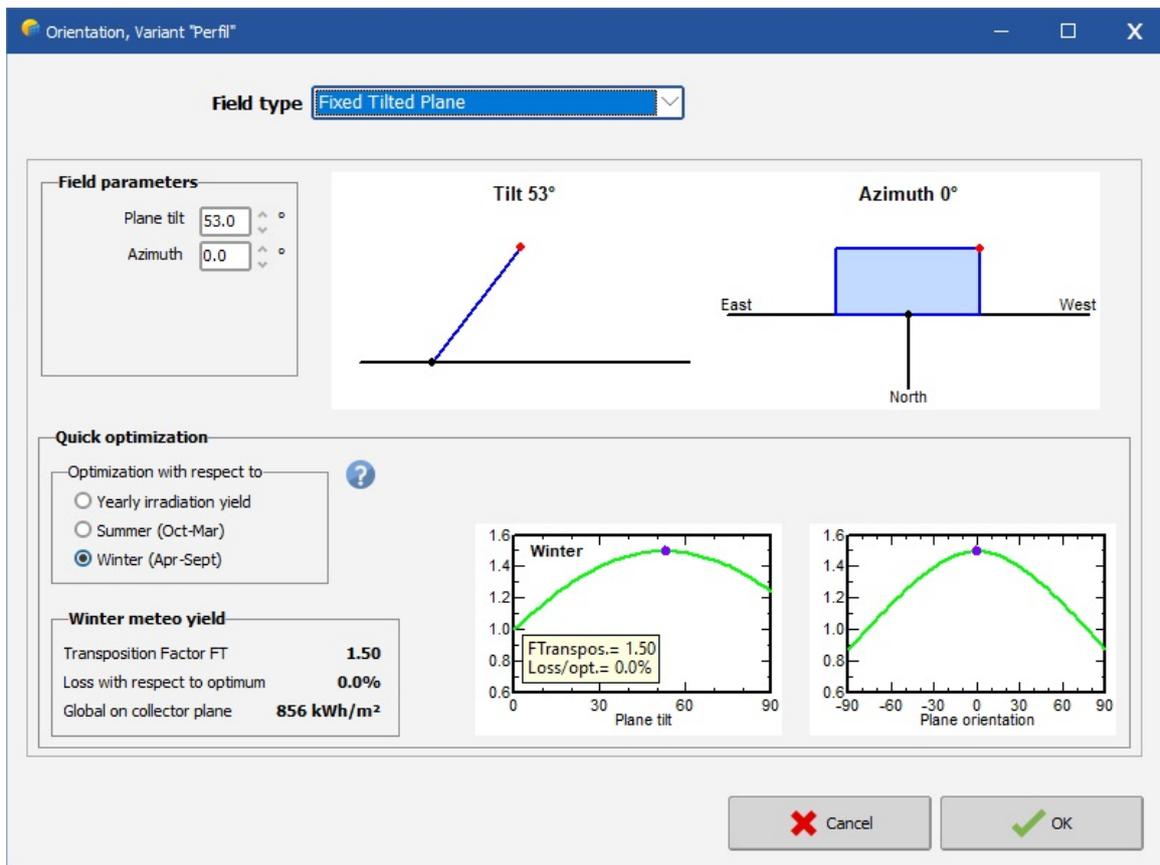


Figura E.3: Ventana de configuración de la orientación de la simulación.

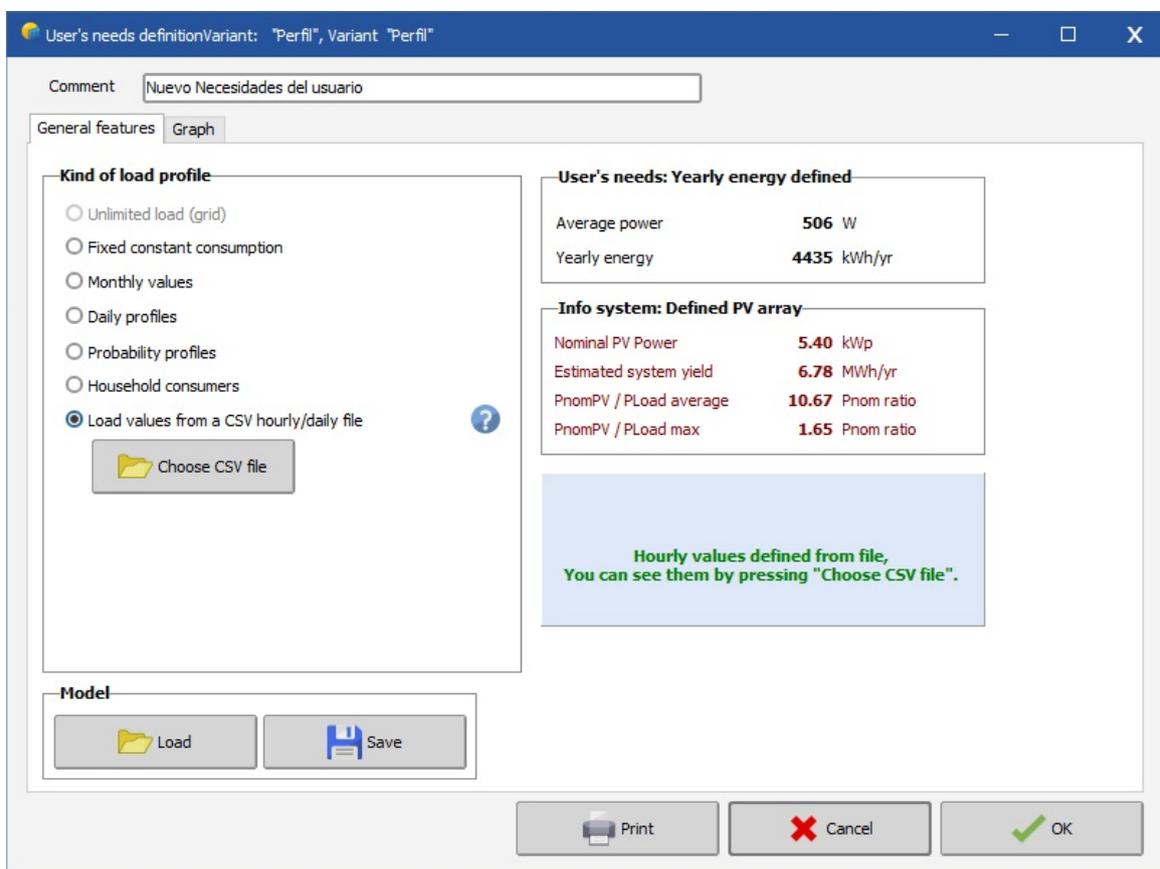


Figura E.4: Ventana de configuración de las necesidades del usuario.

Stand-alone system definition, Variant "Perfil", Variant "Perfil"

Av. daily needs: 12.1 kWh/day, Enter accepted PLOL: 1.0 %, Enter requested autonomy: 2.0 day(s), Battery (user) voltage: 48 V, Suggested capacity: 715 Ah, Suggested PV power: 4763 Wp (nom.)

Storage: Conjunto FV | Back-Up | Simplified sketch

**Procedure**  
 The Pre-sizing suggestions are based on the Monthly meteo and the user's needs definition  
 1. - Pre-sizing: Define the desired Pre-sizing conditions (PLOL, Autonomy, Battery voltage)  
 2. - Storage: Define the battery pack (default checkboxes will approach the pre-sizing)  
 3. - PV Array design: Design the PV array (PV module) and the control mode. You are advised to begin with a universal controller.  
 4. - Back-Up: Define an eventual Genset

**Specify the Battery set**  
 Sort batteries by:  voltage  capacity  manufacturer  
 Pylontech 48 V 51 Ah Li LFP US2000B 50Ah Since 2017 [Open]  
 Lithium-ion: The selected battery is a module  
 1 modules in series, 16 modules in parallel, Number of modules: 16, Number of elements: 480  
 80.0% Initial State of Wear (nb. of cycles), 80.0% Initial State of Wear (static)  
 Battery pack voltage: 48 V, Global capacity: 810 Ah, Stored energy (80% DOD): 35.0 kWh, Total weight: 384 kg, Nb. cycles at 80% DOD: 7500, Total stored energy during the battery life: 236 MWh

**Operating battery temperature**  
 Temper. mode: Fixed (air-conditioned), Fixed temperature: 25 °C  
 The battery temperature is important for the aging of the battery.

