



UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA
FACULTAD DE INGENIERÍA



Validación de los Modelos de Predicción utilizados por VirtualBat para Simular los Estados de Carga y Salud de Baterías de Litio NMC a través de Ensayos Prácticos de Laboratorio

MEMORIA DE PROYECTO PRESENTADA A LA FACULTAD DE INGENIERÍA DE LA UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA POR

Diego Balbiani, Rodrigo Fenocchi

EN CUMPLIMIENTO PARCIAL DE LOS REQUERIMIENTOS PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO ELECTRICISTA.

TUTOR

Ing. Federico Arismendi Universidad de la República
Ing. Juan Pedro Carriquiry Universidad de la República

TRIBUNAL

Dra. Érika Teliz Universidad de la República
Dr. Ing. Santiago Martínez Universidad de la República
Ing. Andrés Cardozo Universidad de la República

Montevideo
29 de Mayo del 2023

Validación de los Modelos de Predicción utilizados por VirtualBat para Simular los Estados de Carga y Salud de Baterías de Litio NMC a través de Ensayos Prácticos de Laboratorio, Diego Balbiani, Rodrigo Fenocchi.

Esta tesis fue preparada en L^AT_EX usando la clase iietesis (v1.1).

Contiene un total de 126 páginas.

Compilada el martes 15 agosto, 2023.

<http://iie.fing.edu.uy/>

“ Las especies que sobreviven no son las más fuertes, ni las más rápidas, ni las más inteligentes, sino aquellas que se adaptan mejor al cambio ”

CHARLES DARWIN

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Agradecimientos

Un especial agradecimiento a todas las personas que nos acompañaron de principio a fin, a quienes participaron de alguna forma de este recorrido, y a todos los que nos apoyaron e hicieron posible culminar este proyecto.

A la Facultad de Ingeniería por brindar un espacio propicio y proporcionar las herramientas necesarias para realizar los ensayos, a Mercedes Benz por donar la batería utilizada para la validación del software, y a Chroma por la capacitación brindada para el uso adecuado del potenciostato.

También agradecer al grupo de VirtualBat por inducirnos al software de simulación de baterías y a Federico Calvello por su disposición y asesoramiento durante los ensayos realizados.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Summary

In this project, motivated by the creation of the VirtualBat [1] software capable of simulating the behavior of the batteries present in different electric vehicles, we tried to validate its prediction models used to estimate the states of charge and health for NMC Lithium batteries. For this, we present different practical laboratory tests that, through a battery cycler, were applied to different cells of the same chemistry in order to obtain not only their response to different parameters considered, but also the real value of their states of charge and health. For this, a workbench was set up in the Electric Vehicles Laboratory of the UDELAR Faculty of Engineering and, with the rigorous security measures implemented, 322 effective constant current discharge cycles and 257 customized Class 3 WLTC cycles were made.

As a result, it was possible to adequately validate the simulations carried out by VirtualBat and verify that, although the software does not know the first useful cycles that batteries can make at the beginning of their lives, it presents a good understanding of the real behavior of an electric vehicle. Consequently, we were not only able to make great findings on the real behavior of the new cells, whose capacity loss deviates from the considered linearity, but also to develop a more realistic model of exponential aging capable of estimating more accurately their state of health.

Finally, the results obtained were compared with those simulated by VirtualBat for the BEV Renault ZOE 22, as it presents a battery very similar to the one tested, and corrections to the software were proposed based on the differences found.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Resumen

En este proyecto, motivados por la creación del software VirtualBat [1] capaz de simular el comportamiento de las baterías presentes en distintos vehículos eléctricos, pretendimos validar sus modelos de predicción utilizados para estimar los estados de carga y de salud para las baterías de Litio NMC. Para ello, presentamos diferentes ensayos prácticos de laboratorio que, a través de un ciclador de baterías, fueron aplicados sobre distintas celdas de igual química con el fin de obtener, no solo su respuesta a distintos parámetros considerados, sino también el valor real de su estado de carga y de salud. Para ello, se montó un banco de trabajo en el Laboratorio de Vehículos Eléctricos de la Facultad de Ingeniería de la UDELAR y, con las rigurosas medidas de seguridad implementadas, se realizaron 322 ciclos efectivos de descarga a corriente constante y 257 WLTC Clase 3 personalizados.

Como resultado, fue posible comparar las simulaciones realizadas por VirtualBat con los datos experimentales y comprobar que, si bien el software desconoce los primeros ciclos útiles que las baterías pueden realizar al comienzo de sus vidas, el mismo presenta un buen entendimiento del comportamiento real de un vehículo eléctrico. Por consiguiente, no solo pudimos realizar algunos hallazgos en el comportamiento real que presentaron las celdas nuevas, cuya pérdida de capacidad se aparta de la linealidad considerada, sino también ajustarla a un modelo de envejecimiento exponencial capaz de estimar con mayor exactitud el estado de salud de las mismas.

Finalmente, se compararon los resultados obtenidos con los simulados por VirtualBat para el BEV Renault ZOE 22, por presentar una batería muy similar a la ensayada, y se propusieron correcciones al software en base a las diferencias encontradas.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Acrónimos

Al Aluminio.

B Boro.

BEV Vehículo eléctrico a batería (Battery Electric Vehicle).

CC Corriente constante (Constant Current).

CCCV Corriente Constante Tensión Constante (Constant Current Constant Voltage).

Co Cobalto.

Cr Cromo.

Cu Cobre.

DOD Profundidad de descarga (Depth Of Discharge).

EV Vehículo eléctrico (Electric Vehicle).

Fe Hierro.

Ga Galio.

HEV Vehículo eléctrico híbrido (Hybrid Electric Vehicle).

LAM Pérdida de Material Activo (Loss Active Material).

LCM Lithium Cobalt Manganese.

LCO Lithium Cobalt Oxide.

LFP Litio Hierro Fosfato (Lithium Ferrum Phosphate).

Li Litio.

LLI Lithium Loss Inventory.

Acrónimos

LMO Lithium Manganese Oxide.

LTO Lithium Titanium Oxide.

Mn Manganese.

Na Sodio.

NCA Níquel Cobalto Aluminio (Lithium Nickel Cobalt Aluminom Oxide).

NCO Níquel Cobalt Oxide.

Ni Níquel.

NMC Níquel Manganesio Cobalto (Nickel Manganese Cobalt Oxide).

NMO Níquel Manganese Oxide.

OCV Tensión de circuito abierto (Open Circuit Voltage).

ORI Incremento de Resistencia Óhmica (Ohmic Resistance Increase).

Sc Escandio.

SEI Interfaz de Electrolito Sólido (Solid Electrolyte Interface).

SOC Estado de carga (State Of Charge).

SOH Estado de salud (State of Health).

SSAA Servicios Auxiliares.

Ti Titanio.

UDELAR Universidad de la República.

UTE (Administración Nacional de Usinas y Trasmisiones Eléctricas).

V Vanadio.

WLTC Ciclos de ensayo de vehículos ligeros armonizados a nivel mundial (World-wide Harmonized Light Vehicles Test Cycles).

Zn Zinc.

Tabla de contenidos

Agradecimientos	III
Summary	v
Resumen	VII
Acrónimos	IX
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes y Motivación	1
1.2. Objetivos del proyecto	2
1.3. Metodología de trabajo	2
2. Baterías	5
2.1. Conceptos Generales	5
2.1.1. La celda electroquímica	5
2.1.2. Tensiones de celda	8
2.2. La celda de Ion-Litio	10
2.2.1. El ánodo	10
2.2.2. El cátodo, químicas y estructuras	13
2.2.3. El electrolito	17
2.2.4. El aglutinante	18
2.2.5. Envejecimiento por ciclado	19
2.2.6. Modelado eléctrico	24
3. Software VirtualBat	27
3.1. Descripción y Alcance	27
3.2. Utilidad del Programa	28
3.3. Diseño y Modelado del Vehículo Eléctrico	29
3.3.1. Generalidades	30
3.3.2. Dependencia de los Parámetros	30
3.3.3. Cálculo del Estado de Carga y del Estado de Salud	35
4. Banco de Trabajo	41
4.1. Equipos Utilizados	41
4.2. Conexionado y Estructura Aplicada	43

Tabla de contenidos

4.3. Medidas de Seguridad Implementadas	45
5. Ensayos Realizados sobre la Batería	47
5.1. Determinación de la Química	48
5.2. Determinación de la Resistencia Interna y de la Tensión de Vacío en función de la Temperatura	48
5.3. Determinación de la Resistencia Interna y de la Tensión de Vacío en función del Estado de Carga	50
5.4. Envejecimiento por ciclado a corriente constante y determinación de la Resistencia Interna en función del número de Ciclos.	51
5.5. Envejecimiento por ciclado para ciclos WLTC	52
6. Resultados Obtenidos	59
6.1. Química de la Batería	59
6.2. Resistencia Interna y Tensión de Vacío en función de la Temperatura	61
6.3. Resistencia Interna y Tensión de Vacío en función del Estado de Carga	63
6.4. Envejecimiento por ciclado a corriente constante y determinación de la Resistencia Interna en función del número de Ciclos.	64
6.5. Envejecimiento por ciclado para ciclos WLTC	69
7. Validación del Software VirtualBat	77
7.1. Dependencia de Parámetros	77
7.1.1. Tensión de Vacío	78
7.1.2. Resistencia Interna	79
7.2. Estado de Carga	82
7.3. Estado de Salud	83
8. Modificaciones Sugeridas para el Software VirtualBat	89
9. Conclusiones	91
9.1. Trabajos Futuros	92
A. Referencias de Matlab	93
A.1. Algoritmo SOH VirtualBat	93
A.2. Parámetros Renault Zoe 22	94
Referencias	101
Índice de tablas	104
Índice de figuras	106

Capítulo 1

Introducción

A lo largo de la historia de la humanidad, el ser humano se ha ido enfrentando a diversas amenazas que le han servido como oportunidad para evolucionar. Forma parte de nuestra naturaleza la habilidad que disponemos para adaptarnos al cambio, que ha sido y será de vital importancia para seguir subsistiendo como especie. En un mundo actual de tan rápido crecimiento, es fundamental moverse en sintonía con los nuevos desafíos que se presentan para que, ayudados por el constante avance tecnológico, podamos evolucionar.

El calentamiento global es una realidad que hoy todos conocemos, pero pocos están dispuestos a aceptarla. Los altos niveles de contaminación actual, seguidos por los constantes aumentos de temperatura, están imposibilitando el desarrollo natural de la vida. Países de todo el mundo han ido adoptando medidas ecológicas para frenar esta nueva amenaza que se presenta, pero es necesario mantener el cambio para lograr revertir la situación por completo. Siendo una sociedad energética, es imprescindible modificar las contaminantes fuentes de energía de las cuales actualmente nos abastecemos, y para ello, los gobiernos han ido generando grandes incentivos para motivar la inevitable transición hacia las energías renovables que son claves para lograr completar el cambio. Con una dependencia casi exclusiva de los hidrocarburos en la mayoría de las actividades que se desarrollan, este gran desafío lleva tiempo y recursos para poder implementarse por completo. Por ello, las transformaciones de los sectores elementales son pilares de suma importancia para poder lograrlo, y la movilidad eléctrica es uno de ellos, en donde las baterías juegan un papel fundamental.

1.1. Antecedentes y Motivación

En la actualidad, Uruguay cuenta con más del 90% de su matriz energética compuesta por energías renovables [2], por lo que hace sentido la transición hacia la movilidad eléctrica. Las baterías son el elemento crítico de todos los vehículos eléctricos que necesitan de éstas para almacenar la energía para la propulsión. Si bien se conoce mucho y hay grandes avances al respecto, también llevan consigo grandes desafíos para satisfacer las prestaciones que la mayoría de los usuarios

Capítulo 1. Introducción

demandan, en particular su autonomía y vida útil.

Nuestra motivación nace del principal obstáculo que presentan los usuarios que optan por cambiar sus autos por BEV, y es poder conocer el desempeño que las baterías tienen a lo largo de su trayectoria. De aquí es que esta tesis fue inspirada en un proyecto de grado cuyo interés fue profundizar un software existente, llamado “BeV2G ” [3], capaz de simular el comportamiento eléctrico de las baterías de vehículos eléctricos en distintas modalidades de uso. Tras la investigación realizada por otro proyecto de grado con el objetivo de profundizar dicho programa, éste pasó a nombrarse “VirtualBat”, y nuestra intención es validarlo para las estimaciones realizadas en vehículos eléctricos, fabricados con baterías de Litio NMC, mediante ensayos prácticos de laboratorio realizados sobre celdas de una batería de igual química que reflejen el comportamiento y envejecimiento real de la misma.

1.2. Objetivos del proyecto

El principal objetivo de este proyecto es estudiar, mediante ensayos prácticos de laboratorio, el comportamiento real de las baterías de Litio NMC, y validar, con los resultados obtenidos, los modelos eléctricos utilizados por el software VirtualBat para estimar sus estados de carga y de salud.

Dado que el criterio para establecer el límite de carga por corriente de las baterías es normalmente el 5 % de la nominal, nuestro análisis considera el mismo valor para establecer la validación del software, siendo éste además frecuentemente utilizado en aplicaciones vehiculares con el mismo fin.

En particular pretendemos:

- Realizar ensayos prácticos específicamente diseñados para una batería de Litio NMC que permitan modelar de manera adecuada su comportamiento eléctrico en distintas situaciones.
- Comprobar que tanto la dependencia de parámetros hallados como el estado de salud obtenido, mediante un ensayo realizado con un ciclo WLTC escalado a un BEV real, no difieran más de un 5 % de los estimados por el programa en iguales condiciones.
- Proponer las modificaciones necesarias al software, en caso de no cumplirse el límite de discordancia estipulado, en base a los resultados obtenidos para la química NMC.

1.3. Metodología de trabajo

El trabajo se realizó en tres etapas fundamentales. Primero se estudió en detalle el software VirtualBat y los comportamientos eléctricos de las baterías, enfatizando posteriormente en la química NMC a ser ensayada. Luego se diseñaron y llevaron a cabo cinco ensayos de laboratorio realizados con un ciclador de baterías Chroma

1.3. Metodología de trabajo

presente en el Instituto de Ingeniería Eléctrica de la Facultad de Ingeniería de la UDELAR. Estos ensayos fueron efectuados a una batería de Litio NMC perteneciente a un auto híbrido de marca Mercedes Benz. Finalmente, a partir de los resultados obtenidos, se hallaron las dependencias de esta química en función de distintos parámetros y se calcularon las pérdidas reales de capacidad sufridas por esta batería, para luego validarlas con las estimadas por VirtualBat.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Capítulo 2

Baterías

Los vehículos puramente eléctricos tienen como única fuente de energía disponible las baterías. Éste es un saber no muy extendido dentro de la ingeniería eléctrica pero, en esta materia, es de vital importancia conocer los fundamentos teóricos que están involucrados en ellas. En este capítulo se analizará la teoría detrás de los procesos que permiten acumular energía química para ser utilizada posteriormente como energía eléctrica. Si bien se trata de un tema sumamente amplio, este capítulo intenta poner en contexto al lector detallando algunos conceptos fundamentales de la teoría. Luego, se analiza específicamente la tecnología de Ion-Litio que, por el momento, es la más extendida dentro de la electromovilidad.

2.1. Conceptos Generales

Una batería está compuesta de unidades de acumulación de energía denominadas "celdas" las cuales permanecen interconectadas convenientemente para cumplir requerimientos asociados a su aplicación, además de elementos de control, disipación térmica y rigidez mecánica, entre otros. Este trabajo se centrará en la unidad básica de acumulación de energía, es decir, en la celda electroquímica.

2.1.1. La celda electroquímica

Una celda electroquímica es un dispositivo capaz de convertir energía química en eléctrica y, en caso de las denominadas celdas secundarias, también hacer el proceso inverso, transformando energía eléctrica en química. Funciona aprovechando un principio fundamental de la química que son las reacciones de oxidación-reducción o redox, las cuales están involucradas en muchos procesos de la naturaleza como lo son la combustión o la corrosión. La celda electroquímica aprovecha la energía liberada en este proceso químico. Una reacción redox es toda aquella reacción en la que existe un intercambio de electrones entre especies químicas, donde hay átomos que pierden electrones y otros que los ganan. En ella, ambas especies quedan ionizadas, siendo aquellas que pierden electrones las que se oxidan y las que los ganan son las que se reducen. Todo este proceso es debido a que cada

Capítulo 2. Baterías

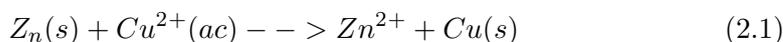
elemento de la tabla periódica tiene distinta electronegatividad, es decir, distintas tendencias a captar electrones en su nivel de valencia. [4] A continuación, en la figura 2.1, se muestra una comparativa de electronegatividades de los elementos de la tabla periódica.