**User's needs**  
 Undefined, Night ratio: 50.5%, Aver. power: 506 W, Daily energy: 12.2 kWh  
**Battery pack**  
 16 in parallel, 48 V, Capacity: 810 Ah, Autonomy: 2.9 day, Stored energy: 35.0 kWh  
**PV Array**  
 6 str. of 2 modules, Nom. Power: 5.40 kWp, PV/Load: 10.7, Av. daily energy: 18.6 kWh  
**Controller**  
 MPPT converter, Nom. Power: 4.80 kW, PV/PCConv: 1.13, Thresholds: acc. to SOC

[Cancel] [OK]

(a) Configuración general del arreglo de baterías.

Definitions for a battery

Basic data | Detailed model parameters | Graphs | Sizes and Technology | Commercial data

Model: US2000B\_50Ah, Manufacturer: Pylontech, File name: Pylontech\_US2000B\_50Ah.BTR, Data source: Datasheet 2017, Original PVsyst database, Prod. Since 2017

Technology: Lithium-ion, LFP, Category: Rack-mount module,  Whole battery  Per element

**Basic parameters**  
 Nb of cells in Series/in parallel: 15 | 2 i.e. 30 cells, Nominal voltage: 48.0 V, Capacity at C10: 50.60 Ah, Internal resistance @ ref. temp.: 47.43 mΩ, Reference temperature: 20.0 °C, Coulombic efficiency: 96.0 %

**Behaviour at limits**  
 Charge Cut-Off Voltage: 54.0 V, Discharge Cut-Off Voltage: 37.5 V, Maximum charging current: 6.0 A, Maximum discharging current: 20.0 A, Minimum charging temperature: 5.0 °C, Minimum discharging temperature: -20.0 °C

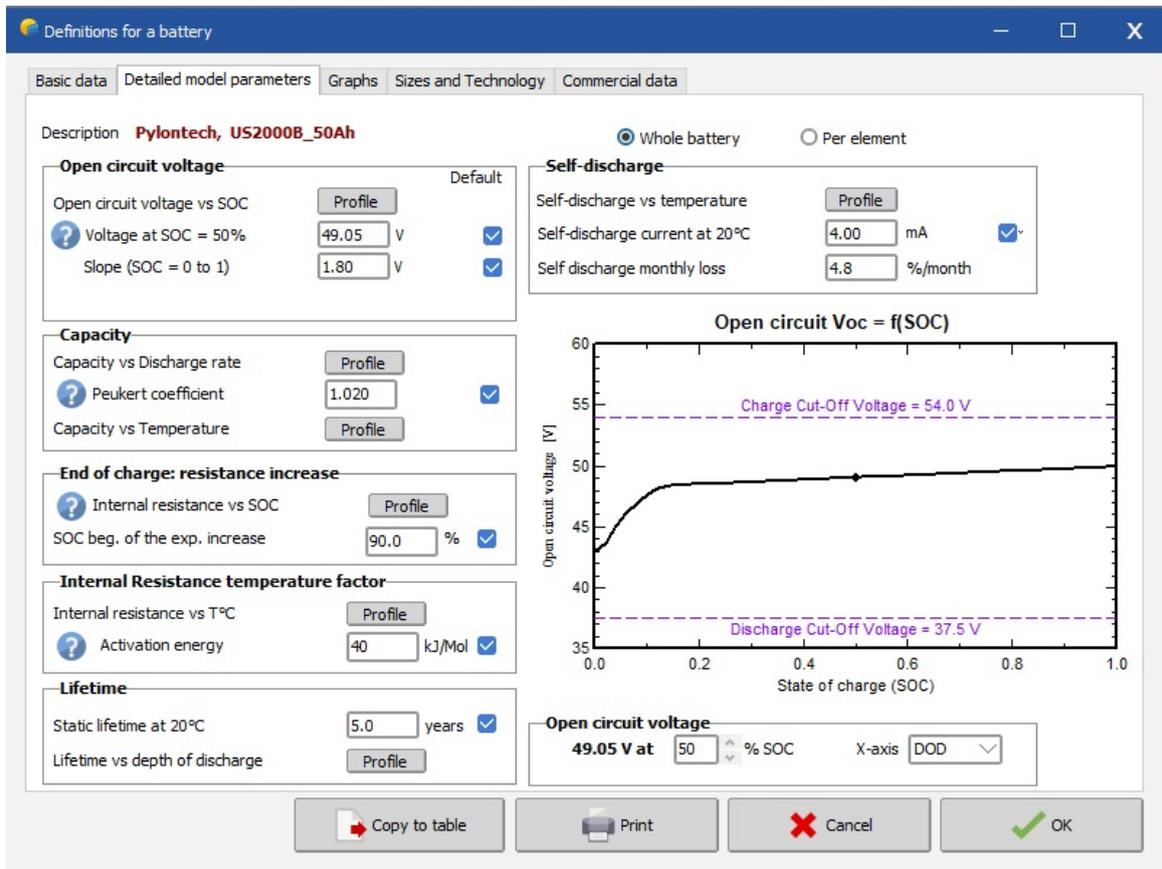
**Full battery Indicators**  
 Stored energy at DOD: 95 % 2.34 kWh, Total stored energy (6281 cycles): 14.7 MWh, Specific energy: 97 Wh/kg, Specific weight: 10 kg/kWh

**Info : Renormalization to C10**  
 Datasheet Nominal Capacity: 50.0 Ah, Defined for a discharging rate of: 5.00 Hours, =>Corresp. C10 acc. to Peukert model: 101 Ah

[Copy to table] [Print] [Cancel] [OK]

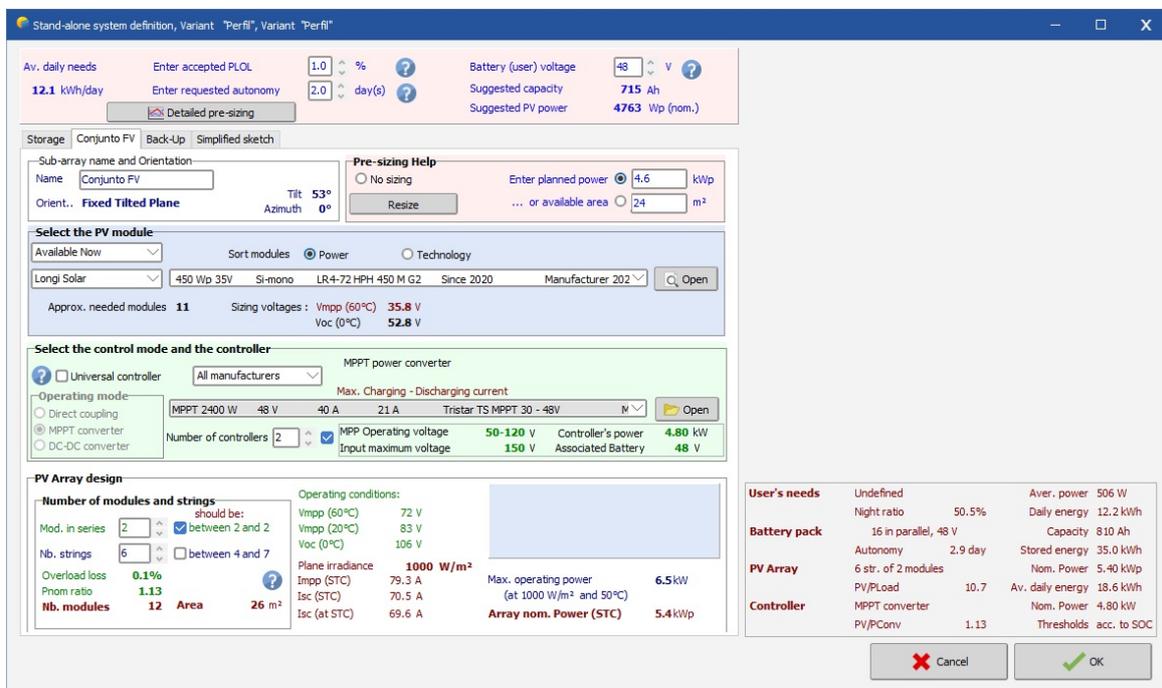
(b) Datos generales de las baterías.

Figura E.5: Ventanas de configuración y datos de las baterías.



(c) Parámetros del modelo de las baterías.

Figura E.5: Ventanas de configuración y datos de las baterías.



(a) Configuración general del arreglo fotovoltaico.

Figura E.6: Ventanas de configuración y datos del arreglo fotovoltaico.

Definition of a PV module

Basic data | Sizes and Technology | Model parameters | Additional Data | Commercial | Graphs

Model: LR4-72 HPH 450 M G2      Manufacturer: Longi Solar  
 File name: Longi\_LR4\_72\_HPH\_450\_M\_G2.PAN      Data source: Manufacturer 2020  
 Original PVsyst database      Prod. Since 2020

Nom. Power (at STC): 450.0 Wp      Tol. +/- 0.0 1.5 %  
 Technology: Si-mono

**Manufacturer specifications or other measurements**

Reference conditions	GRef	1000	W/m <sup>2</sup>	TRef	25	°C
Short-circuit current	Isc	11.600	A	Open circuit Voc	49.30	V
Max Power Point	Imp	10.850	A	Vmpp	41.50	V
Temperature coefficient	muIsc	5.8	mA/°C	Nb cells	72	x 2
	or muIsc	0.050	%/°C			

**Model summary**

**Main parameters**

R shunt	600 Ω
Rsh(G=0)	2500 Ω
R serie model	0.25 Ω
R serie max.	0.25 Ω
R serie apparent	0.40 Ω

**Model parameters**

Gamma	0.978
IoRef	0.02 nA
muVoc	-140 mV/°C
muPMax fixed	-0.34 /°C

**Internal model result tool**

Operating conditions	GOper	1000	W/m <sup>2</sup>	TOper	25	°C
Max Power Point	Pmpp	451.2	W	Temper. coeff.	-0.34	%/°C
	Current Imp	11.04	A	Voltage Vmpp	40.9	V
Short-circuit current	Isc	11.60	A	Open circuit Voc	49.3	V
Efficiency	/ Cells area	22.86	%	/ Module area	20.76	%

Show Optimization    Copy to table    Print    Cancel    OK

(b) Datos generales de los paneles fotovoltaicos.

Definition of a PV module

Basic data | Sizes and Technology | Model parameters | Additional Data | Commercial | Graphs

Description: Longi Solar, LR4-72 HPH 450 M G2

**Module**

Length	2094	mm
Width	1038	mm
Thickness	35.0	mm
Weight	23.50	kg
Module area	2.174	m <sup>2</sup>

Definition of Module's sizes is mandatory: it is used for the determination of the "usual" efficiency.  
 Cells area is facultative: if defined it allows for the definition of the efficiency at cell level.

**Cells**

In series	72	
In parallel	2	
Cell area	137.1	cm <sup>2</sup>
Total nb. cells	144	
Cells area	1.974	m <sup>2</sup>

**Module technology and specificities**

Frame: Aluminum  
 Structure: Tempered AR glass  
 Connections: Glass-Foil, Jbox IP68, MC4 EVO2 or mateable  
 PERC Half-cut

**Maximum Array Voltage**

Absolute maximum voltage of the Array in any conditions (i.e. Voc at lowest possible ambient temperature).

Maximum voltage IEC: 1500 V  
 Maximum voltage UL (US): 1500 V

**By-pass protection diodes**

Nb. of submodules: 3 /module (i.e. functional by-pass diodes)

Submodule partition:

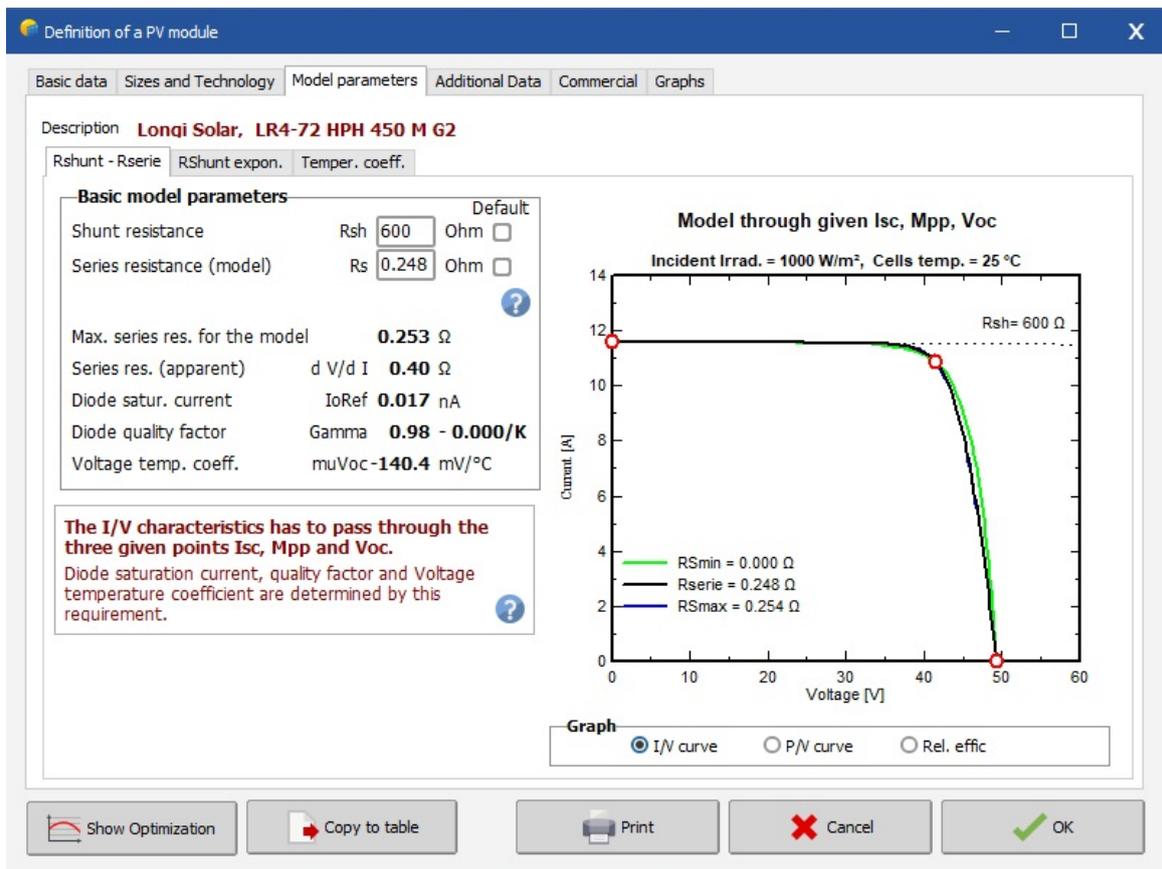
In length     Twin half cells  
 In width     Shingled cells  
 Other

Tile module  
 CPV: Concentrating module  
 Bifacial module

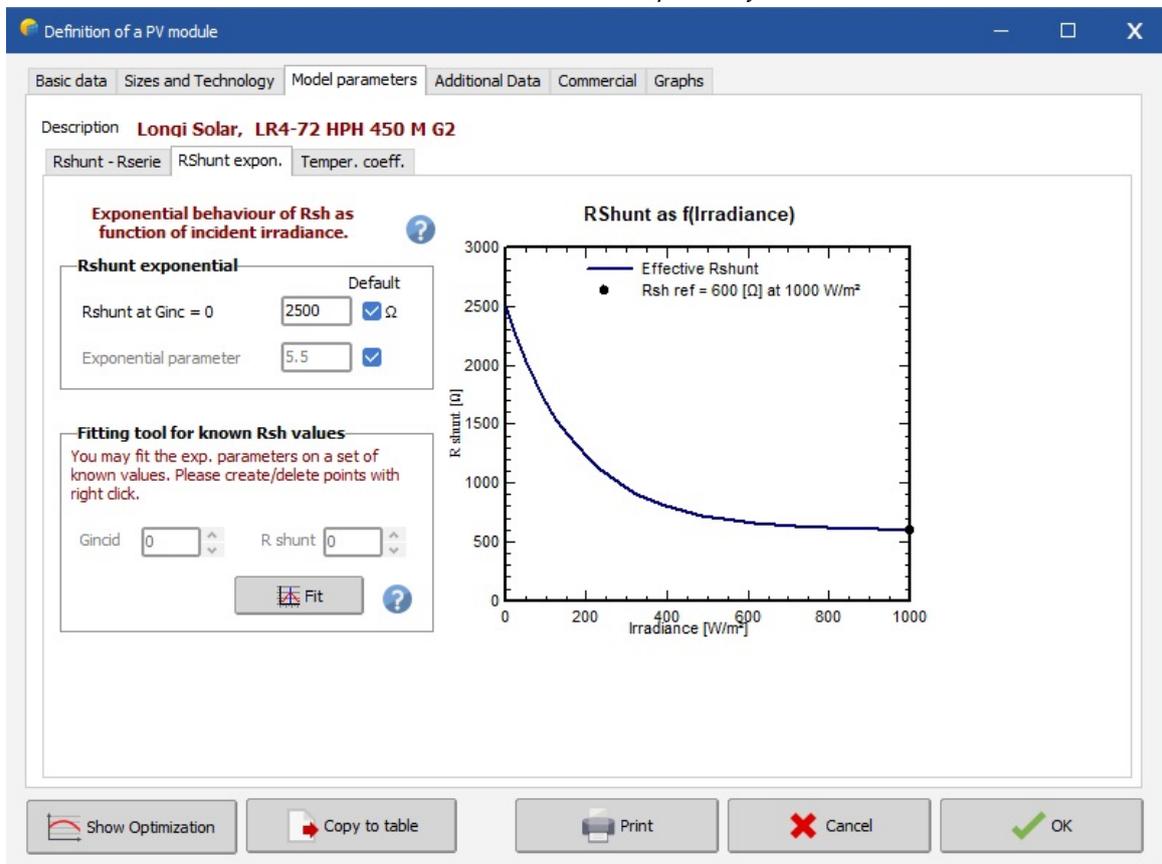
Show Optimization    Copy to table    Print    Cancel    OK