H 2.1																	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Li 1.0	Be 1.5															Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	
Na 0.9	Mg 1.2																				
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8					
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5					
Cs 0.7	Ba 0.9	Lu 1.3	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2					
Fr 0.7	Ra 0.9																				

Figura 2.1: Tabla periódica que indica las electronegatividades de los elementos según escala de Pauling. [5]

Se puede observar que la electronegatividad de los elementos crece, en términos generales, desplazándose hacia la derecha y hacia arriba en la tabla periódica, siendo el Flúor el elemento más electronegativo y el Francio el menos electronegativo o, lo que es lo mismo, el más electropositivo. Los elementos alcalinos (1A de la tabla periódica) tienen las más bajas electronegatividades, siendo el Litio (Li), particularmente, un material ampliamente usado en celdas electroquímicas en la actualidad, el que se desarrolla más adelante.

Un ejemplo de reacción redox es la que ocurre entre los elementos Zinc (Zn) y Cobre (Cu). En este ejemplo, el metal Zinc es introducido en una solución de Cobre acuoso ($Cu^{2+}(ac)$) generando la reacción que se presenta en la ecuación 2.1: [4]



Esta reacción puede ser analizada separándola en dos semirreacciones:



En ellas se puede afirmar que, en la primera semirreacción 2.2, el elemento Zinc se oxida, es decir que pierde dos electrones, y, en la segunda semirreacción 2.3, el Cobre se reduce, ganando esos dos electrones. Intuitivamente, se puede predecir que esta reacción se da espontáneamente dado que el elemento más electronegativo

2.1. Conceptos Generales

de los dos involucrados es el Cobre, aunque, en rigor, se necesitaría hacer el cálculo de la variación de la energía libre de Gibbs del proceso.

Una celda electroquímica busca que ambas reacciones se den en compartimentos separados físicamente de modo que se permita la transferencia de electrones a través de un conductor eléctrico externo para así recuperar la energía liberada en la reacción. [4] Una celda basada en la reacción 2.1 se muestran la figura 2.2:

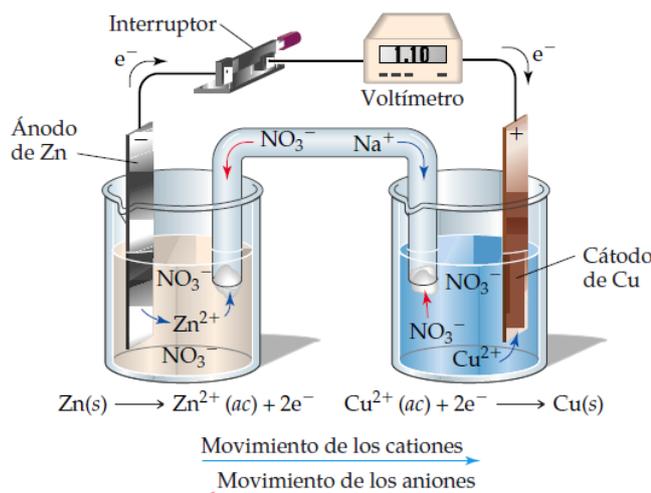


Figura 2.2: Celda Zn-Cu donde se representan los movimientos de iones y electrones durante la descarga. [4]

Si bien esta celda (ver figura 2.2) es de laboratorio, ilustra el proceso que se da en celdas comerciales que es esencialmente el mismo. En ella se ve una barra de Zinc, siendo ésta la especie que se oxida denominada "ánodo". Al ser el elemento oxidado durante la reacción quien libera los electrones (e^-) en la semirreacción (ver ecuación 2.2) circulando por el circuito externo y llegando al "cátodo" de la celda, el Cobre será el elemento que se reduce o, dicho de otro modo, quien toma los electrones de la reacción (ver ecuación 2.3). El electrodo negativo, o ánodo, se encuentra sumergido en una solución de Zn^{2+} y el cátodo en una solución que contiene Cu^{2+} . Los iones Nitrato (NO_3^-) no participan en la reacción ni con otros elementos de la celda.

En el proceso de descarga de la celda el ánodo y el cátodo se ponen en contacto eléctrico mediante el circuito externo. El ánodo de Zinc, en este caso, se desprende de los electrones mediante su proceso de oxidación, los cuales son atraídos por el cátodo de Cobre. Durante la reacción en el ánodo, los cationes Zn^{2+} entran en solución aumentando su concentración. Su carga es compensada por los aniones Nitrato presentes en la sal disuelta en el tubo que interconecta las soluciones, el cual es denominado "puente salino". Lo mismo ocurre en el cátodo pero en sentido inverso. Allí, los aniones NO_3^- entran en el puente salino y los cationes Cu^{2+} se depositan en la superficie de cobre, ya que, en el proceso de reducción, pasan a Cobre sólido (ver ecuación 2.3) disminuyendo su concentración en la solución. Todo

Capítulo 2. Baterías

el sistema permite que una corriente fluya por el circuito externo a medida que la reacción avanza, produciendo así una movilidad de los cationes desde el ánodo al cátodo y una movilidad de los aniones del cátodo al ánodo. [4]

También se necesita que las soluciones no se mezclen permitiendo la neutralidad eléctrica.. Para este propósito se utilizan algunos tipos de gel o materiales porosos, denominados "separadores", que permiten el pasaje de los iones e impiden el de los electrones. La siguiente figura 2.3 muestra una fotografía de esta celda pero, en lugar de un puente salino, se conectan ambos compartimentos por un vidrio poroso como separador:



Figura 2.3: Celda Zn-Cu de laboratorio con separador de vidrio. [4]

2.1.2. Tensiones de celda

La tensión medida en circuito abierto en una celda electrolítica depende de varios factores. Los más relevantes son la temperatura y las tensiones de reducción de los elementos que componen los electrodos, siendo este último el determinante. Cuando se tienen concentraciones de los iones en solución de 1 M y a 25 °C se dice que el sistema se encuentra en su estado estándar. En ese caso, la tensión de celda es la diferencia de las tensiones de reducción estándar entre el cátodo y el ánodo o, dicho de otro modo, la diferencia entre las tensiones de reducción estándar entre cada electrodo y uno de referencia como por ejemplo el electrodo normal de Hidrógeno (ver figura 2.4). [4]

2.1. Conceptos Generales

TABLA 20.1 Potenciales estándar de reducción en agua a 25°C

Potencial (V)	Media reacción de reducción
+2.87	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(ac)$
+1.51	$MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4H_2O(l)$
+1.36	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(ac)$
+1.33	$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14H^+(ac) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(ac) + 7H_2O(l)$
+1.23	$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$
+1.06	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(ac)$
+0.96	$NO_3^-(ac) + 4H^+(ac) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$
+0.80	$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
+0.77	$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac)$
+0.68	$O_2(g) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(ac)$
+0.59	$MnO_4^-(ac) + 2H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(ac)$
+0.54	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(ac)$
+0.40	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(ac)$
+0.34	$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$
0	$2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$
-0.28	$Ni^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$
-0.44	$Fe^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$
-0.76	$Zn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$
-0.83	$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac)$
-1.66	$Al^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$
-2.71	$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s)$
-3.05	$Li^+(ac) + e^- \longrightarrow Li(s)$

Figura 2.4: Tabla de tensiones estándar de reducción de algunas reacciones Redox respecto al electrodo normal de Hidrógeno ($2H^+(ac) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$). [4]

Bajo condiciones no estándar, es decir, con concentraciones de iones en solución distintas a 1 M y temperaturas diferentes a 25°C, se puede calcular la tensión de celda en circuito abierto según la ecuación de Nernst 2.4: [4]

$$E_c = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad (2.4)$$

Donde:

- E_c : Tensión de celda en condiciones no estándar.
- E_0 : Tensión de celda en condiciones estándar (diferencia entre tensiones estándar entre cátodo y ánodo).
- R: Constante general de los gases (8.314 J/(mol·K))
- T: Temperatura absoluta
- n: Cantidad de electrones intercambiados por mol de la reacción redox
- F: Constante de Faraday (9600 C/mol)
- Q: Cociente de reacción

Capítulo 2. Baterías

El factor Q debe calcularse como el cociente entre las concentraciones de productos y reactivos de la reacción elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos. En el caso de la celda analizada, sería a partir de la ecuación 2.1, donde solo deben aparecer las concentraciones de reactivos y productos en solución acuosa y las presiones de los gases, siendo los sólidos no tomados en cuenta:

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]^1}{[Cu^{2+}]^1} \quad (2.5)$$

Los valores unitarios en el exponente refieren a los coeficientes estequiométricos de productos y reactivos que, para la reacción considerada, valen 1 en ambos casos (ver ecuación 2.1).

La ecuación de Nernst 2.4 permite determinar el comportamiento de una celda ante condiciones de temperatura y concentraciones no estándar. Se puede observar que la temperatura a la que está sometido el sistema juega un papel importante en la tensión de circuito abierto resultante. Así mismo, a medida que la celda se descarga, la reacción se desplaza hacia los productos. El cociente de reacción Q aumenta la cantidad de productos y disminuye la de reactivos produciendo por lo tanto una disminución de la tensión de celda E_c a medida que la reacción avanza. [4]

2.2. La celda de Ion-Litio

El Litio (Li) es el tercer elemento de la tabla periódica. Es un material alcalino y, por tal motivo, uno de los más electropositivos. Tiene un potencial de reducción estándar $E^0(V) = -3,05$ V respecto al electrodo normal de hidrógeno, lo que lo hace ser excelente como material activo de ánodo por su capacidad de generar tensiones de celda altas. Las baterías de Ion-Litio recargables son relativamente nuevas en la industria, siendo, a finales del siglo XX, las primeras comercializadas en cámaras fotográficas y filmadoras. Actualmente esta tecnología ha evolucionado notablemente y se ha extendido su uso por su alta capacidad, potencia específica y durabilidad. En esencia, una celda de este tipo funciona de manera similar a las celdas anteriormente descritas pero utilizando un proceso de intercalación que nse describirá mas adelante. Tienen un ánodo, un cátodo, un electrolito y un separador, y la corriente se conduce hacia el exterior de la celda a través de colectores que conectan los materiales activos de los electrodos con los conductores externos. [6]

2.2.1. El ánodo

Como se mencionó anteriormente, el ánodo está compuesto por el material que se oxida en el proceso de descarga, liberando cationes al electrolito y electrones al circuito externo. En el caso de las baterías de Ion-Litio, éstas están precisamente formadas por iones de Litio, los cuales permanecen integrados en otros compuestos de este material. No se ha podido construir una batería recargable de ánodo de Litio metálico debido a que no cumple con los requerimientos necesarios de durabilidad y seguridad. Como alternativa, el ánodo de la celda se compone de Carbono Grafito

2.2. La celda de Ion-Litio

donde el Ion-Litio se integra a esta estructura mediante un proceso de intercalado. [7] [8]

Durante la carga, los iones deben ser capaces de integrarse en la estructura de grafito y, durante la descarga, los cationes Li^+ se deben retirar del ánodo e integrarse al electrolito. La estructura de capas del Grafito posibilita la intercalación y desintercalación del Litio al formar enlaces de baja energía (fuerzas de Van der Waals), con los átomos de Carbono, dando lugar a la especie $xLiC_6$, siendo "x" la proporción de Litio intercalado. Por todo esto, el Grafito funciona simplemente como un contenedor de los iones de Litio en la celda, sin reaccionar con éste de algún modo que degrade su estructura. [7] [8] En la figura 2.5 se muestra una representación de la estructura de ánodo de Grafito con intercalación de Litio:

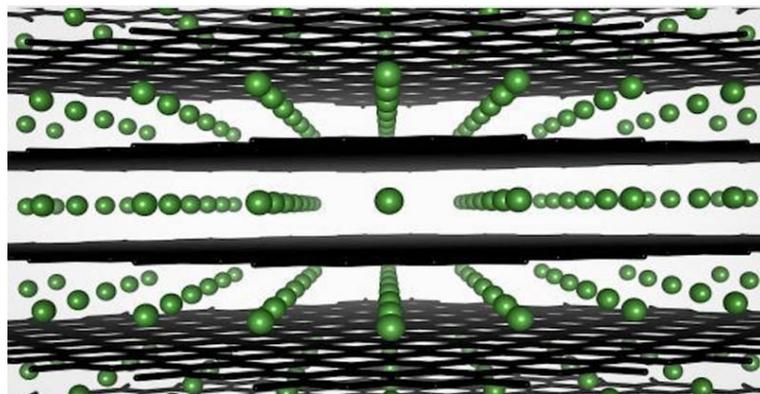


Figura 2.5: Representación en 3D de la estructura de Carbono Grafito (negro) con Litio intercalado (verde). [9]

El potencial del ánodo va variando a medida que se llena de Litio hasta alcanzar su máxima capacidad, la que corresponde a la representación LiC_6 (totalmente litiado). En la figura 2.5 se muestra este potencial eléctrico respecto a un contraelectrodo de Litio metálico de referencia en función al porcentaje de carga respecto del total:

Capítulo 2. Baterías

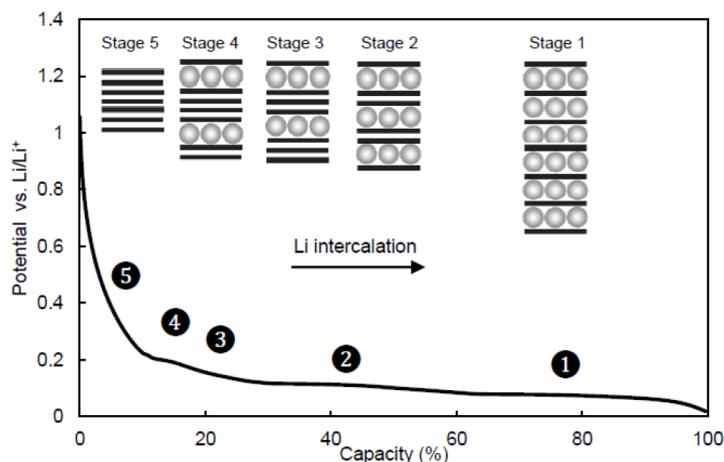


Figura 2.6: Gráfico del potencial de Grafito intercalado contra electrodo de Litio de referencia. [6]

En la figura se reconocen varias etapas de la intercalación de Litio en el Grafito durante el proceso de carga. Desde un escenario "Stage 5", correspondiente al Grafito puro, hasta el "Stage 1", donde se encuentra al 100% litiado, se pueden distinguir varias etapas intermedias con diferentes pendientes. [6] [10] Estas etapas son:

- "Stage 4" LiC_{36} ; $x = 0.16$
- "Stage 3" LiC_{27} ; $x = 0.22$
- "Stage 2" LiC_{18} ; $x = 0.33$
- "Stage 1" LiC_6 ; $x = 1$

Es importante mencionar que, durante el proceso de intercalación y desintercalación, el volumen del ánodo varía considerablemente, siendo la mayor variación ocurrida entre un 0 y un 20 por ciento de la carga total. Los fabricantes suelen considerar este hecho en la especificación de su estado de carga nominal, tomando este 20% como reserva y evitar así un exceso de estrés mecánico sobre el ánodo.

Existen también otros tipos de electrodos negativos, como el Titanato de Litio ($Li_4Ti_5O_{12}$), que mejoran algunas desventajas del grafito. Denominado técnicamente como LTO, este tipo de ánodos no sufren cambios significativos de volumen durante la litiación y permiten un rango de temperaturas muy amplio, además de no reaccionar con el electrolito. Esto deriva en una degradación mucho más lenta con respecto al Grafito y un incremento en la seguridad. También presentan una alta capacidad y gran tasa máxima de carga y descarga. El inconveniente principal que éstos presentan, además de su elevado costo, es una menor tensión con respecto a los ánodos en base a Grafito, lo que incide en una energía específica menor. [6] [10] Esto último hace que no sea una alternativa considerada en electromovilidad por lo que, en este trabajo, simplemente se menciona.

2.2.2. El cátodo, químicas y estructuras

El electrodo positivo o cátodo, de una celda es el material en el que ocurre la reducción durante el proceso de descarga. En celdas de Ion-Litio, su material es determinante por todos los requisitos que debe cumplir y al cual le corresponde un alto porcentaje del costo de la batería. Dicho material debe tener un alto potencial de reducción respecto al litio integrándolo en su estructura cristalina, ser estable en un buen rango de temperaturas, poseer buena conductividad electrónica, ser insoluble en el electrolito, y tener una considerable capacidad y potencia específica. [8]

Existen varios materiales que cumplen con estas características. El material del cátodo determina lo que técnicamente se conoce como la "química" de la celda. En general, el cátodo está compuesto por óxidos metálicos, aunque actualmente se han desarrollado tecnologías de fosfatos como $LiFePO_4$ (LFP). Se ha demostrado que los materiales con estructuras que se denominan espinelas, olivinas y de capas pueden ser usados para este fin, siendo, este último, indicado para sistemas de alta energía, mientras que los primeros se destacan por su alta potencia. [11] [12]

A continuación se presenta un resumen [11] [12] [13] [6] con la descripción de estas estructuras cristalinas:

- Estructura de capas o laminares:

Conformada por planos o capas paralelas, cada plano está construido por octaedros con un átomo de metal de transición central y seis átomos de oxígeno en los vértices. Los cationes de Li^+ se acomodan en el espacio entre los planos con relación de uno por octaedro. En estos materiales, el Litio difunde en un espacio bidimensional. Su fórmula general es $LiC_{o1-z}M_zO_2$ siendo "M" algún metal de transición que puede ser Co, Ni, Mn u otros. [12] En la figura 2.7 se muestra una representación de esta estructura:

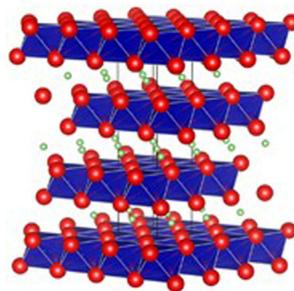


Figura 2.7: Estructura laminar donde los átomos de Oxígeno se representan en rojo y los de Litio en verde. El metal de transición ocupa el centro de los octaedros. [14]

Si bien el Níquel es quien genera las mejores tensiones de celda, éste tiene problemas de estabilidad térmica debido a que forma enlaces débiles con el Oxígeno. [11] La química más clásica en celdas de Ion-Litio es la LCO

Capítulo 2. Baterías

($LiCoO_2$), la cual presenta una estructura de este tipo. El Cobalto tiene altos voltajes de reducción estándar y una alta energía específica, pero esta química también presenta varios problemas referidos a su estabilidad, lo que la hace una tecnología poco segura y necesario realizar un estricto control de la temperatura de trabajo. Aunque tiene una muy buena capacidad específica, la misma está limitada en la potencia que puede entregar, lo que presenta un inconveniente importante para la electromovilidad. Otra desventaja es que está compuesta íntegramente de Cobalto, un material escaso en la naturaleza, lo que la vuelve costosa, aparte de tener un impacto medioambiental y social muy alto en su cadena de industrialización.

Otras químicas de estructura laminar son NCO ($LiNi_xCo_{1-x}O_2$), LCM ($LiCo_xMn_{1-x}O_2$), NMO ($LiNi_xMn_{1-x}O_2$) y NMC ($LiNi_{1-x}Mn_yCo_{1-x-y}O_2$). Esta última es la combinación de metales de transición en diferentes proporciones (Níquel, Manganeso y Cobalto) para potenciar sus ventajas según los requerimientos. La química NMC mejora aspectos respecto a la LCO al tener una baja resistencia interna dada por el Manganeso y conservar una capacidad específica mediante el empleo de Níquel. También mejora la vida útil respecto al ciclado, llevándola entre 2000 y 3000 ciclos frente a un máximo de 1000 ciclos de la LCO.

■ Estructura de espinela

De igual manera que en los cristales laminares, las espinelas de Litio están construidas a partir de octaedros con un metal central, en general de Manganeso, y Oxígeno en los vértices, pero con una disposición cristalina diferente. Este cristal deja espacios intersticiales en forma de tetraedros que son ocupados por los cationes de Litio, por lo que éste se puede difundir tridimensionalmente y acceder por los tres ejes espaciales del material. En la imagen 2.8 se muestra una representación de esta estructura:

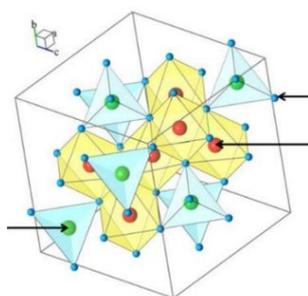


Figura 2.8: Estructura de espinela donde el metal de transición se representa en rojo, el Oxígeno en azul y el Litio en verde. [15]

La forma general de estos compuestos es $LiM_zMn_{2-z}O_4$ donde "M" puede ser algún metal entre Al, B, Cr, Co, Cu, Fe, Ga, Na, Ni, Ti y Sc que puede sustituir el Manganeso en alguna proporción.

2.2. La celda de Ion-Litio

La química típica con esta estructura es el Óxido de Manganeso ($LiMn_2O_4$), también conocido como LMO, y es un material basado en Manganeso que es abundante en el planeta, lo que lo hace una alternativa menos costosa que las basadas en Cobalto. Ésta mejora muchos aspectos de las químicas mencionadas anteriormente como lo es la estabilidad térmica. Su estructura sólida tridimensional de espinela permite mayores corrientes, sin alterar la resistencia interna, debido a una mejor difusión de los cationes de Litio en su interior. Tiene el inconveniente de que el Manganeso se degrada con el electrolito, sobre todo a temperaturas elevadas, lo que disminuye su ciclo de vida útil, además de alcanzar menor capacidad específica por el elemento. Un perfeccionamiento de esta tecnología de cátodo promete mejores desempeños futuros de las baterías de Ion-Litio dadas las ventajas que presenta. [12] [11]

■ Olivinas:

Es una estructura un poco más compleja que las anteriores y está compuesta por fosfatos y óxidos metálicos. Esta estructura permite solamente una difusión unidimensional del Litio en su interior, por lo que limita la capacidad de salir y entrar en la estructura, dificultando de esta forma la movilidad iónica. También posee una menor conductividad eléctrica, haciendo que su resistencia interna sea más elevada que las anteriores, y tiene el inconveniente de tener menor capacidad específica. Una representación gráfica de la estructura de olivina se muestra en la figura 2.9:

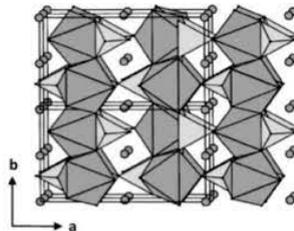


Figura 2.9: Estructura de olivina donde se representan octaedros de óxidos de metal de transición y tetraedros de fosfatos. [12]

La fórmula general es $LiMPO_4$ donde "M" puede ser Co, Fe, Mn, Ni o V. La química más común de esta clase es la denominada LFP ($LiFePO_4$). Junto con la NMC, estas tecnologías son las preferidas en la actualidad por los fabricantes de vehículos eléctricos por la combinación de características que presentan. Dada su estructura, la LFP presenta una menor capacidad específica y mayor resistencia interna que esta última. También es más limitada en energía específica a causa de alcanzar menores tensiones de celda. Otra dificultad no menor de la LFP es la dependencia de la tensión de celda con el estado de carga casi plana. Esto complejiza la determinación del SOC durante su uso, al no poder determinarlo mediante una medida directa de voltaje. A pesar de todo esto, la misma mejora muchos aspectos frente a la NMC. El empleo de hierro mejora notablemente la estabilidad de estas

Capítulo 2. Baterías

celdas, dado que se forman enlaces más fuertes y, por lo tanto, soportan temperaturas mucho más elevadas, incrementando así la seguridad. El costo de estas baterías son significativamente inferiores, además de ser más amigables con el medio ambiente en su producción, puesto que los materiales empleados son abundantes en la naturaleza. Su estabilidad estructural también permite llegar a una mayor cantidad de ciclos antes de finalizar su vida útil. Se han desarrollado varias mejoras a las celdas LFP para minimizar sus desventajas, ya sea para disminuir su resistencia interna, lograr mayores potencias y capacidad, e independizar su desempeño de las bajas temperaturas. Por ello, es una química ampliamente usada en la actualidad para aplicaciones de electromovilidad.

En la figura 2.10 se muestra una comparativa de la carga específica en función de la tensión de cátodo contra un electrodo de Litio para las principales químicas mencionadas.

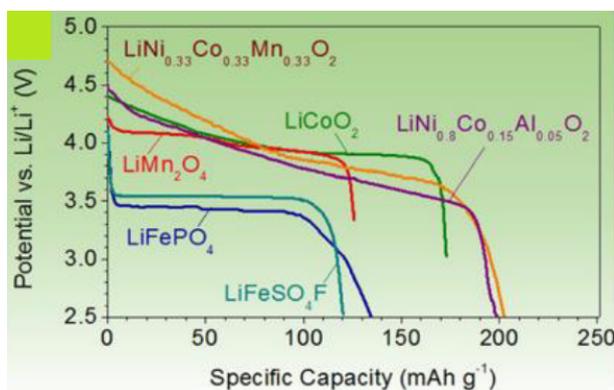


Figura 2.10: Comparativa de algunas químicas de electrodo positivo y potencial de reducción de Litio en condiciones estándar. [6]

Asimismo, en la tabla 2.1, se muestra una comparativa de especificaciones características de varias químicas detalladas.

Tabla 2.1: Especificaciones de baterías de iones de Litio comunes. [11]

Química	LCO	LMO	LFP	NMC	NCA
Formula química	$LiCoO_2$	$LiMn_2O_4$	$LiFePO_4$	$LiNiMnCoO_2$	$LiNiCoAlO_2$
Tensión nominal de celda (V)	3.7-3.9	4.4	3.3	3.8-4.0	3.7
Energía específica (Wh/kg)	150-190	100-140	90-120	140-200	200-250
Máxima razón de carga	1C	10C-30C	11C-25C	1C-2C	1C-2C
Embalamiento termico (°C)	150	250	270	210	210
Vida Cíclica	500-1000	1000-1500	2000+	1000-2000	1000-1500
Estructura del cátodo	Laminar	Espinela	Olivina	Laminar	Laminar

Para finalizar, en la siguiente figura 2.11 se presenta una comparativa de tensiones de celda en circuito abierto para varias químicas, es decir, de voltajes entre

2.2. La celda de Ion-Litio

cátodos y ánodos de grafito en función de capacidad específica. Hay que mencionar que estos perfiles de carga varían levemente según el tipo constructivo de celda y su estado de envejecimiento.

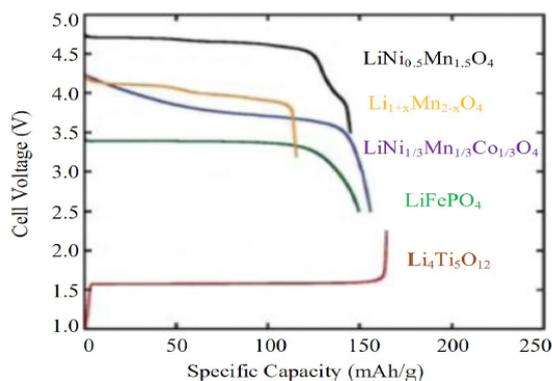


Figura 2.11: Gráfica comparativa de tensiones de circuito abierto (V) y capacidad específica de celda (mAh/g), para varios materiales, contra un ánodo de grafito. [13]

Adicionalmente, se expone a continuación una gráfica en la que se muestra la relación, hallada por LG EnergySolution [16], de la tensión de celda de una batería de Litio NMC en función de su estado de carga, en comparación a una LFP:

	NCM	LFP
Charge-Discharge Curve		
SOC Estimation	Accurate SOC diagnosis is possible	SOC is not easily distinguishable by its voltage → Difficult to diagnose its exact SOC
Accuracy in SOC Diagnosis	±1-2%	±10%
Upper Voltage Limit (V)	4.2	3.6

Figura 2.12: Tensión de celda de dos baterías de Litio, una NMC y otra LFP, en función del SOC. [16]

En ella, se observa la característica evolución de la tensión en función del SOC, tanto para la carga como para la descarga, de una batería de Litio NMC.

2.2.3. El electrolito

El electrolito es una solución de alguna sal de litio, por ejemplo de hexafluorofosfato ($LiPF_6$) y es el elemento de la celda en donde se retira el catión Li^+

Capítulo 2. Baterías

del electrodo negativo y se deposita en el electrodo positivo durante el proceso de descarga. Éste debe cumplir con varios requerimientos, como por ejemplo, tener una buena conductividad de los iones y poseer una baja conductividad eléctrica. Además, debe ser estable térmicamente, es decir, no degradarse a temperaturas de celda normales de trabajo, y no debe ser reactivo con los demás elementos de la misma. El electrolito es un elemento fundamental de cualquier celda de Ion-Litio y es el determinante de sus características principales, como lo son su resistencia interna, potencia, seguridad y ciclado. [17] [12] [6]

En una primera clasificación, existen dos tipos de electrolitos, los líquidos y los sólidos, siendo estos últimos objeto de actual investigación por parte de la industria que supondría un gran avance tecnológico. Sin embargo, estos últimos aún no se han podido implementar en aplicaciones comerciales para vehículos eléctricos. Dentro de los electrolitos líquidos existen los compuestos por solventes orgánicos y los acuosos. Los acuosos resuelven problemas de inflamabilidad que presentan los solventes orgánicos, pero tienen la desventaja de que el Oxígeno disuelto en el agua reacciona con el Litio intercalado en los electrodos. Durante la fabricación de la batería, luego de las primeras cargas, la solución de electrolito reacciona de forma irreversible en la superficie del grafito, generando una capa llamada interfaz de electrolito sólido, también conocida como SEI por sus siglas en inglés. La SEI tiene la particularidad de ser estable a las temperaturas de trabajo de la celda y no disolverse en el electrolito, además de tener buena conductividad iónica y baja conductividad eléctrica. Una vez formada, ésta impide que el electrolito continúe degradándose en el ánodo, aunque su grosor puede ir variando con el ciclado. A pesar de ser éste un efecto parásito, es parte fundamental de la celda de Ion-Litio y es beneficiosa por todas las características mencionadas, las cuales permiten el alto ciclo de vida útil de estas celdas. No obstante, presenta el inconveniente de consumir Litio en su formación, entre un 10 % y un 15 % del inventario original, por lo que los fabricantes prevén un exceso del mismo. Este hecho reduce la capacidad específica teórica porque requiere un sobre dimensionamiento del electrodo positivo. [17] [12] [6]

2.2.4. El aglutinante

Los elementos activos, tanto en el ánodo como en el cátodo, no están conformados por su respectivo material, como lo es el Grafito para el ánodo de una sola pieza, sino que están compuestos por pequeñas partículas o gránulos de dicho material con dimensiones del orden de los micrómetros. De esa manera, se aporta elasticidad mecánica a los electrodos y se maximiza la superficie de contacto del los materiales activos. Estas partículas están conectadas entre sí, con el electrolito y los conectores, mediante un material aglutinante o binder. Este material tiene la característica de ser buen conductor, tanto de los iones como de los electrones, y estable para todo el rango de temperaturas normales de funcionamiento, además de no ser reactivo a los demás elementos de la celda. [6] [8]

2.2.5. Envejecimiento por ciclado

A lo largo de su vida útil, la batería va perdiendo sus prestaciones de origen, ya sea por su uso o simplemente por su edad cronológica. El "envejecimiento", o "age" en inglés, es un concepto que deriva de este hecho, y surge la necesidad de cuantificarlo. Esto se hace a partir del denominado "Estado de Salud" de la batería, también conocido como SOH, y, dado que hay varias características en las que una celda puede envejecer, existen diversos factores que alteran su estado. Los más relevantes que se pueden considerar son el "Capacity Fade" y el "Power Fade".