(c) Datos de los paneles fotovoltaicos.

Figura E.6: Ventanas de configuración y datos del arreglo fotovoltaico.

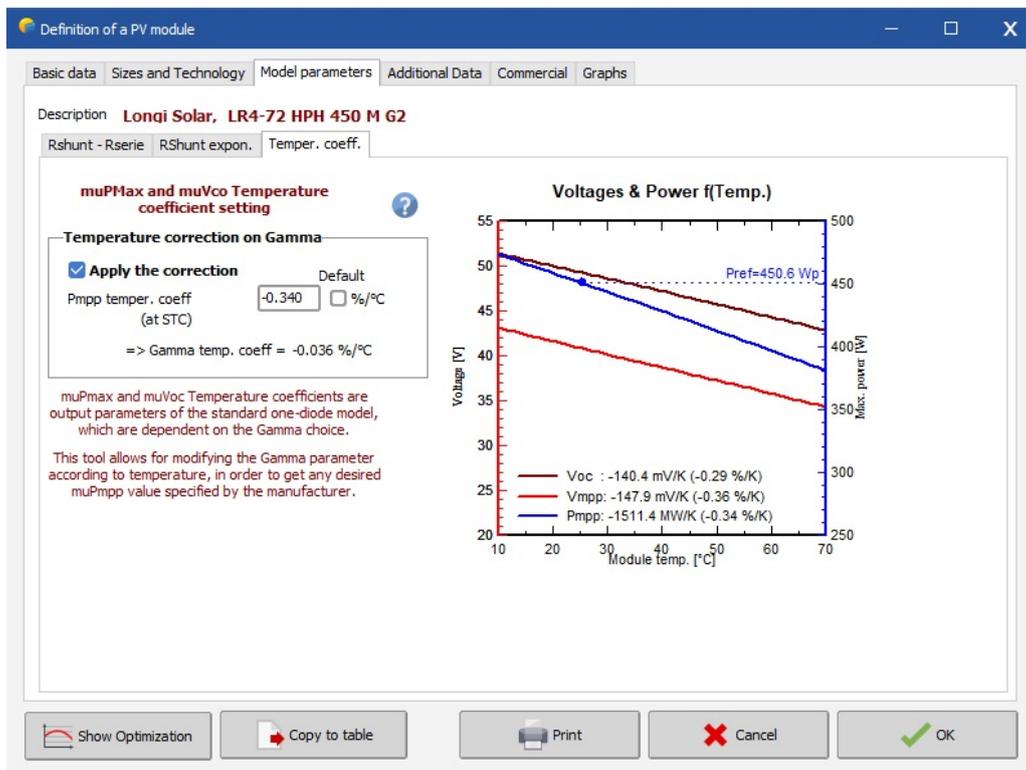


(d) Parámetros del modelo de los paneles fotovoltaicos.

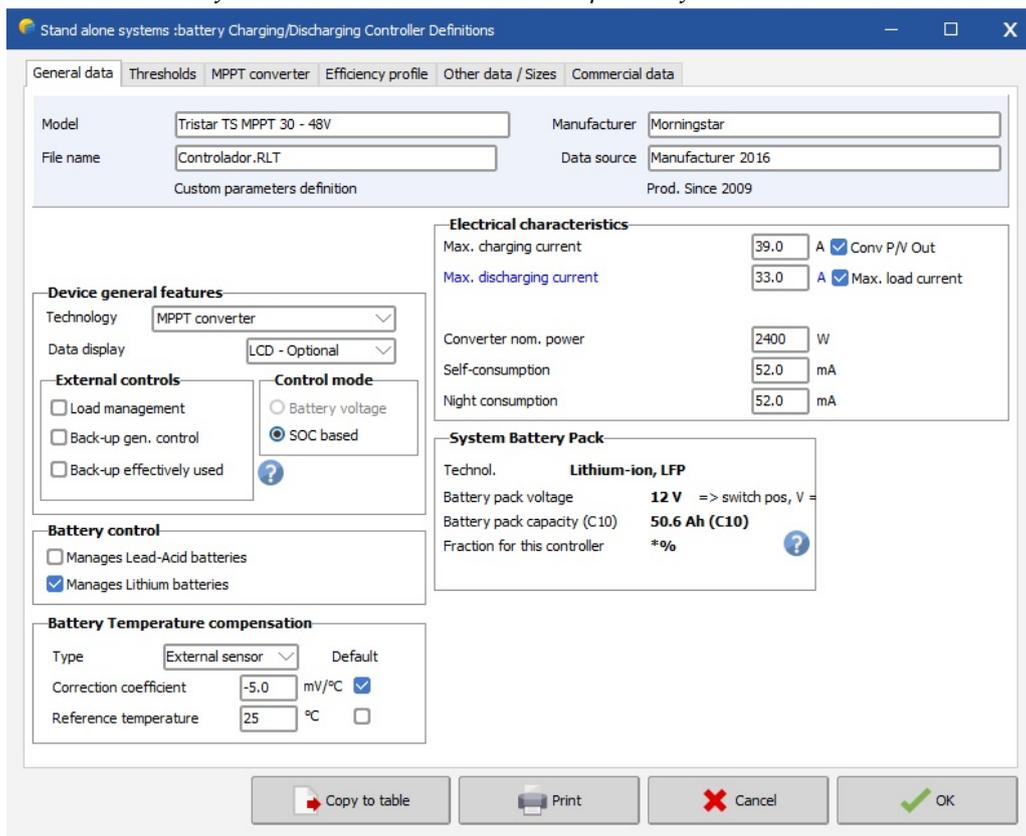


(e) Parámetros del modelo de los paneles fotovoltaicos.

Figura E.6: Ventanas de configuración y datos del arreglo fotovoltaico.



(f) Parámetros del modelo de los paneles fotovoltaicos.



(g) Datos del controlador del arreglo fotovoltaico.

Figura E.6: Ventanas de configuración y datos del arreglo fotovoltaico.

Stand alone systems :battery Charging/Discharging Controller Definitions

General data | **Thresholds** | MPPT converter | Efficiency profile | Other data / Sizes | Commercial data

Description **Morningstar, Tristar TS MPPT 30 - 48V**

**Controller device with adjustable thresholds**

**Input side (PV solar)**

**Charging Thresholds**

Triggering OFF (Vmax)	50.61 V	SOC	0.96	<input checked="" type="checkbox"/>
Triggering ON (Vmin)	49.59 V	SOC	0.80	<input checked="" type="checkbox"/>

**Load Command**

**Discharging Thresholds**

Triggering OFF (Vmin)	46.70 V	SOC	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>
Triggering ON (Vrecov.)	48.78 V	SOC	0.35	<input checked="" type="checkbox"/>

**Thresh. specified as**

Voltage ?

SOC ?

**Values**

Per element

Battery pack

**Conditions for SOC <=> Voltage**

Battery Temperature: 25.0 °C

Charging Current: 24.2 A

Discharging Current: -33.0 A

Thresholds detailed study ?

Copy to table | Print | Cancel | OK

(h) Límites del controlador para la carga y descarga.