El Capacity Fade mide la cantidad de carga eléctrica total en Ah que puede almacenar la batería en un momento de su vida con respecto a la capacidad nominal informada por el fabricante, y se define como el cociente de estas magnitudes en porcentaje mediante la siguiente expresión: [18] [6]

$$SOH_{CF} = 100 * C_{actual} / C_{nominal} \quad (2.6)$$

Dado que, si consideramos baterías de aplicación vehicular, las condiciones que impone el tránsito exigen requerimientos que no pueden ser medidos por el Capacity Fade y tienen que ver con la potencia que se requiere en situaciones puntuales como un rebase en ruta o una subida pronunciada. Por esto es importante considerar también el Power Fade, el cual se define como la potencia porcentual que éstas pueden entregar en un instante de su vida útil respecto a la nominal. Su expresión es la siguiente: [18] [6]

$$SOH_{PF} = 100 * P_{actual} / P_{nominal} \quad (2.7)$$

Los mecanismos físicos y químicos internos responsables del envejecimiento son varios e interrelacionados, además de complejos, lo que dificulta su clasificación. A continuación se presentan algunos:

- Perdida de Inventario de Litio (LLI)

El LLI es el conjunto de mecanismos que derivan en una pérdida de capacidad nominal y están asociados a la reducción de la cantidad de Litio existente en la celda destinado a la reacción de funcionamiento. Viene provocada por la formación y crecimiento de la SEI, y también por el platinado de Litio. Este último se da durante la electrólisis que ocurre en los procesos de carga, donde se deposita Litio metálico, recubriendo el electrodo negativo. Buena proporción del platinado se da de manera irreversible, por lo que el Litio depositado no se puede recuperar en posteriores descargas. Éste es un factor de envejecimiento particularmente importante porque deriva en problemas de seguridad. El material depositado no se distribuye de forma regular sobre la superficie del electrodo negativo, sino que tiende a depositarse en las salientes llamadas dendritas. Estas dendritas crecen en sucesivos ciclos de carga y pueden llegar a ser lo suficientemente largas como para acercarse al cátodo, atravesando el separador, lo que generaría un cortocircuito interno en la celda. Una desmejora en la reacción ánodo-cátodo provoca platinado

Capítulo 2. Baterías

irreversible. El Litio sobrante de la reacción queda depositado durante la carga, ya sea por problemas de fabricación o por un deterioro del electrodo positivo que disminuya su capacidad original. También hay condiciones de uso que la generan, como las bajas temperaturas de operación, lo que afecta la difusión iónica en la SEI, y altas corrientes de carga que pueden provocar potenciales de ánodo negativos respecto al potencial de reducción del Litio, generando así su formación espontánea. [18] [6]

Con respecto a la formación y crecimiento de la SEI durante el uso de la batería, es fundamental cumplir con los requerimientos establecidos para una batería de Ion-Litio. Su formación tiene el inconveniente de consumir Litio, destinado a la reacción principal, de forma irreversible. Si bien ésta se forma principalmente durante la primera carga, también se continúa formando y creciendo en ciclados durante toda su vida. Como generalmente viene asociada a gaps, la misma es capaz de repararse espontáneamente, consumiendo Litio en el proceso. Siempre que el material de Grafito quede expuesto al electrolito, ya sea por reacciones físicas o químicas parásitas, va a ocurrir este proceso de formación de una nueva capa. [18] [6]

Otro mecanismo que provoca la LLI es la disolución de la SEI. La interfaz de electrolito sólido es un sólido estable en un amplio rango de temperaturas e insoluble en el electrolito. Sin embargo, ésta puede disolverse cuando entra en contacto con impurezas que pueden llegar a ella, provenientes de los electrodos, provocando su reparación, un proceso que se favorece a altas temperaturas. [18] [6]

- **Perdida de Material Activo (LAM)**

Esta causa de envejecimiento viene asociada al conjunto de mecanismos que provocan una disminución de la cantidad de material activo, anódico y catódico, disponible para la reacción principal. Se da principalmente en el electrodo negativo y viene como consecuencia del ciclado, por la sucesiva intercalación y desintercalación, y tiene prevalencia con las altas temperaturas, así como los altos o bajos SOC o altas corrientes de operación. Todo esto tiene como consecuencia un Capacity Fade y un Power Fade. Uno de los mecanismos principales que causan la pérdida de material activo es el aislamiento de partículas. Esto significa que existen partículas de material activo que quedan desconectadas del resto para poder intercambiar electrones e iones, perdiendo así volumen efectivo. Viene asociado a la degradación del aglutinante, cortando la conexión electrolito - electrodo, electrodo - colector, partícula - electrodo y partícula - partícula. También existen otros fenómenos causantes de LAM, como lo son las reacciones químicas secundarias en los materiales activos, provocadas por altas temperaturas, que causan la descomposición y/o disolución de los mismos en el electrolito. Asimismo, la degradación física como los cambios proporcionalmente significativos en los electrodos, causados, ya sea por estados de carga extremos, tanto altos como bajos, o por altas corrientes, derivan en un agrietamiento de las partículas, sobre todo en el grafito, y, consecuentemente, en la formación de SEI. [18] [6]

2.2. La celda de Ion-Litio

■ Incremento de Resistencia Óhmica (ORI)

La resistencia eléctrica de una celda está dada por las conductividades y la movilidad iónica de todos sus elementos (ánodo, cátodo, electrolito y aglutinante) sumada a la de las conexiones eléctricas entre terminales, colectores, soldaduras y contactos. Los efectos anteriormente mencionados terminan afectando este parámetro. Las sucesivas formaciones de SEI, así como la contaminación del electrolito y degradación de colectores, causan un aumento en sus resistividades. La ORI redundante en una mayor disipación térmica y aumento de la caída de tensión. Esto resulta directamente en un Power Fade y en una pérdida de rendimiento, al disponer de menos energía en relación a la inyectada. [18] [6]

A continuación se muestra cómo estos mecanismos se manifiestan en los perfiles de descarga. En la figura 2.13 se presenta el efecto de la pérdida de inventario de Litio sobre el envejecimiento para una celda LFP en función de la capacidad inicial porcentual del cátodo. Se observa, en la línea negra continua, las tensiones del ánodo originales, presentes en la celda nueva, que comienzan aproximadamente a un 20 % de la capacidad total del cátodo. Esto es provocado por la formación inicial de la interfaz de electrolito sólido. Por otro lado, las líneas punteadas representan las tensiones de la celda envejecida como consecuencia del LLI. Observar que si bien este mecanismo de envejecimiento acorta la curva de la celda completa, no es a consecuencia de un acortamiento de la curva de electrodo negativo. La pérdida de Litio disponible para el funcionamiento de la celda provoca un desplazamiento hacia la derecha de esta curva, provocando la sub-utilización de la capacidad del electrodo negativo total. En su totalidad, el perfil de carga de la celda completa se muestra en rojo, y es ilustrado a través de la figura 2.13. Notar que el mecanismo LLI repercute exclusivamente en el ánodo o electrodo negativo. [18] [6]

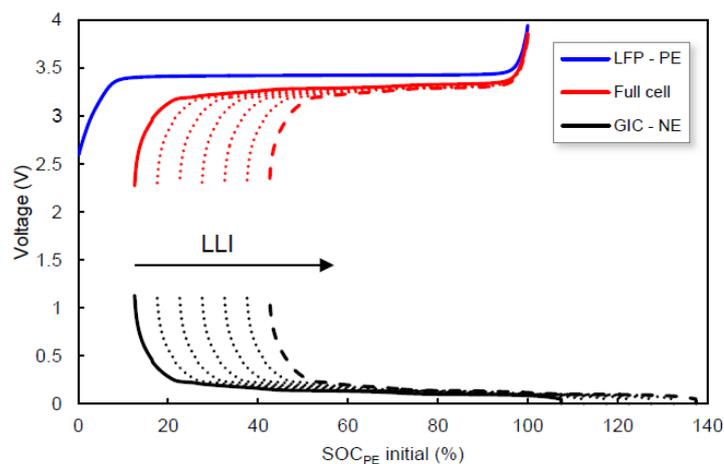


Figura 2.13: Efecto del LLI sobre el envejecimiento en punteado. Tensión de cátodo (azul), ánodo (negro) y celda completa (rojo) en función de la capacidad total inicial de cátodo en (%) para celda LFP a corriente de descarga C/25. [18]

Capítulo 2. Baterías

Las figuras (2.14) y (2.15) representan el efecto de la pérdida de material activo para una celda LFP sobre el electrodo negativo y positivo respectivamente:

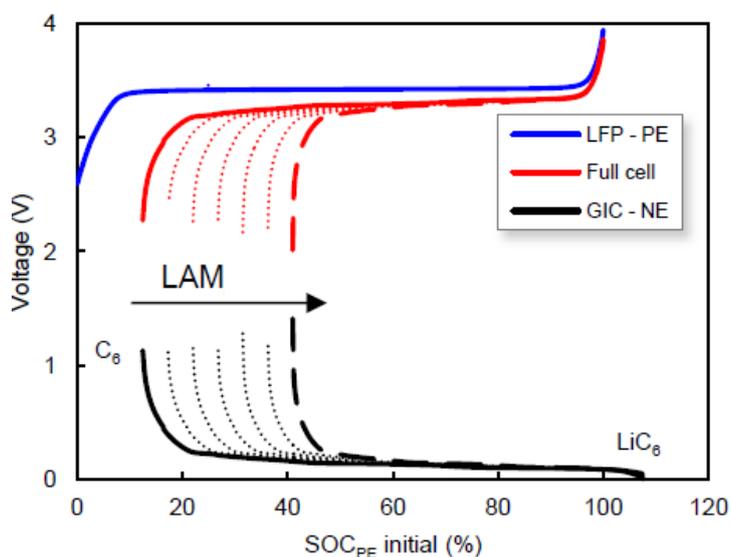


Figura 2.14: Efecto del LAM sobre el envejecimiento en el ánodo en punteado. Tensión de cátodo (azul), ánodo (negro) y celda completa (rojo) en comparación con la capacidad total inicial de cátodo en (%) para celda a corriente de descarga $C/25$. [18]

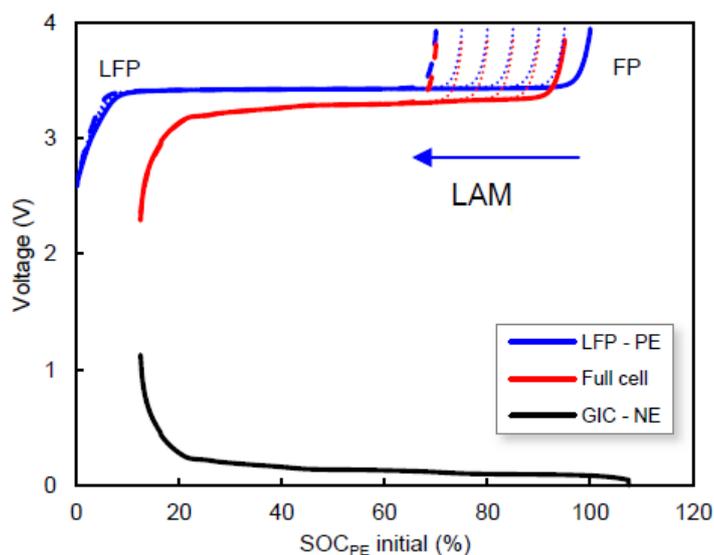


Figura 2.15: Efecto del LAM sobre el envejecimiento en el cátodo en punteado. Tensión de cátodo (azul), ánodo (negro) y celda completa (rojo) en comparación con la capacidad total inicial de cátodo en (%) para celda LFP a corriente de descarga $C/25$. [18]

A diferencia del mecanismo LLI, el LAM sí repercute sobre ambos electrodos y

2.2. La celda de Ion-Litio

genera un acortamiento de las respectivas curvas. En su totalidad, los efectos anteriores combinados derivan en un acortamiento del rango útil de estados de carga de las celdas, provocando un Capacity Fade y, por consiguiente, una disminución de la energía efectiva total de la misma.

La ORI se representa en la figura 2.16 para una descarga, a una corriente dada, de la misma celda LFP considerada. En ella se observa una disminución de la tensión en bornes, como consecuencia de un bajo potencial del borne catódico y un aumento de potencial del borne anódico. Durante la carga, el efecto se invierte. Este factor de envejecimiento redunda en un Power Fade.

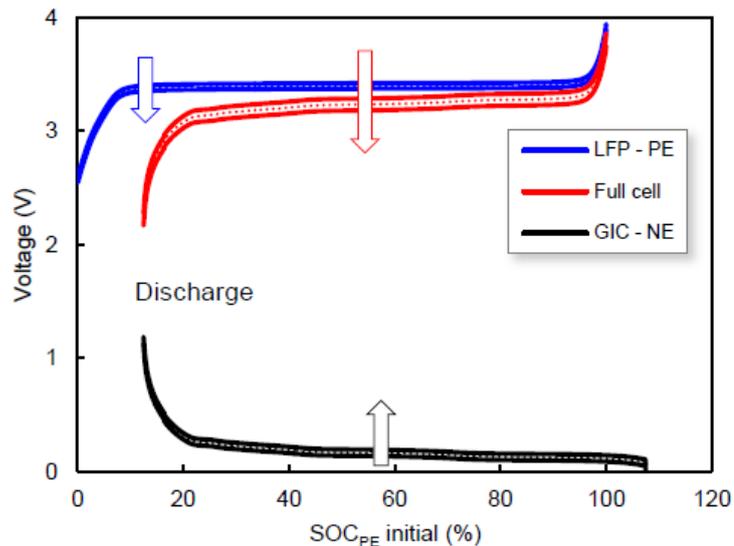


Figura 2.16: Efecto del ORI sobre el envejecimiento en punteado. Tensión de cátodo (azul), ánodo (negro) y celda completa (rojo) en comparación con la capacidad total inicial de cátodo en (%) para celda LFP a corriente de descarga C/25. [18]

Adicionalmente, se expone a continuación una gráfica en la que se muestra la relación, hallada por LG EnergySolution [16], de la resistencia interna de una batería de Litio NMC en función de la cantidad de ciclos realizados, en comparación con una LFP:

Capítulo 2. Baterías

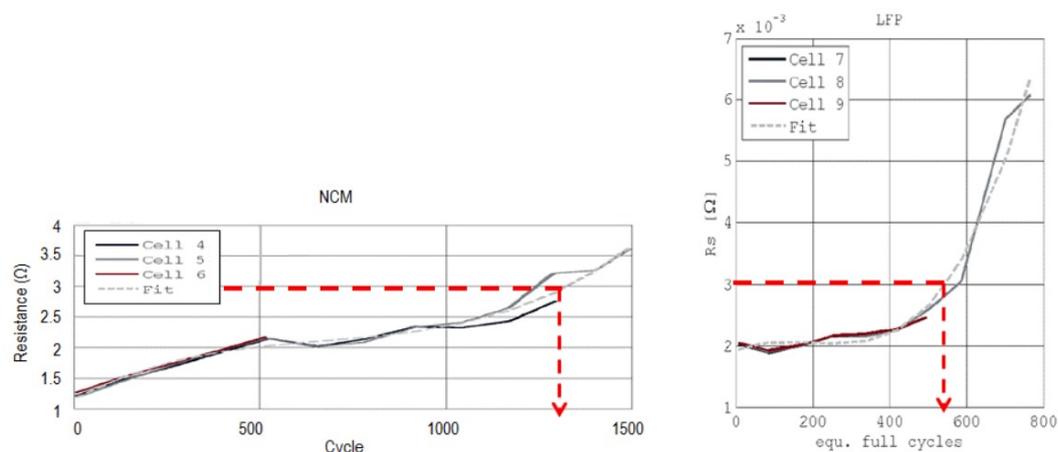


Figura 2.17: Resistencia interna de dos baterías de Litio, una NMC y otra LFP, en función de la cantidad de ciclos realizados. [16]

2.2.6. Modelado eléctrico

Existen varios modelos de baterías según las características que se quieran representar. Como ejemplo, se puede considerar el modelo químico, el matemático o el eléctrico. Este último es en el que se centra este trabajo por ser el utilizado por el software que se pretende validar. La figura 2.18 representa un modelo dinámico de una batería con buen grado de exactitud:

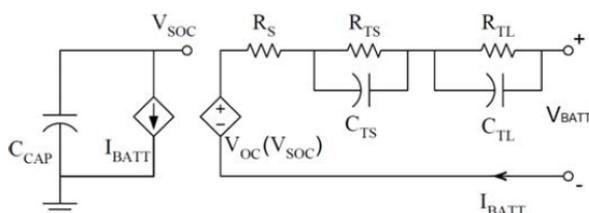


Figura 2.18: Modelo dinámico de una batería. [19]

Éste modelo consiste en una fuente de tensión V_{oc} (OCV) controlada por una tensión V_{soc} dependiente del estado de carga. La tensión V_{soc} se modela como la de un condensador C_{cap} , normalizada al SOC nominal de la batería, por lo que $V_{soc} = 1$ V equivale al 100% del SOC. Se puede apreciar que éste circuito primario relaciona linealmente al SOC con la tensión, a los efectos de disponer luego una OCV controlada por tensión. El circuito secundario modela el comportamiento, tanto en régimen como el transitorio. Se puede observar que la resistencia interna está dividida en tres resistencias independientes R_S , R_{TS} y R_{TL} , donde la primera es consecuencia de la resistencia de los electrodos, y las otras dos reflejan la resistividad del electrolito al pasaje de iones. La división tiene esa forma porque los transitorios se pueden modelar en dos etapas de carga o descarga de circuitos RC: una etapa rápida o corta (R_{TS} y C_{TS}) y una lenta

2.2. La celda de Ion-Litio

(R_{TL} y C_{TL}). Dado que la tensión se normaliza a 1 V y que $C = Q/V$, siendo C capacidad en Faradios, Q la carga en Coulombs y V la tensión en Volts, el valor del condensador C_{CAP} se presenta en la ecuación 2.8: [19] [20]

$$C_{CAP} = 3600[C/(VAh)] * Capacidad[Ah] * f_1(t) * f_2(T) \quad (2.8)$$

Donde *Capacidad* es la capacidad nominal de la batería en Ah, $f_1(t)$ es un factor que modela el envejecimiento y $f_2(T)$ es un factor dependiente de la temperatura.