Stand alone systems :battery Charging/Discharging Controller Definitions

General data | **Thresholds** | MPPT converter | Efficiency profile | Other data / Sizes | Commercial data

Description **Morningstar, Tristar TS MPPT 30 - 48V**

**Input side (DC PV field)**

Minimum MPP Voltage	50 V
Maximum MPP Voltage	120 V
Maximum Array Voltage	150 V
Power Threshold	5.0 W

**Output (Battery and Load)**

Nominal output voltage	50 V
Nominal output power	2.4 kW
Maximum output power	2.4 kW
Nominal output current	48.0 A

**Operating conditions**

**Operating mode**

MPPT

Fixed voltage

**Behaviour at Pnom**

Limitation ?

Cut

**Behaviour at Vmin/Vmax**

Limitation ?

Cut

**Efficiency**

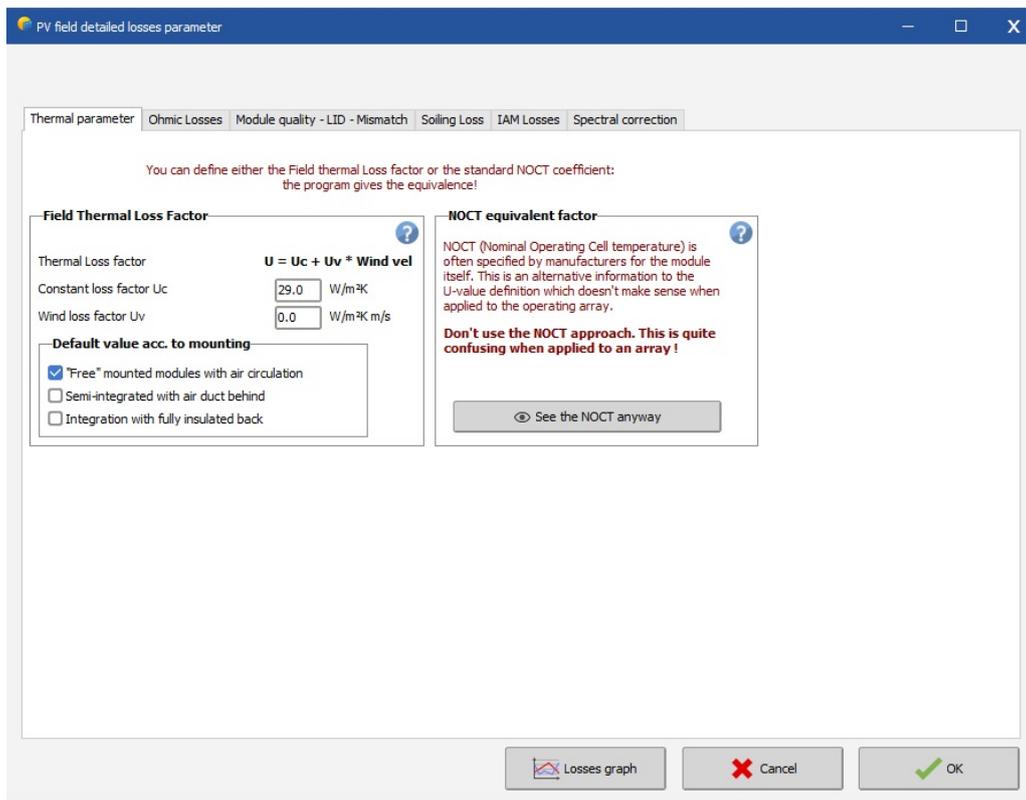
Maximum efficiency	98.5%
European normalised average efficiency	97.7% ?

These values are computed from the efficiency profile

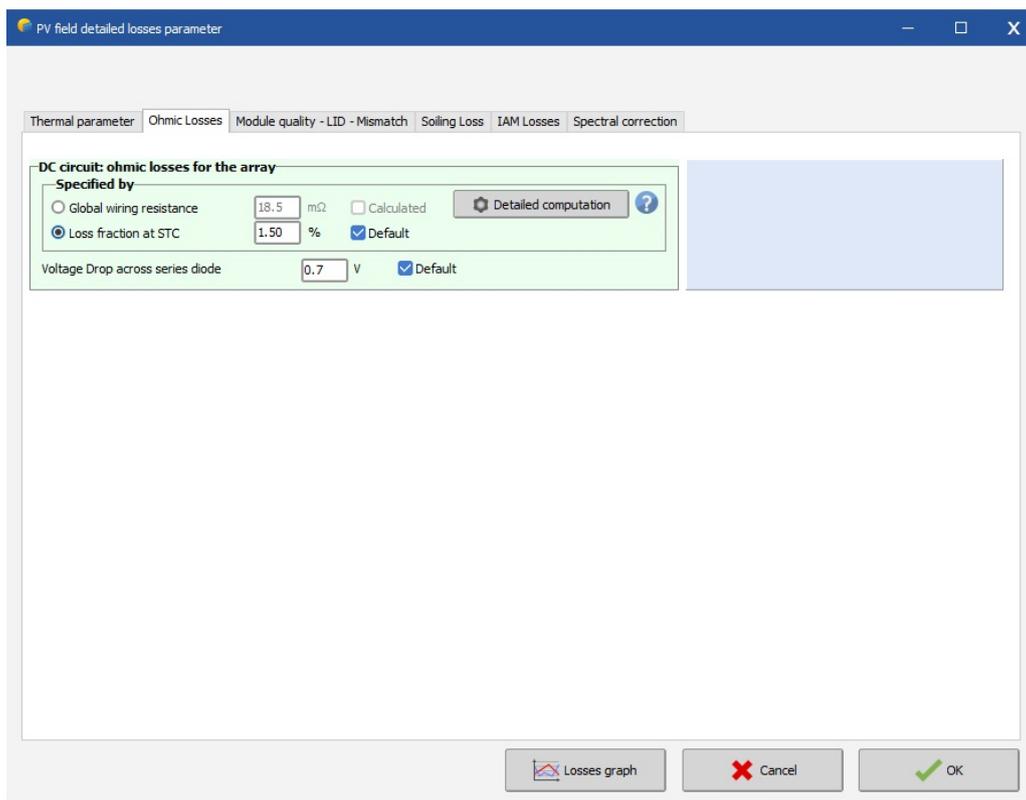
Copy to table | Print | Cancel | OK

(i) Configuración del MPPT del controlador.

Figura E.6: Ventanas de configuración y datos del arreglo fotovoltaico.

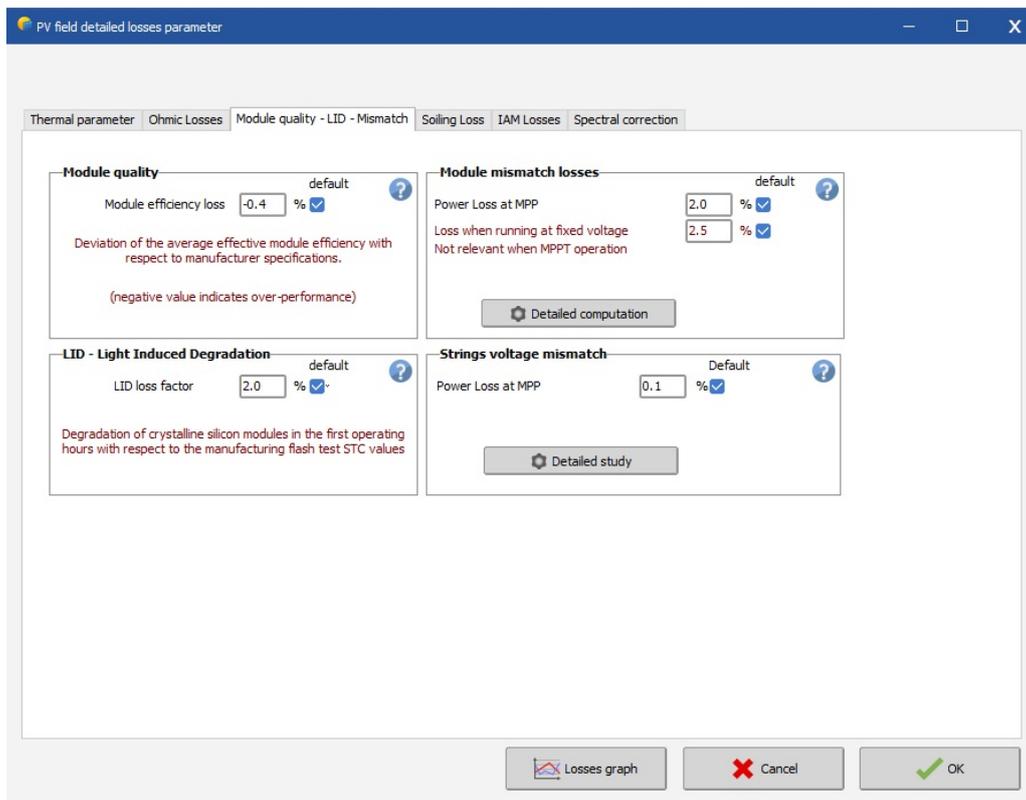


(a) Pérdidas térmicas.

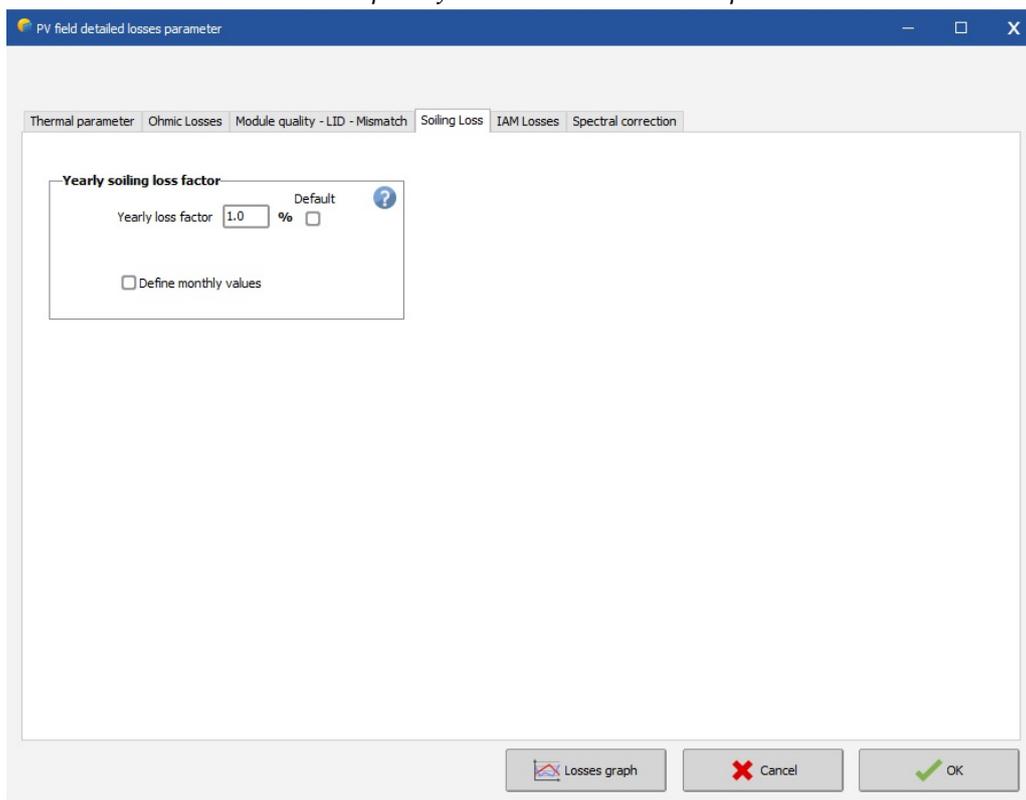


(b) Pérdidas óhmicas.

Figura E.7: Ventanas de configuración de pérdidas de eficiencia.

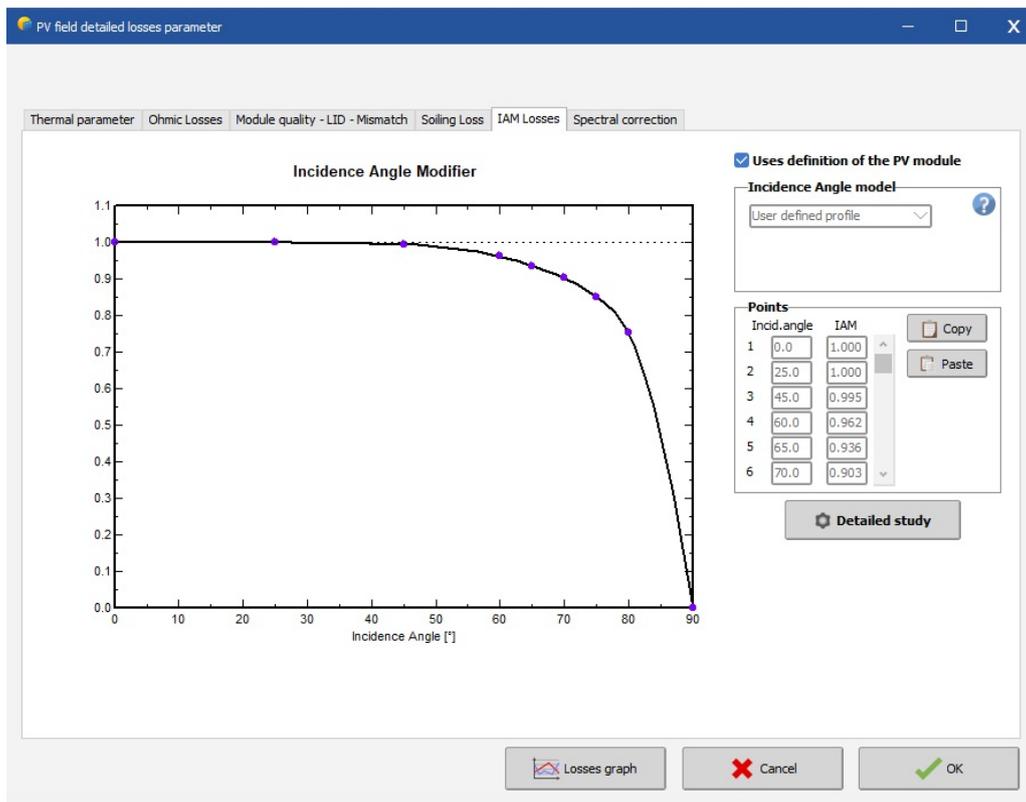


(c) Pérdidas por diferencia de calidad entre paneles.

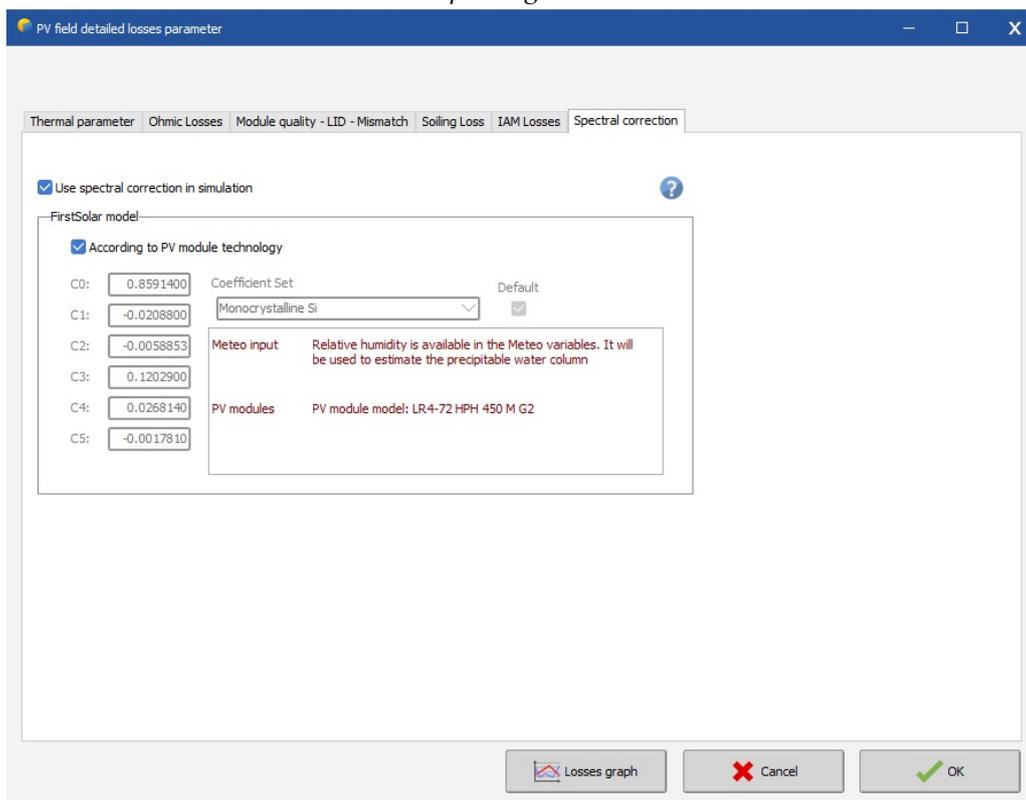


(d) Pérdidas por suciedad.