A partir de este modelo se puede determinar, por ejemplo, la respuesta a dos pulsos consecutivos de corriente de descarga, como se muestra en la figura 2.19. En ella, se pueden observar, durante cada pulso de corriente de descarga, dos tramos de caídas de tensión correspondientes a los transitorios rápidos y lentos ocurridos, análogamente, cuando las corrientes vuelven a cero. Se indican también los voltajes ΔV_1 y ΔV_2 , que son las diferencias de tensión en bornes al final de cada proceso descarga-recuperación. [19] [20]

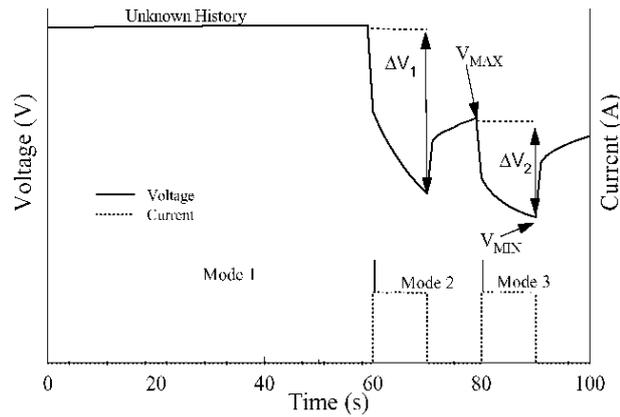


Figura 2.19: Respuesta de la tensión en bornes a dos escalones consecutivos de corriente de descarga. [20]

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Capítulo 3

Software VirtualBat

3.1. Descripción y Alcance

En esta sección se explica la funcionalidad del software VirtualBat, destacando sus virtudes y alcances, y se detallan los modelos utilizados por el mismo para dar los resultados que obtiene con la simulación. Asimismo, se enfatizan sus aspectos específicos a ser ensayados en este proyecto, y se deducen explícitamente las relaciones de dependencia que describen el comportamiento de cada uno de los parámetros utilizados.

Este programa fue desarrollado por estudiantes de la Facultad de Ingeniería UDELAR para su proyecto de grado como ampliación de un programa existente que fue originalmente creado por otro grupo para el mismo fin. Es ejecutable mediante las licencias de Matlab, junto a Simulink y diversas librerías secundarias, y cumple la función de simular el comportamiento y el estado de salud de las baterías de los BEV en distintas condiciones de uso. Para ello, su interfaz gráfica (Figura 3.1) permite fácilmente seleccionar el vehículo deseado y elegir el ciclo de conducción a realizar, pudiendo también ingresar modelos manuales, unir distintos ciclos y especificar la interacción con la red eléctrica. También se puede optar por tener la presencia del aire acondicionado y de los frenos regenerativos activos durante el recorrido ingresado.

Capítulo 3. Software VirtualBat

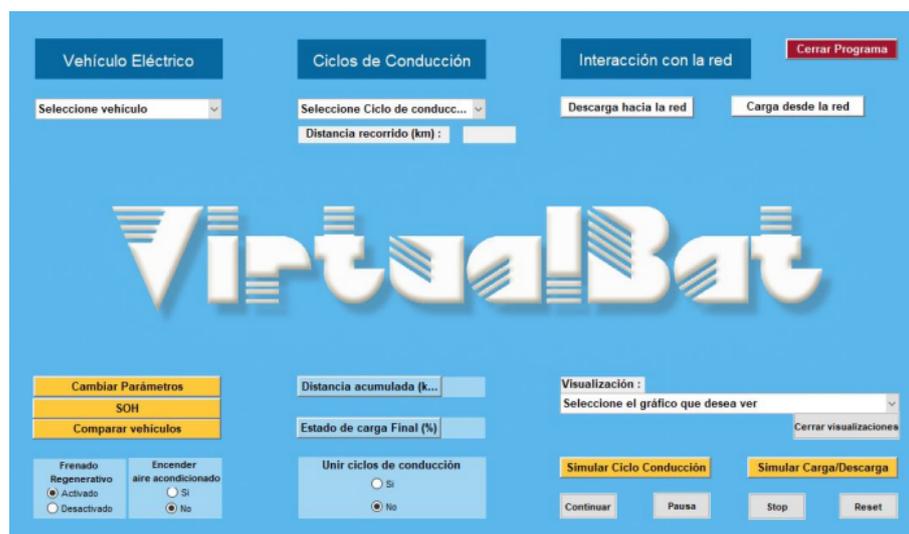


Figura 3.1: Pantalla de inicio del Software VirtualBat. [1]

Una vez ingresados los parámetros solicitados por el programa, tras correr la simulación el software calcula la distancia acumulada y estima el estado de carga final de la batería. Adicionalmente, en base a una rutina de uso especificada por el usuario, el programa permite calcular el SOH de la batería del coche seleccionado y la cantidad de veces que se podría realizar el ciclo ingresado hasta agotar la vida útil de la misma. Una vez finalizada la simulación, el programa permite visualizar de forma gráfica los valores temporales registrados de: Estado de Salud, Tensión en Bornes de la Batería, Corriente por la Batería, Temperatura de la Batería, Potencia de la Batería, Energía Consumida, entre otros.

3.2. Utilidad del Programa

La utilidad elemental del programa radica en permitir a los usuarios simular el rendimiento de un BEV para un determinado ciclo de conducción según las prestaciones seleccionadas. Se puede predecir de forma acertada la evolución del SOC para un trayecto planificado y estimar el tiempo de vida útil que tendrá la batería antes de necesitar ser reemplazada. De esta manera, los beneficiarios pueden evaluar y comparar el desempeño de distintos BEV, y analizar la amortización de éstos previo a ser adquiridos. También, el software es útil para simular distintos escenarios reales de uso del EV, como los son las presencias del aire acondicionado y los frenos regenerativos. De esta manera, es posible evaluar el impacto que éstos tendrán en el SOC y SOH de la batería, entre otros, y escoger cuál será la configuración óptima a implementar durante el trayecto deseado. Otro uso beneficioso de VirtualBat es la posibilidad que tienen las empresas proveedoras de puntos de carga para los EV, como lo es UTE en Uruguay, para diseñar la red, definir la ubicación geográfica de las estaciones y establecer la máxima distancia necesaria entre puntos de carga adyacentes según el rendimiento promedio de estos vehículos obtenido para distintos trayectos simulados.

3.3. Diseño y Modelado del Vehículo Eléctrico

VirtualBat utiliza distintos modelos que interactúan entre sí para simular el desempeño de los BEV en base al diseño conservativo del vehículo genérico planteado. Este mismo puede observarse en el diagrama de bloques ilustrado en la Figura 3.2. El modelado incluye desde el área de propulsión, referente a las características del motor, su potencia y los límites nominales especificados por el fabricante, hasta la interacción del EV con el entorno, como lo son la aerodinámica del propio vehículo, los tamaños de las ruedas y el peso del mismo. También se toman en cuenta los efectos producidos por las distintas prestaciones y modos de conducción seleccionados por el usuario, y el modelado particular que tienen las baterías presentes en estos vehículos.

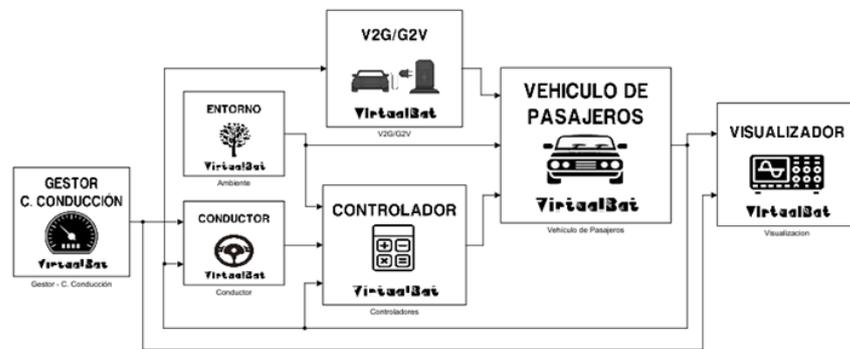


Figura 3.2: Diagrama de Bloques del algoritmo general utilizado por VirtualBat en Matlab/Simulink. [1]

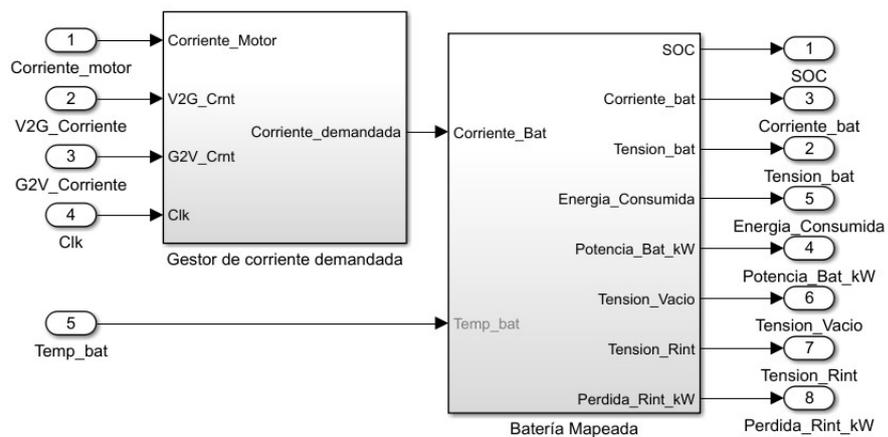


Figura 3.3: Diagrama de Bloques general de la batería mapeada por VirtualBat en Matlab/Simulink. [1]

3.3.1. Generalidades

El diagrama de bloques propuesto en el proyecto de VirtualBat para modelar el comportamiento eléctrico de las baterías incluidas en el software, muestra la clara relación de dependencia de los principales parámetros tomados en cuenta (ver Figura 3.3). Si bien los modelos eléctricos de estas baterías son varios, y no todos corresponden específicamente a la química de las baterías utilizadas por los BEV simulables, los mismos reflejan adecuadamente la dependencia y evolución entre los distintos parámetros afectados, permitiendo de esta manera simular de forma precisa el rendimiento de estos vehículos. A continuación se presenta el algoritmo utilizado por el software para el modelado de las baterías:

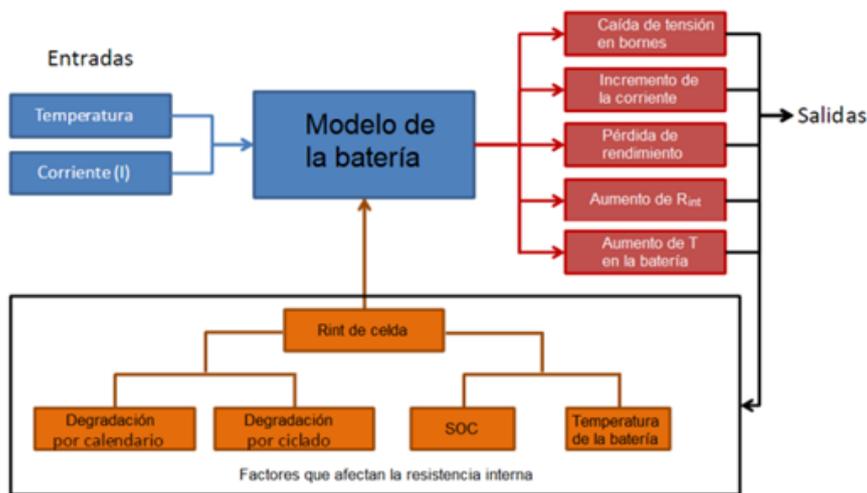


Figura 3.4: Algoritmo utilizado por VirtualBat para el modelado de la batería. [1]

3.3.2. Dependencia de los Parámetros

La interacción entre los diversos parámetros que afectan el rendimiento de las baterías (ver figura 3.4) refleja una relación de exclusiva dependencia entre los mismos, pudiéndose destacar la influencia que el estado de carga, la temperatura, la cantidad de ciclos realizados y la vejez de la batería tienen sobre la resistencia interna, la tensión de vacío y la capacidad de almacenaje de energía. Al ejecutar el VirtualBat, es posible extraer del software los modelos teóricos utilizados por el mismo para las baterías de Litio NMC, y analizar la relación de dependencia que se tiene entre los distintos parámetros involucrados. En la siguiente figura se muestra el diagrama de bloques detallado que utiliza el programa para definir la interacción estimada entre éstos:

3.3. Diseño y Modelado del Vehículo Eléctrico

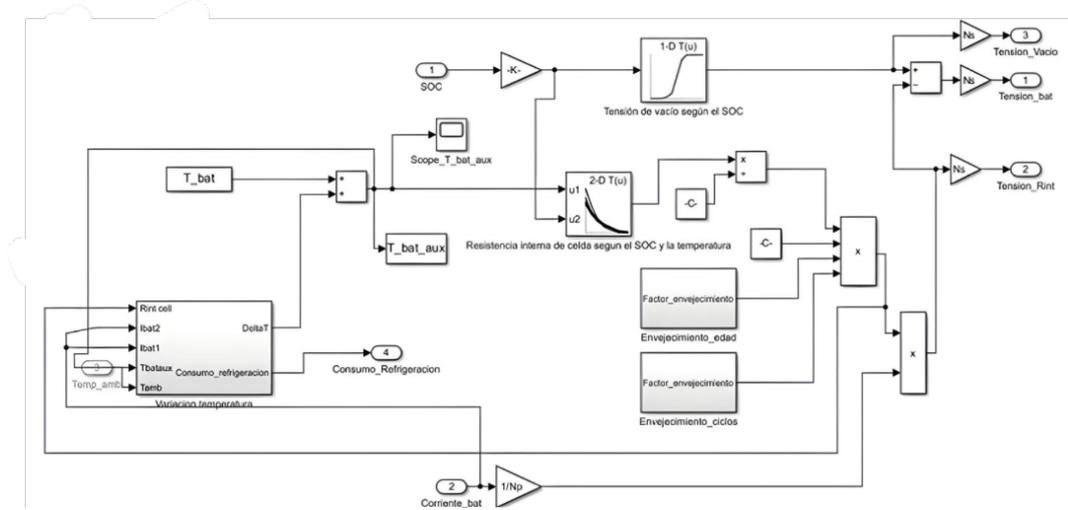


Figura 3.5: Diagrama de Bloques de la dependencia de los parámetros utilizado por VirtualBat en Matlab/Simulink. [1]

En ella se observa que la tensión en bornes de la batería se calcula como el OCV nominal de la misma, afectado por el SOC, al cual se le resta la caída de tensión en la resistencia interna producida por la corriente demandada.

Esta dependencia queda representada como:

$$V_{bat} = OCV(SOC) - R_{int_{deg}} * I_{bat} \quad (3.1)$$

A su vez, la resistencia interna degradada es calculada como la resistencia interna nominal de la batería, afectada por su SOC y temperatura, y luego multiplicada por dos factores de envejecimiento: uno por edad y otro por cantidad de ciclos realizados.

Esta relación queda representada como:

$$R_{int_{deg}} = R_{int_{nom}}(SOC, Temp) * f_{R_{int_{anos}}} * f_{R_{int_{ciclos}}} \quad (3.2)$$

De esta manera, el software estima la tensión en bornes de la batería que verá el controlador y que proporcionará al motor para generar el torque responsable de mover al vehículo.

La forma en la que el programa proyecta la degradación de la batería para calcular el SOH de la misma es mediante dos factores similares de envejecimiento: uno por edad y otro por cantidad de ciclos realizados. Éstos afectan directamente a la capacidad nominal de almacenaje inicial de energía de la batería y definen su

Capítulo 3. Software VirtualBat

evolución a lo largo del tiempo. Dichos modelos serán analizados en las siguientes secciones.

Tensión de Vacío en función del Estado de Carga

La curva de la tensión de vacío en función del estado de carga para una celda de Litio NMC considerada por VirtualBat (ver figura 3.6) muestra que, para un SOC del 100 %, se alcanza una OCV de 4.01 V, y de 3.5 V para un 0 % de carga. Este comportamiento refleja la característica variabilidad que esta química presenta para las tensiones de vacío respecto de los estados de carga.

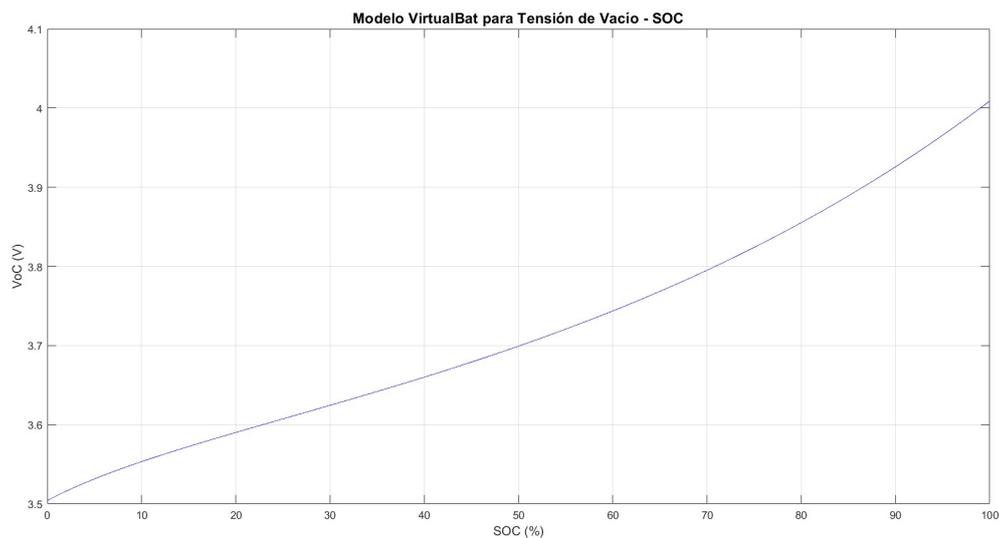


Figura 3.6: OCV en función del SOC para una celda de Litio NMC simulada por VirtualBat. [1]

Resistencia Interna en función de la Temperatura y del Estado de Carga

La resistencia interna de la batería, de acuerdo al software, se ve primeramente afectada por la temperatura y el estado de carga de la misma, tal como se observó en la Figura 3.5. A continuación se muestran las gráficas de dependencia que VirtualBat utiliza para estimar dichas evoluciones:

3.3. Diseño y Modelado del Vehículo Eléctrico

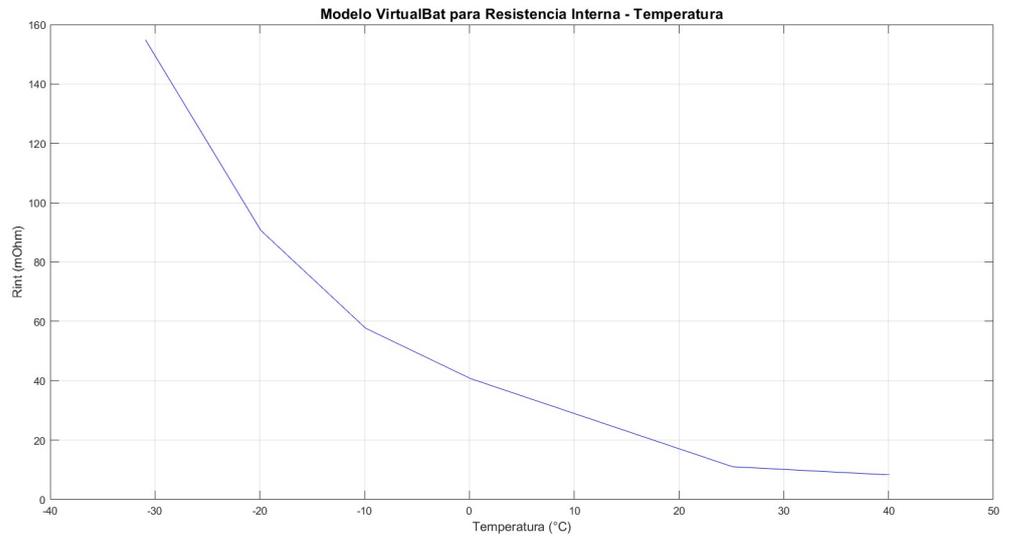


Figura 3.7: Resistencia Interna en función de la Temperatura para una celda de Litio NMC a SOC = 80 % simulada por VirtualBat. [1]

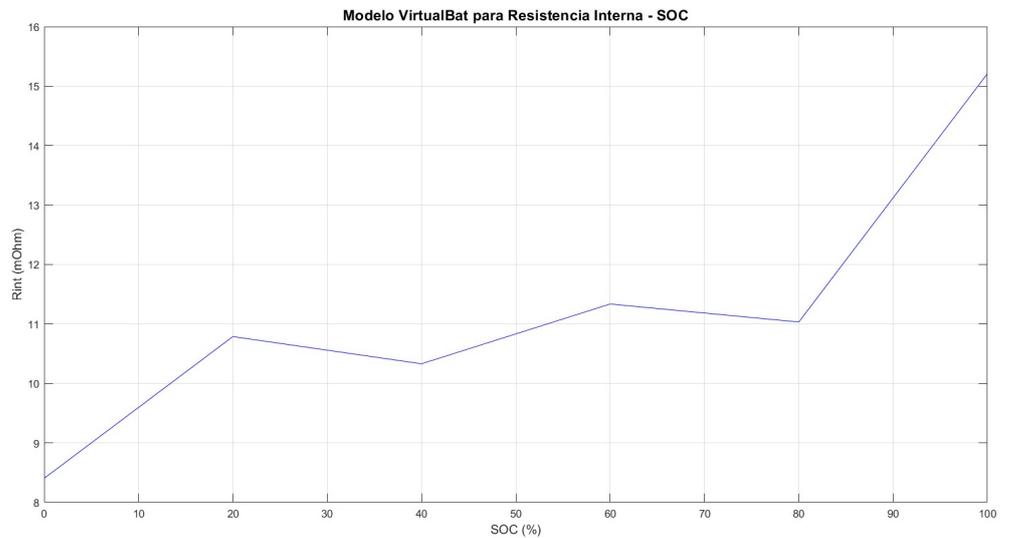


Figura 3.8: Resistencia Interna en función del SOC para una celda de Litio NMC a 25 °C simulada por VirtualBat. [1]

Por un lado, en el gráfico 3.7 se observa una tendencia a disminuir el valor de resistencia interna estimado conforme aumenta la temperatura. En particular, se alcanza un valor máximo de 155 mOhm a -31 °C, y decrece de manera no lineal hasta tomar un valor mínimo de 9 mOhm a 40 °C. Del mismo modo, en el gráfico 3.8 se observa un comportamiento similar, en el cual existe una tendencia no lineal

Capítulo 3. Software VirtualBat

a disminuir el valor de resistencia interna estimado conforme aumenta el SOC. Particularmente, ésta alcanza su punto máximo al 100% del SOC con un valor de 15.2 mOhm, y decrece irregularmente hasta llegar a valer 8.5 mOhm para un SOC de 0%.

Factores de Envejecimiento de la Resistencia Interna

Para dar la estimación final de la resistencia interna, el programa también toma en cuenta dos factores de envejecimiento, representados en la figura 3.9, que intervienen sobre el modelo anteriormente detallado (ver figura 3.5) con el fin de proyectar su tendencia a lo largo de la vida útil de la batería: uno por edad y otro por cantidad de ciclos. El primero refleja la evolución que tiene la resistencia interna según los años de uso que ésta lleva, y el segundo en función de la cantidad de ciclos que se le han realizado a la batería.

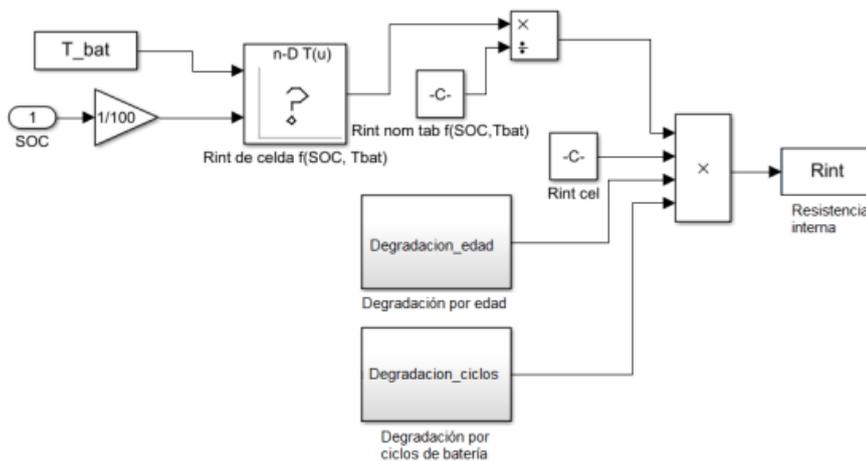


Figura 3.9: Factores de degradación de la Resistencia Interna para una celda de Litio NMC simulada por VirtualBat. [1]

A continuación se muestran los factores utilizados por el software:

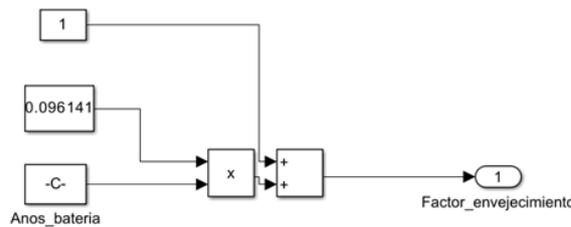


Figura 3.10: Factor de degradación de la Resistencia Interna por edad para una celda de Litio NMC simulada por VirtualBat. [1]

3.3. Diseño y Modelado del Vehículo Eléctrico

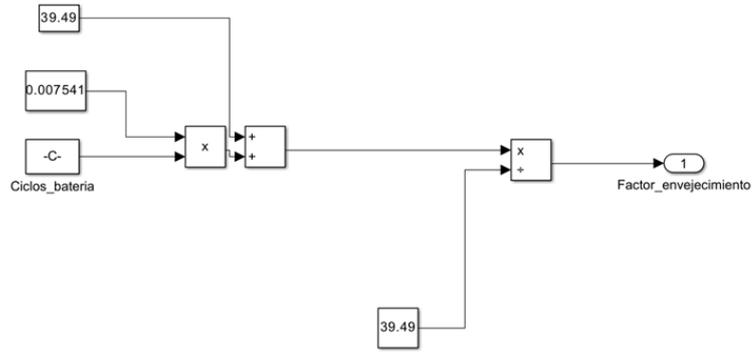


Figura 3.11: Factor de degradación de la Resistencia Interna por cantidad de ciclos para una celda de Litio NMC simulada por VirtualBat. [1]

El primer factor de envejecimiento (ver figura 3.10), por edad, es una linealización realizada sobre una tabla de datos obtenida a partir de un estudio elaborado por “Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems” [21] para una batería de Litio NMC, tomando como base los resultados arrojados para una celda almacenada a 20 °C con el 75 % del SOC. Por otro lado, el segundo factor de envejecimiento (ver figura 3.11), por cantidad de ciclos, es otra linealización elaborada sobre una tabla de datos obtenida a partir de un estudio realizado por “Technische Universitat Munchen” [22] a una batería de Litio NCA a 25 °C, para una distancia total de ciclos acumulados de 200.000 km con freno regenerativo, en el cual se considera una tensión de carga de 4,1 V y un DOD de 41 %. De esta manera, se obtiene una estimación final del valor de la resistencia interna de la batería de Litio NMC de acuerdo a la evolución analizada en esta sección para los distintos parámetros tomados en cuenta.

De acuerdo al diagrama de bloques presentado en la figura 3.11, el factor de envejecimiento por cantidad de ciclos de la resistencia interna queda determinado por la siguiente expresión matemática:

$$f_{Rint_{ciclos}}(c) = 0,000191c + 1 \quad (3.3)$$

3.3.3. Cálculo del Estado de Carga y del Estado de Salud

En esta parte analizaremos la forma en la que VirtualBat calcula el SOC y el SOH de la batería en base a los modelos detallados previamente. Para ello, se resumirán los métodos utilizados para estimar sus valores y se especificarán los principales parámetros que afectan a cada uno de ellos, dejando fuera de alcance el minucioso detalle del algoritmo utilizado el que puede ser consultado en la bibliografía [1].

Capítulo 3. Software VirtualBat

Estado de Carga

El Estado de Carga de una batería puede ser calculado por distintos métodos, siendo el utilizado por el software, una comparación entre la energía utilizada y la máxima disponible. La figura 3.12 muestra el diagrama de bloques principal utilizado por el programa para estimar su valor.

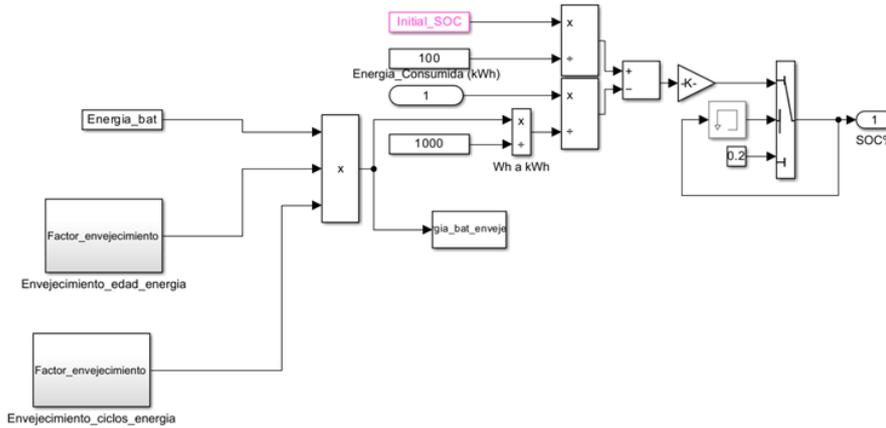


Figura 3.12: Diagrama de Bloques de los factores de degradación de la Energía y cálculo del SOC usados por VirtualBat en Matlab/Simulink. [1]

En ella se observa que el SOC, para un tiempo determinado, se establece a partir de una resta entre el estado de carga inicial y el porcentaje correspondiente al valor acumulado de energía consumida respecto a la total que la batería es capaz de almacenar en ese momento.

Esta dependencia queda representada como:

$$SOC = SOC_{inicial} - Ebat_{consumida} / Ebat_{deg} \quad (3.4)$$

Donde:

$$Ebat_{deg} = Ebat_{nom} * f_{E_{edad}} * f_{E_{ciclos}} \quad (3.5)$$

Por un lado, se puede observar que la energía consumida depende de los distintos factores que se mencionaron en el presente capítulo, los cuales afectan directamente su valor según ciertas condiciones instantáneas y cuyas dependencias dependen de la batería utilizada por el vehículo simulado. Por otro lado, la energía máxima disponible de la batería es calculada en base a la ecuación 3.5, la que depende exclusivamente del envejecimiento de la misma. Para modelar este fenómeno, se observan dos factores de envejecimiento presentes similares a los utilizados para determinar la influencia sobre la resistencia interna. Estos son: envejecimiento por edad y por cantidad de ciclos realizados (ver figuras 3.13 y 3.14 respectivamente).

3.3. Diseño y Modelado del Vehículo Eléctrico

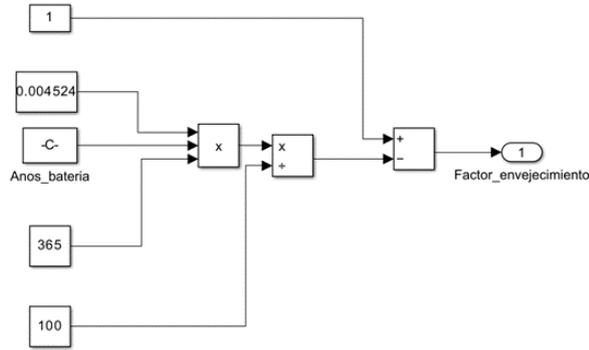


Figura 3.13: Representación del factor de degradación de la Energía por Edad usado por VirtualBat en Matlab/Simulink. [1]

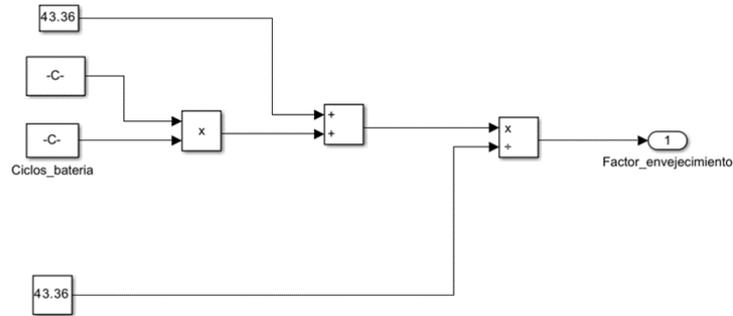


Figura 3.14: Representación del factor de degradación de la Energía por Cantidad de Ciclos usado por VirtualBat en Matlab/Simulink. [1]

El factor de envejecimiento por edad, representado en la Figura 3.13, muestra la parametrización del resultado obtenido por un estudio elaborado por “Applied Energy” [23] para 146 celdas de una batería de Litio NMC de 20 Ah en el cual se considera un SOC del 80%. Su expresión matemática es la siguiente:

$$f_{E_{años}}(a) = -0,0165126 \cdot a + 1 \quad (3.6)$$

Para formular el modelo correspondiente al factor de envejecimiento por cantidad de ciclos, representado en la Figura 3.14, se procesan las relaciones halladas por “Applied Energy” [24] para unas celdas comerciales de Litio NMC de 40 Ah, para las cuales se realizaron ciclos de carga y descarga constante de valor 1C hasta alcanzar el valor del 80% del SOH. Su expresión matemática es la siguiente:

$$f_{E_{ciclos}}(c) = -0,00011 \cdot c + 1 \quad (3.7)$$

Dado que la asignación de tensión por el software para este cálculo es el valor nominal de la batería simulada, este factor termina representando la pérdida de capacidad en función de la cantidad de ciclos. Por consiguiente, tomando en cuenta

Capítulo 3. Software VirtualBat

que la capacidad nominal de la batería es de 6.5 Ah, la capacidad máxima disponible de la misma en función de la cantidad de ciclos realizados queda determinada como:

$$C_{Mc} = -0,00071 \cdot c + 6,5 \quad (3.8)$$

De esta manera, se obtiene una aproximación del valor de energía máxima disponible que la batería puede almacenar en un determinado momento, para luego ser comparado con la energía consumida en cierto instante y así determinar su estado de carga. Es posible también notar en la figura 3.12 que, además del algoritmo mencionado para calcular el SOC, su valor se encuentra limitado a un mínimo del 20 % del mismo para evitar descargas profundas, por debajo de su valor, y producir daños en las celdas.