Figura E.7: Ventanas de configuración de pérdidas de eficiencia.



(e) Pérdidas por ángulo de incidencia.



(f) Corrección espectral.

Figura E.7: Ventanas de configuración de pérdidas de eficiencia.

## F. Gráficas de variación anual del SOC

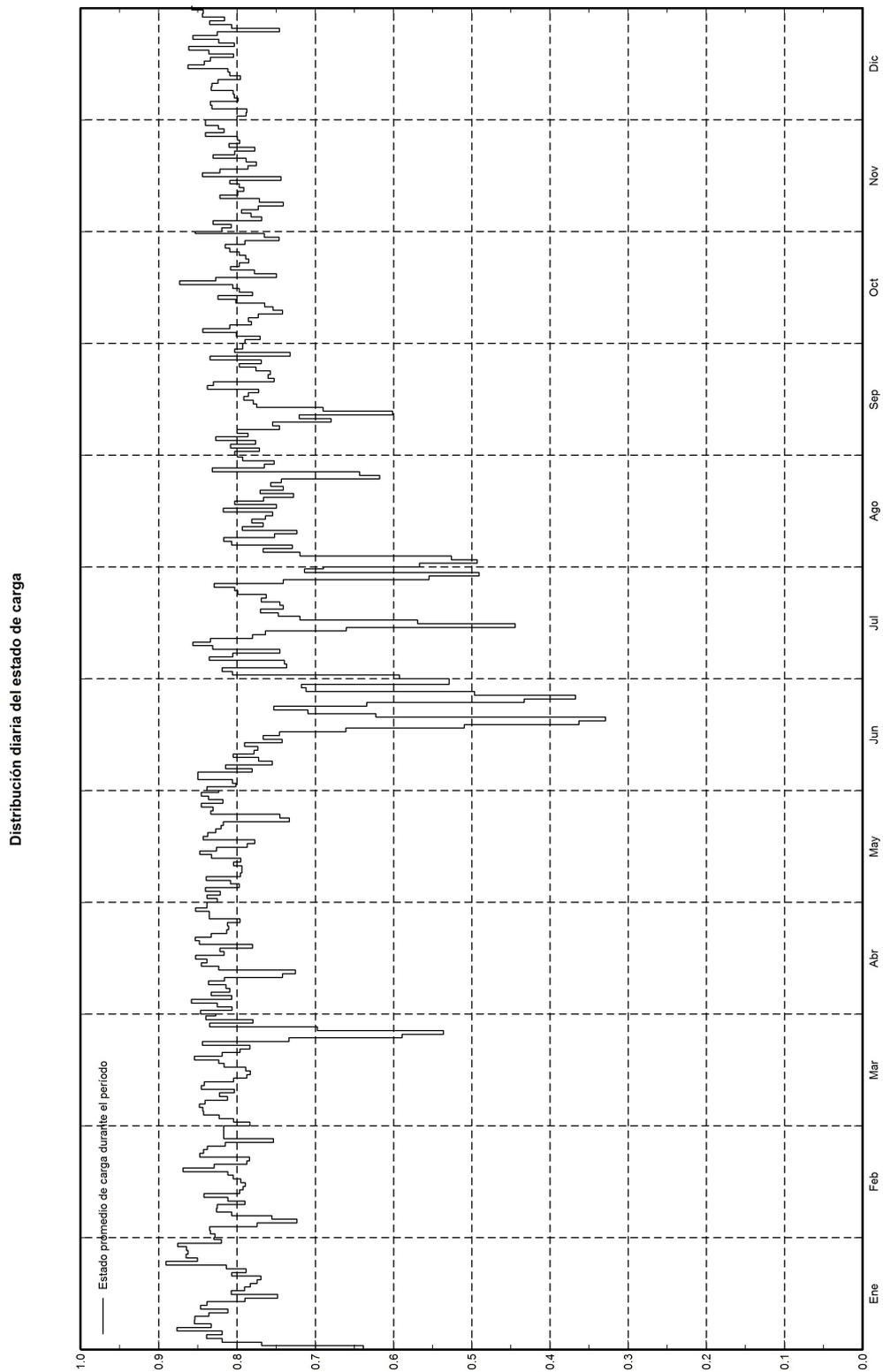


Figura F.1: Variación anual del SOC para un arreglo de 14 baterías en paralelo, 2 paneles en serie y 7 paneles en paralelo.

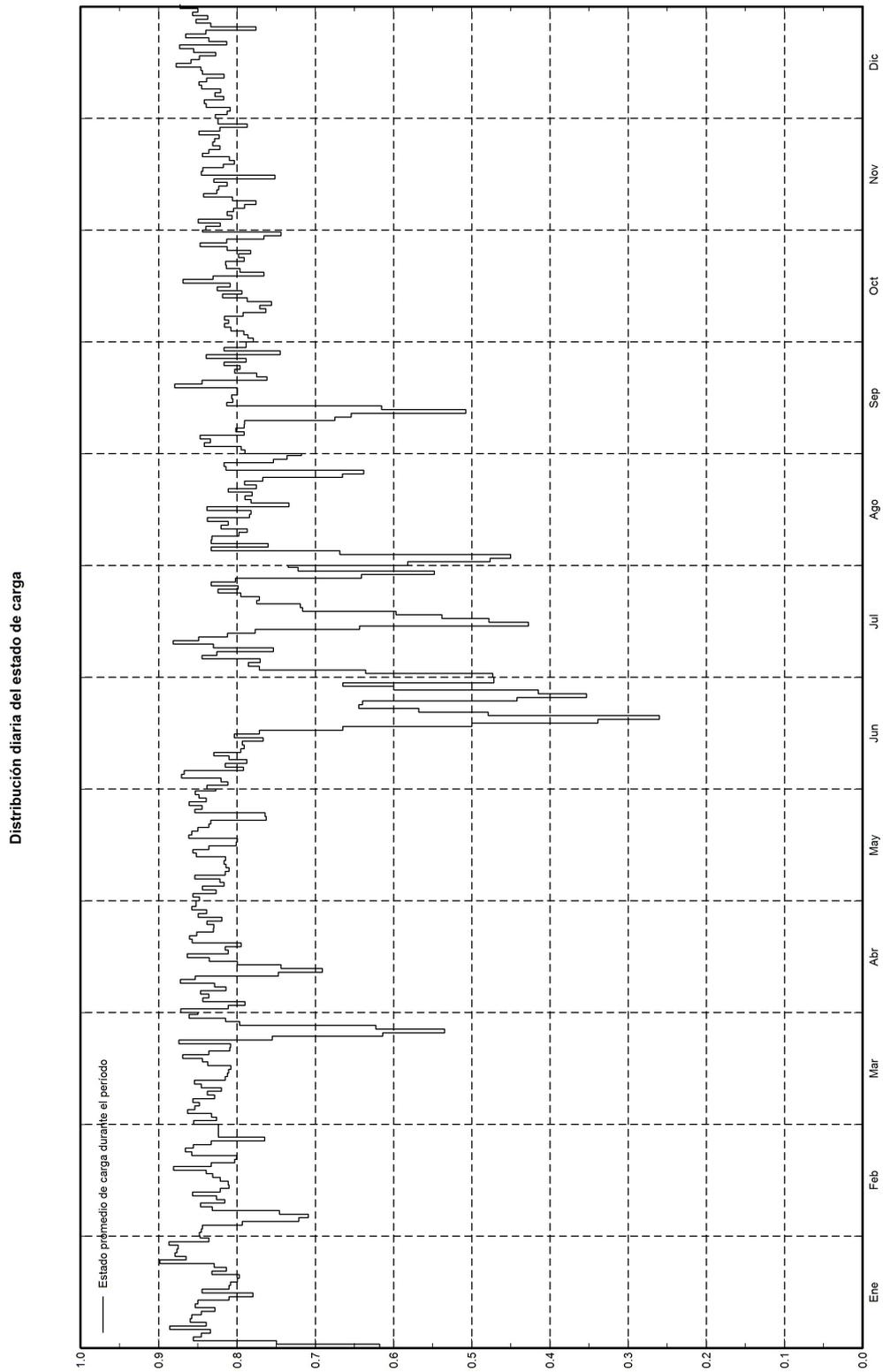


Figura F.2: Variación anual del SOC para un arreglo de 16 baterías en paralelo, 2 paneles en serie y 6 paneles en paralelo.