Estado de Salud

Por otro lado, se observa que el SOH de la batería se realiza de forma más sofisticada en un módulo aparte del programa, y se calcula en función de la máxima capacidad de almacenamiento de energía que ésta tiene en un determinado momento en comparación con su valor nominal. Como consecuencia de la pérdida de capacidad disponible y del aumento de la resistencia interna, ocasionados por el propio envejecimiento de la batería, no solo ésta almacena cada vez menos energía, sino que también consume más durante un mismo ciclo de conducción. En base a esta evolución es que el programa calcula la vida útil de la batería, y su valor se representa en función de los años de vida restantes previo a alcanzar el 80 % del SOH, valor en el cual se considera ha llegado a su final operativo (ver figura 3.15).

3.3. Diseño y Modelado del Vehículo Eléctrico

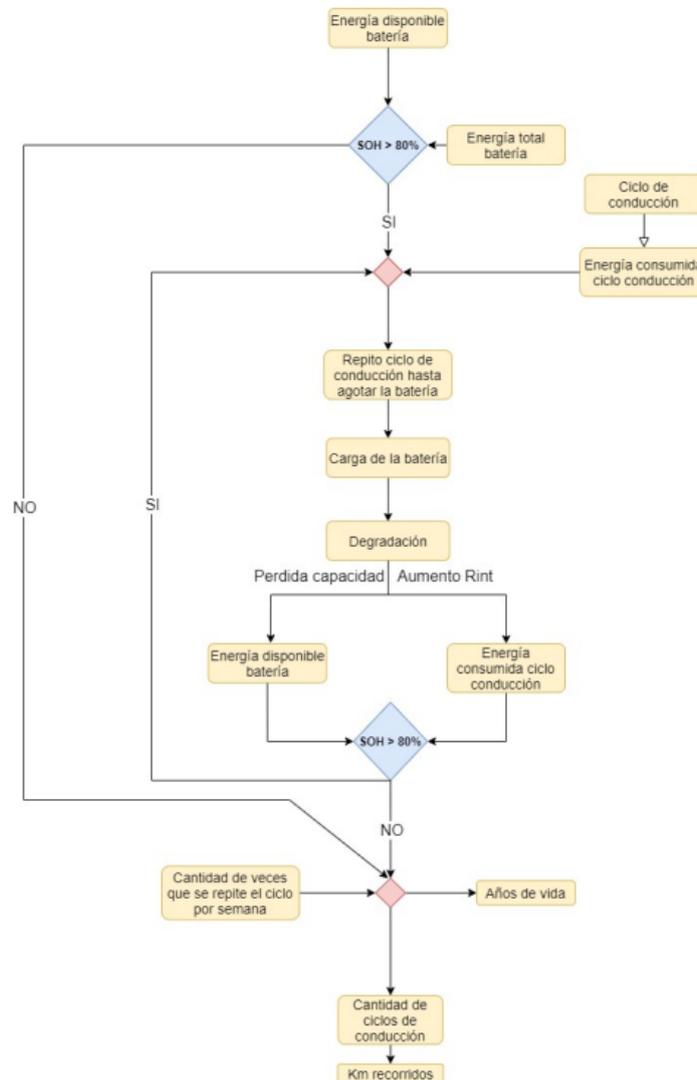


Figura 3.15: Algoritmo del Cálculo del SOH utilizado por VirtualBat. [1]

En la figura 3.15 puede observarse el cálculo iterativo que el programa realiza para calcular el SOH en base a una comparativa de la energía total de la batería, obtenida a partir de su valor nominal, con la disponible por la misma. Si bien el modelo general utilizado para calcular la máxima energía disponible es similar al representado por la ecuación 3.5, ésta a su vez depende de la energía consumida por el ciclo de conducción que ingrese el usuario, así como también de la velocidad de carga que se elija y del aumento de la resistencia interna producido por la cantidad de años y ciclos realizados hasta el momento. De esta forma, el software logra estimar el SOH de la batería, con mayor precisión, como función de una pérdida de capacidad y un aumento de la resistencia interna de la misma, en la cual además influyen los efectos producidos por las preferencias de conducción elegidas por el conductor.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Capítulo 4

Banco de Trabajo

En este capítulo se detalla el banco de trabajo montado y las principales conexiones realizadas para ejecutar los distintos ensayos que se plantearán en el capítulo siguiente, ilustrando también los equipos utilizados y sus características esenciales. Si bien proporcionar un manual de funcionamiento de los equipos no forma parte del alcance de este proyecto, creemos ser de gran aporte mencionar brevemente la utilidad de cada uno de ellos y exponer la configuración utilizada para la realización de cada uno de los ensayos efectuados.

4.1. Equipos Utilizados

Los principales equipos que intervinieron y formaron parte del banco de trabajo utilizado fueron: un ciclador de baterías Chroma 17020 de dos canales con su respectivo software y cableado correspondiente (ver Figura 4.1a), una cámara de ensayo OTStechnik a prueba de explosiones (ver Figura 4.1b), y una batería de Litio (ver Figura 4.1c) con los siguientes datos de fábrica (ver Figura 4.1d):

- MARCA: Mercedes Benz
- TIPO DE VEHÍCULO: Automovil
- APLICACIÓN: Vehículo Híbrido
- ESTADO: Nuevo
- TECNOLOGÍA: Litio
- CANTIDAD DE CELDAS: 35 unidades
- CONFIGURACIÓN: Celdas en serie
- GEOMETRÍA: Cilíndrica
- TENSIÓN NOMINAL: 126 V
- CAPACIDAD NOMINAL: 6.5 Ah

Capítulo 4. Banco de Trabajo

- ENERGÍA NOMINAL: 820 Wh
- MASA: 21.9 kg

Adicionalmente, se usaron dos termocuplas tipo K de 14 metros de longitud para la medición de temperatura en las celdas testeadas, una notebook HP con procesador Intel i5 para correr el software, y accesorios complementarios que fueron de utilidad para establecer las conexiones de manera adecuada (también visibles en la Figura 4.1).



(a) Ciclador de Baterías Chroma 17020



(b) Cámara de Ensayos OTStechnik



(c) Batería de Litio NMC de un HEV Mercedes-Benz



(d) Datos del Fabricante de la Batería

Figura 4.1: Principales equipos utilizados

4.2. Conexión y Estructura Aplicada

El montaje inicial de los equipos consistió en la conexión y puesta en marcha de los mismos, permitiendo así la comunicación necesaria para interactuar entre sí. Mediante el software Chroma, instalado en la notebook utilizada, se diseñaron los protocolos de los distintos ensayos y se controló en tiempo real el ciclador de baterías, el que operó directamente sobre la batería, colocada dentro de la cámara de ensayos, ejecutando pulsos y ciclos de carga y descarga según las instrucciones ingresadas. Si bien los cinco ensayos realizados fueron diferentes y proporcionaron como resultado la evolución de distintos parámetros de interés, existieron dos conexiones elementales en la batería que fueron las que permitieron llevar a cabo todos ellos. Para ello, se eligieron estratégicamente las mejores tres celdas disponibles según su ubicación y accesibilidad para la correcta colocación de las termocuplas en sus respectivos cuerpos. La primera fue utilizada para realizar los primeros cinco ensayos (ver Figura 4.2), para la cual se utilizó la Celda 0 de la batería, llamada así en el resto del documento, con el Canal 1 del ciclador de baterías. Se pueden observar los dos conectores de potencia y medida junto con la termocupla verde en uno de los bornes. La segunda conexión fue utilizada para realizar los últimos tres ensayos (ver Figura 4.3), para la cual se utilizaron las Celdas 1 y 2 de la batería, llamadas así en el resto del documento, con los Canales 1 y 2 del ciclador de baterías respectivamente. Se pueden observar los cuatro conectores de potencia y medida junto con las dos termocuplas verdes adosadas al cuerpo medio de cada celda.

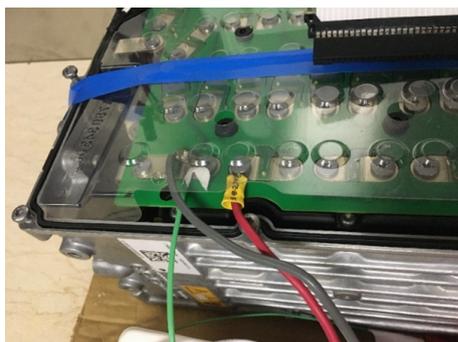


Figura 4.2: Conexión de la Batería para los Ensayos 1 a 5

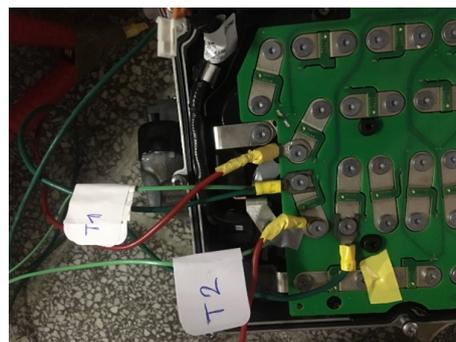


Figura 4.3: Conexión de la Batería para los Ensayos 6 a 8

Los diagramas de conexiones implementados para los ocho ensayos pueden observarse en la Figura 4.4 (para los ensayos 1 a 5) y en la Figura 4.5 (para los ensayos 6 a 8). En ambas se observan todos los equipos utilizados en sus respectivos ambientes, y se detallan las principales comunicaciones establecidas entre ellos.

Capítulo 4. Banco de Trabajo

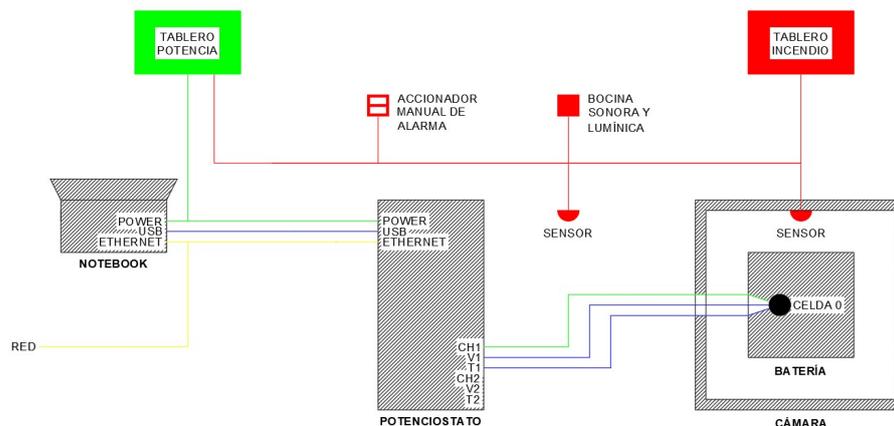


Figura 4.4: Diagrama de conexionado para ensayos 1 a 5

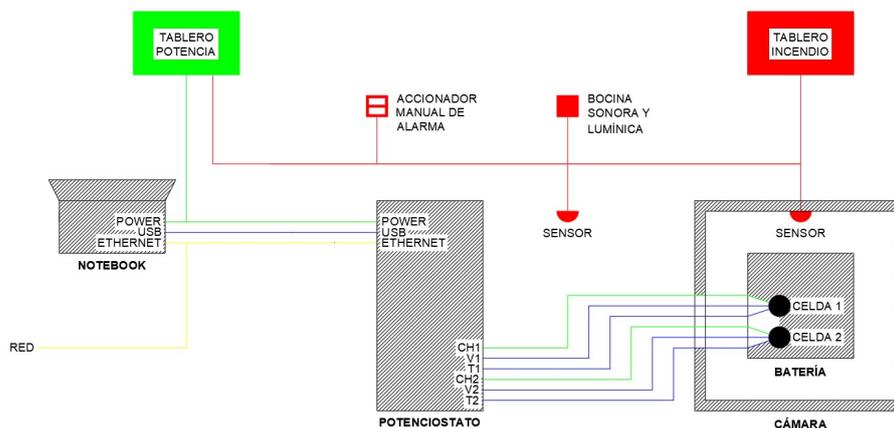


Figura 4.5: Diagrama de conexionado para ensayos 6 a 8

Referencias de las figuras 4.4 y 4.5:

- **CIRCUITO VERDE:** Potencia
Suministro y consumo de energía eléctrica a los equipos correspondientes.
- **CIRCUITO ROJO:** Emergencia
Control de emergencia con dos sensores de gases vinculado al Sistema General de Emergencia de la Facultad de Ingeniería.
- **CIRCUITO AZUL:** Señales
Transferencia de datos y adquisición de medidas correspondientes.
- **CIRCUITO AMARILLO:** Red
Conexión de los equipos a internet.

4.3. Medidas de Seguridad Implementadas

Todos los ensayos fueron realizados con la especial precaución en la manipulación de los equipos y en los valores permitidos de los parámetros representativos de las celdas de la batería. Para ello, además de contar con condiciones operativas de parada diseñadas minuciosamente para cada receta, el ciclador de baterías contó con las adecuadas protecciones de seguridad para la detención inmediata de la operación tras superar valores límites establecidos específicamente para la batería en cuestión. Adicionalmente, como protección independiente al sistema y para permitir la realización de ciclados a distancia, se contó en todo momento con la mencionada cámara de ensayo anti-explosiones con dos sensores de gases incorporados, un hidrante de incendio cercano, un extintor de halotrópico y un sistema de seguridad con corte total automático vinculado al ciclador de baterías y al sistema anti-incendio 4.6 de la Facultad de Ingeniería de la UDELAR (ver figuras 4.4 y 4.5). Es importante destacar que para todas las operaciones realizadas, existieron ensayos previos a modo de prueba, bloqueo y correcta señalización de todos los ambientes y equipos utilizados para evitar la manipulación accidental o indebida por parte de cualquier personal ajeno al grupo de trabajo, y constante monitoreo de todos los valores vitales de la batería y de los principales equipos involucrados en cada uno de los ensayos.

Para los ensayos a distancia, que tuvieron la necesidad de tener que ser ejecutados ininterrumpidamente por 45 días, además de todas las medidas consideradas previamente, se implementó para ellos una conexión remota mediante el software TeamViewer de acceso libre, con el cual se realizaron controles diarios definidos, contando también con la posibilidad de control remoto, y monitoreos presenciales periódicos.



Figura 4.6: Tablero de incendio ubicado en la sala de ensayos de la Facultad de Ingeniería UDELAR. Hacia la derecha se observa un sensor de gases instalado en la pared junto a él.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Capítulo 5

Ensayos Realizados sobre la Batería

En este capítulo se detallan los cinco ensayos realizados sobre las tres celdas nuevas utilizadas de la batería, los cuales fueron llevados a cabo mediante ocho procedimientos distintos que se detallan en la presente sección. Los datos relevados fueron la tensión de vacío, la resistencia interna y la capacidad de la celda en distintas condiciones, por ser los considerados por VirtualBat para su simulación. Para ello, se asumió previamente que, por sus valores nominales y los datos investigados sobre el fabricante, se trataba de una batería de Litio NMC, y, en base a los valores eléctricos característicos de esta química (detallados en el capítulo 2), se establecieron los límites que hipotéticamente las celdas de la batería debían alcanzar individualmente durante el ensayo para verificar la hipótesis planteada. Estos fueron:

Límites Operativos:

- Tensión Nominal de Vacío: 3.6 V
- Rango de Tensiones Nominales en Bornes: 2.7 V - 4.2 V
- 80 % de la Capacidad Nominal: 5.2 Ah
- Corriente Nominal: 6.5 A (1C)

Límites de Seguridad:

- Mínima Tensión en Bornes: 2.5 V
- Máxima Tensión en Bornes: 4.5 V
- Máxima Capacidad Extraíble: 9 Ah
- Máxima Corriente de Descarga: 19.5 A (3C)
- Máxima Temperatura de Trabajo: 60 °C

Si bien los límites operativos dependieron del ensayo realizado, los de seguridad estuvieron presentes en todo momento, imponiendo de esta manera determinados valores límites a los que la celda en ningún momento podía alcanzar.