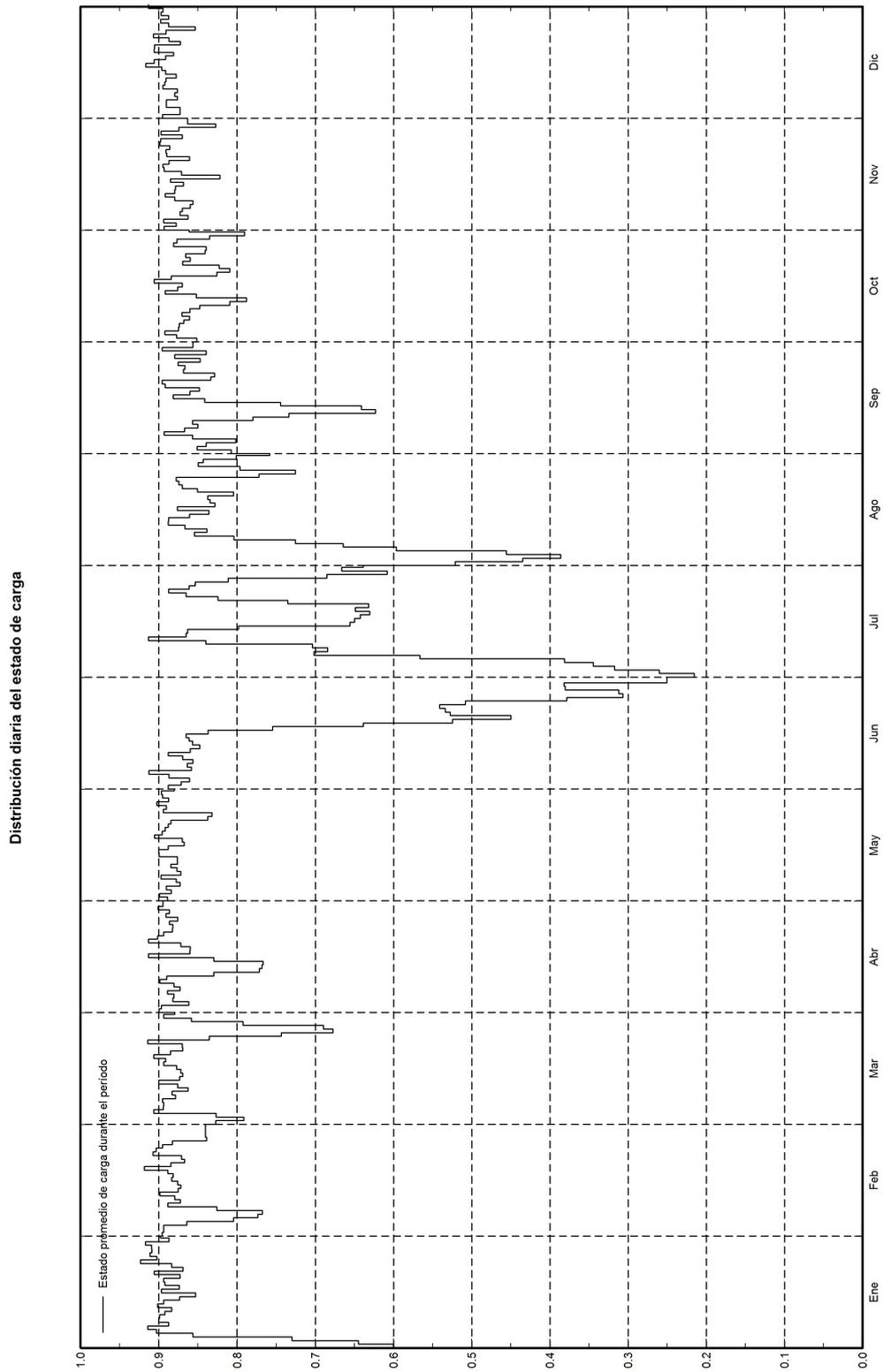


Figura F.3: Variación anual del SOC para un arreglo de 27 baterías en paralelo, 2 paneles en serie y 5 paneles en paralelo.

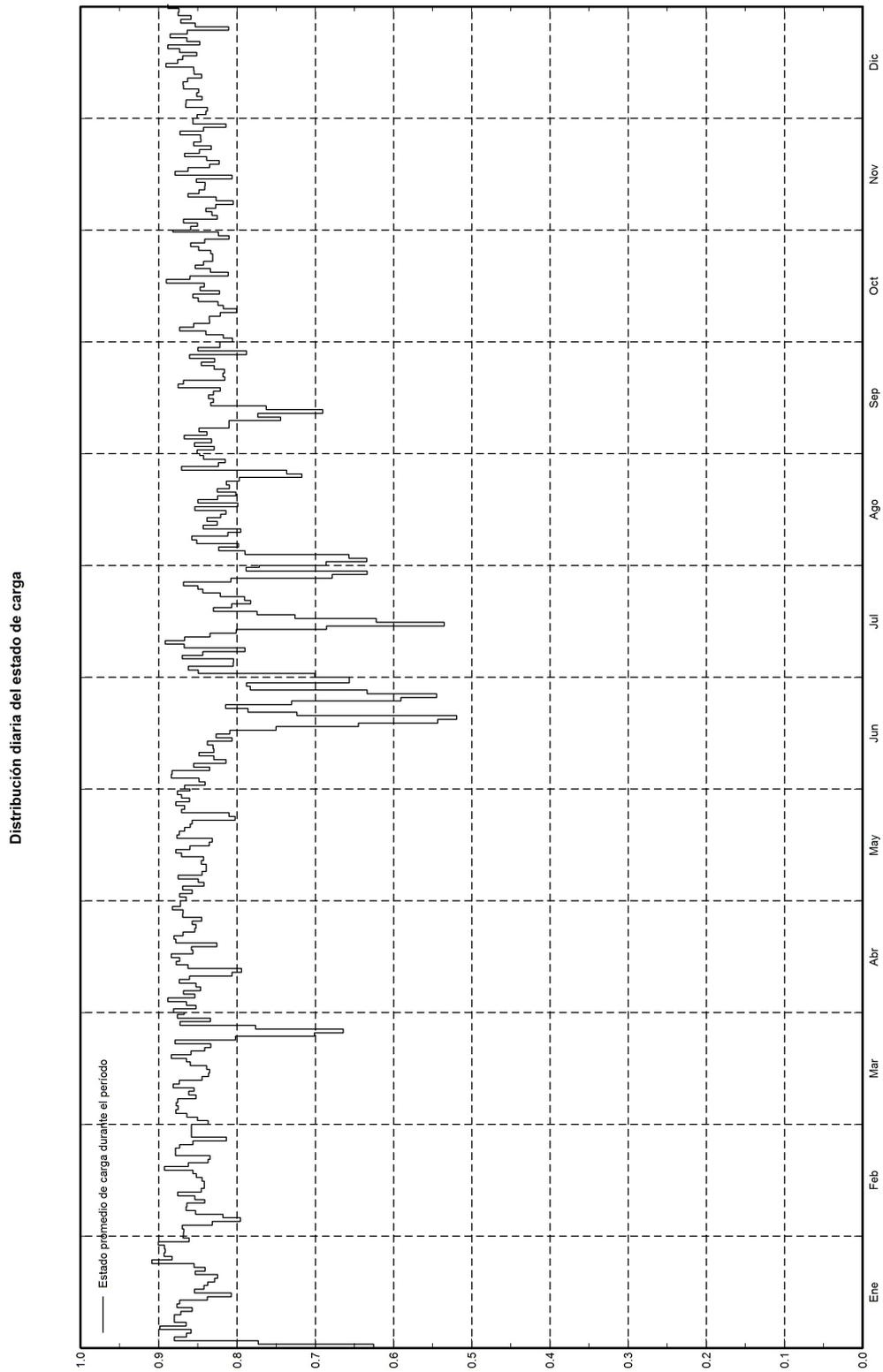


Figura F.4: Variación anual del SOC para un arreglo de 20 baterías en paralelo, 2 paneles en serie y 7 paneles en paralelo.