5.1. Determinación de la Química

El primer ensayo se realizó sobre la Celda 0 de la batería con el objetivo de determinar su química. Para ello, se colocó la batería en la cámara de ensayos y se realizaron las conexiones eléctricas correspondientes con el ciclador de baterías de acuerdo a lo detallado en el capítulo 4 del presente documento. A continuación se detalla el procedimiento que fue llevado a cabo:

1. Se realizó una carga CCCV completa, para dejar a la celda con el 100% del SOC, con los siguientes parámetros:
 - Tensión: 4.2 V
 - Corriente: 6.5 A (1C)
 - Condición de Corte: $I \leq 0,3 A$ (inferior al 5% del valor nominal)

Esta condición de corte fue la que se utilizó para considerar a la celda completamente cargada.

2. Se realizó una descarga CC completa, para dejar a la celda con el 0% del SOC y poder determinar el comportamiento de la tensión en bornes en función de la capacidad extraída, con los siguientes parámetros:
 - Corriente: 3.25 A (0.5C)
 - Condición de Corte: $V \leq 2,7 V$
3. Se realizó una carga CC completa, para dejar nuevamente a la celda con el 100% del SOC y poder determinar el comportamiento de la tensión en bornes en función de la capacidad inyectada, con los siguientes parámetros:
 - Corriente: 3.25 A (0.5C)
 - Condición de Corte: $V \geq 4,2 V$

Finalizado este ensayo, se obtuvieron los valores de tensión en función del SOC de la celda a lo largo de ambas curvas, con lo cual luego se compararon con las teóricas para verificar la química inicialmente considerada.

5.2. Determinación de la Resistencia Interna y de la Tensión de Vacío en función de la Temperatura

Estos dos ensayos se realizaron también sobre la Celda 0 de la batería, y sus principales objetivos fueron conocer la evolución de la resistencia interna y de la OCV de la celda en función de la temperatura. Para ello, se introdujo la batería en una caja cerrada con aislación de espuma plast ubicada dentro de la cámara de ensayos, y se realizaron las conexiones eléctricas correspondientes con el ciclador de baterías de acuerdo a lo detallado en el capítulo 4 del presente documento.

5.2. Determinación de la Resistencia Interna y de la Tensión de Vacío en función de la Temperatura

Posteriormente, se hizo variar la temperatura de la misma mediante aplicaciones de agua a distintas temperaturas en forma aislada eléctricamente. Éstas se colocaron dentro de la caja, de forma tal de tener el mejor contacto con la estructura metálica de la batería, permitiendo así la mejor conducción térmica posible. Llegados a los distintos valores de temperatura deseados, se ejecutaron ambos ensayos mediante el siguiente procedimiento:

1. Se colocó agua helada en bolsas impermeables en contacto con la estructura metálica de la batería y se la enfrió hasta los 15 °C.
2. Se realizó un pulso de descarga CC de corta duración seguido de un pequeño reposo con los siguientes parámetros:
 - Corriente: 13 A (2C)
 - Duración: 10 s
 - Reposo: 10 s

Se realizaron las medidas de temperatura de la celda, tensión final en bornes de la misma durante el pulso de descarga, y tensión final de vacío durante su reposo.

3. Se quitaron las bolsas impermeables de agua helada para permitir el aumento natural de temperatura de la batería hasta la temperatura ambiente, y se repitió el paso 2 para las siguientes temperaturas alcanzadas: 17 °C, 19 °C, 21 °C, 23 °C y 25 °C.
4. Luego se colocó agua caliente en bolsas impermeables termo-resistentes en contacto con la estructura metálica de la batería y se la calentó hasta los 44 °C.
5. Se realizó el pulso detallado en el paso 2 de este ensayo y se relevaron los valores en cuestión mencionados.
6. Se quitaron las bolsas impermeables de agua caliente para permitir la disminución natural de temperatura de la batería hasta la temperatura ambiente, y se repitió el paso 2 para las siguientes temperaturas alcanzadas: 41 °C, 39 °C, 37 °C, 35 °C, 33 °C, 31 °C, 29 °C y 28 °C.

Finalizado este ensayo, se obtuvieron los valores necesarios para calcular posteriormente la resistencia interna de la celda en función de las distintas temperaturas consideradas de la siguiente manera:

$$R_{int} = (OCV - V)/I \quad (5.1)$$

5.3. Determinación de la Resistencia Interna y de la Tensión de Vacío en función del Estado de Carga

Ambos ensayos se realizaron sobre la misma Celda 0 de la batería y sus principales objetivos fueron conocer la evolución de la resistencia interna y de la OCV de la celda en función del SOC. Para ello, se colocó la batería en la cámara de ensayos y se realizaron las conexiones eléctricas correspondientes con el ciclador de baterías de acuerdo a lo detallado en el capítulo 4 del presente documento. A continuación se detalla el procedimiento que fue llevado a cabo:

1. Se realizó una carga CCCV completa, para dejar a la celda con el 100 % del SOC, con los siguientes parámetros:
 - Tensión: 4.2 V
 - Corriente: 6.5 A (1C)
 - Condición de Corte: $I \leq 0,3 A$ (inferior al 5 % del valor nominal)
2. Estando en reposo y a temperatura ambiente, se midió la OCV de la celda, y luego se realizó un pulso de descarga CC de corta duración seguido de un pequeño reposo con los siguientes parámetros:
 - Corriente: 13 A (2C)
 - Duración: 10 s
 - Reposo: 10 s

Se realizaron las medidas de temperatura de la celda, tensión final en bornes de la misma durante el pulso de descarga, y tensión final de vacío durante su reposo, verificando siempre que la temperatura de la celda sea cercana a la del ambiente.

3. Se realizó una descarga CC parcial para extraerle un 5 % del SOC, de acuerdo a los siguientes parámetros:
 - Corriente: 6.5 A (1C)
 - Condición de Corte: $Capacidad \leq 0,4 Ah$ (5 % de la nominal)
4. Se realizaron nuevamente los pasos 2 y 3 para los siguientes estados de carga: 95 %, 90 %, 85 %, 80 %, 75 %, 70 %, 65 %, 60 %, 55 %, 50 %, 45 %, 40 %, 35 %, 30 %, 25 %, 20 %, 15 %, 10 %, 5 % y 0 %.

Finalizado este ensayo, se obtuvieron los valores necesarios para calcular posteriormente la resistencia interna de la celda en función de los distintos SOC considerados de acuerdo a la ecuación 5.1 presentada en el ensayo anterior.

- 5.4. Envejecimiento por ciclado a corriente constante y determinación de la Resistencia Interna en función del número de Ciclos.

5.4. Envejecimiento por ciclado a corriente constante y determinación de la Resistencia Interna en función del número de Ciclos.

Este ensayo se realizó sobre la Celda 1 de la batería. El objetivo fue provocar su envejecimiento a partir de ciclos de carga y descarga consecutivos de 6.5 A (1C) de corriente constante entre el 100 % y el 20 % de SOC. En el mismo ensayo se determinó la resistencia interna para cada ciclo cuando la celda estuvo a plena carga (SOC 100 %). El método utilizado para calcular la pérdida de capacidad real extraíble en función de la cantidad de ciclos realizados, fue mediante un análisis de las capacidades en función de las tensiones de vacío alcanzadas. Si bien este procedimiento difiere en algunos aspectos del Capacity Fade normalizado [25], su elección para ser implementado en este ensayo se debió a la practicidad y a la gran necesidad de independizar los resultados de las caídas de tensión producidas por las resistencias. Para ello, se colocó la batería en la cámara de ensayos y se realizaron las conexiones eléctricas correspondientes al canal 1 del ciclador de baterías de acuerdo a lo detallado en el capítulo 4 del presente documento. A continuación se detalla el procedimiento que fue llevado a cabo:

1. Se realizó una carga CCCV completa, para dejar a la celda con el 100 % del SOC, con los siguientes parámetros:
 - Tensión: 4.2 V
 - Corriente: 6.5 A (1C)
 - Condición de Corte: $I \leq 0,3$ A (inferior al 5 % del valor nominal)
2. Con el fin de medir la resistencia interna de la celda, se realizó un pulso de descarga CC de corta duración seguido de un pequeño reposo con los siguientes parámetros:
 - Corriente: 13 A (2C)
 - Duración: 10 s
 - Reposo: 10 s
3. Luego, se realizó una descarga CC hasta el 20 % del SOC nominal de acuerdo a los siguientes parámetros, seguida de un breve reposo:
 - Corriente: 6.5 A (1C)
 - Condición de Corte Principal: Carga extraída $\geq 5,2$ Ah (80 % de la nominal)
 - Condición de Corte Alternativo: Tensión de celda $\leq 2,7$ V
4. Finalmente, se volvió al Paso 1 y se repitió el procedimiento por 45 días seguidos.

Capítulo 5. Ensayos Realizados sobre la Batería

Todos los valores de interés, como lo son las distintas tensiones en bornes de la celda, sus corrientes respectivas y temperaturas asociadas, quedaron registradas en el ciclador de baterías con una frecuencia de diez muestras por segundo. Adicionalmente, el procedimiento se controló rigurosamente de forma remota mediante la aplicación Team Viewer y con inspecciones presenciales alternadas.

5.5. Envejecimiento por ciclado para ciclos WLTC

Este ensayo se realizó sobre la Celda 2 de la batería, y se utilizó al canal 2 del ciclador de baterías en paralelo con el canal 1 del mismo, operando al mismo tiempo con el ensayo anterior. El objetivo fue simular el comportamiento de la batería de un vehículo real a partir de ciclos de descarga WLTC consecutivos, entre el 20 % y el 100 % del SOC respectivamente, para poder estudiar su envejecimiento con dichos ciclos.

El Ciclo de Prueba de Vehículos Ligeros Armonizado a Escala Mundial”, conocido frecuentemente como WLTC por sus siglas en inglés, es un ciclo de conducción estandarizado internacionalmente e introducido al mercado el 1 de Septiembre de 2017 con el fin de representar las emisiones y consumos de combustibles en todo tipo de vehículos, y otorgar así una idea más realista de sus rendimientos asociados [?]. Si bien existen distintas clases, según la aplicación deseada, en este ensayo se consideró la Clase 3 por ser la más completa y representativa de un uso real del vehículo en zona urbana y no urbana. Las características de esta clase son las siguientes:

- Tiempos de Ciclo: 30 minutos
- Distancia de Ciclo: 23.25 km
- Fases de Conducción: 52 % urbano y 48 % no urbano
- Velocidades Medias y Máximas: 46.5 km/h medios y 131 km/h máximos

Para convertir un ciclo WLTC, de velocidad en función del tiempo, a un ciclo de potencias, leíble por el ciclador de baterías empleado, se utilizó el modelo descrito en la ecuación (5.2) que calcula la potencia mecánica instantánea entregada por un vehículo en función de la velocidad a partir de distintos parámetros:

$$P_{MEC} = vma + vmgC_{RR} + \frac{1}{2}\rho C_D A v^3 + vmgsen(\theta) \quad (5.2)$$

Donde:

- P_{MEC} : Potencia en el eje
- C_D : Coeficiente aerodinámico del vehículo
- A : Sección transversal del vehículo

5.5. Envejecimiento por ciclado para ciclos WLTC

- v : Velocidad del vehículo
- θ : Pendiente de la superficie de ruta
- m : Masa del vehículo
- a : Aceleración del vehículo
- g : Constante gravitacional
- C_{RR} : Coeficiente de resistencia de rodadura entre ruedas y superficie
- ρ : Densidad del aire

A modo de poder representar en el ensayo las características principales de un BEV real existente en el mercado, nos inspiramos en el Renault Zoe 22 por tener implementada una batería de la química NMC similar a la ensayada en este proyecto. Si bien la batería ensayada pertenece a un HEV, se utilizaron las celdas como elemento de estudio, en donde se asumió que la composición de éstas no difiere significativamente de la de un BEV. Posteriormente, se realizó un escalamiento del ciclo mencionado, en base a los parámetros nominales de la celda ensayada, con el cual se obtuvo un ciclo WLTC Clase 3 representativo y aplicable a la misma. A continuación se muestran los parámetros que fueron ajustados en la ecuación anterior 5.2, considerando ciertas condiciones de terreno y otras ambientales que simplificaron el cálculo. Además se le agregaron 500 Kg de masa adicional al vehículo, incluidos en la simulación del software, con el fin de representar el peso máximo del vehículo con carga. Todos estos parámetros fueron obtenidos en base a las implementaciones realizadas por VirtualBat (ver Apéndice A.2).

- $C_D = 0,291$
- $A = 2,27 \text{ m}^2$
- $\theta = 0^\circ$
- Masa total = 1974 kg
- $g = 9,8 \text{ m/s}^2$
- $C_{RR} = 0$
- $\rho = 1,225 \text{ kg/m}^3$
- Velocidad del viento = 0 m/s

Una vez determinada la función $P_{MEC}(t)$, siendo "t" una sucesión de segundos, y considerando un rendimiento (η) unitario, se determina la potencia eléctrica del vehículo en función del tiempo $P_e(t) = \eta P_{MEC}(t)$. Finalmente se definió la escala

Capítulo 5. Ensayos Realizados sobre la Batería

utilizada como la relación entre la energía nominal de la celda 2 de la batería ensayada y la energía eléctrica nominal del vehículo considerado.

$$P(t) = \left(\frac{E_{celda}}{E_{NL}}\right)P_e(t) \quad (5.3)$$

Donde:

- Rendimiento: $\eta = 1$
- Energía nominal de la celda: $E_{celda} = 23,4 \text{ Wh}$
- Energía nominal del Renault Zoe 22: $E_N = 22 \text{ kWh}$
- Factor de escala: $\frac{E_{celda}}{E_N} = 1,06 \times 10^{-3}$

La figura 5.1 muestra el gráfico de potencia en función del tiempo para el ciclo WLTC resultante. Se optó por no considerar los frenos regenerativos con el fin metodológico de permitir la realización de más cantidad de ciclos, por lo que las potencias negativas, es decir las entregadas a la batería, se fijaron en cero.

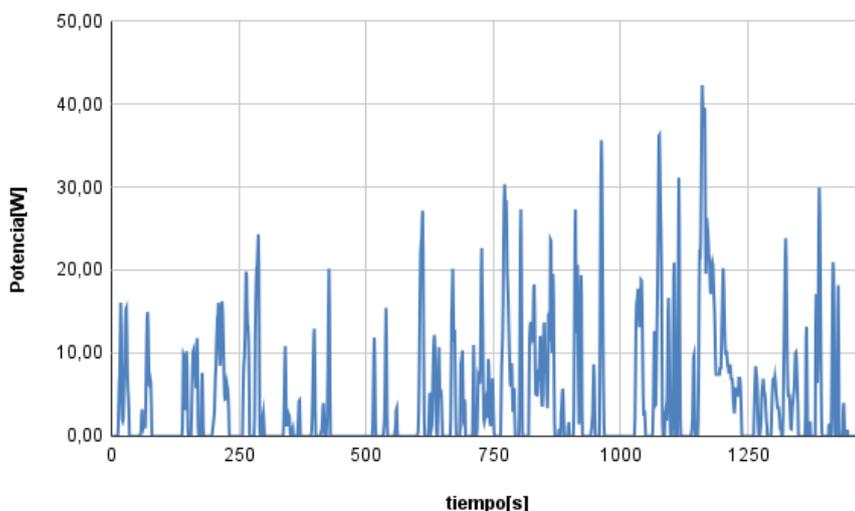


Figura 5.1: Potencia de descarga de celda 2 en función del tiempo.

Posteriormente, se unieron 10 ciclos de descarga WLTC en un mismo archivo leíble por el ciclador de baterías. Su duración total de 5 horas permitió a la celda descargarse lo deseado en menor tiempo, dejando así un margen de cobertura suficiente. Teniendo en cuenta que, debido a la resistencia interna promedio de la celda, la tensión en bornes de la misma disminuye abruptamente durante los picos máximos de potencia extraídos por cada ciclo, se truncó el archivo linealmente a partir del tercer ciclo, para evitar tensiones transitorias por debajo de los 2.5 V permitidos por seguridad (ver figura 5.2). De esta manera, se evitaron paradas

5.5. Envejecimiento por ciclado para ciclos WLTC

erróneas del ciclador de baterías por no ser éstos los valores en régimen que reflejan el estado real de carga de la celda.

Para realizar la recta de truncado se utilizaron los siguientes datos de interés:

1. Resistencia vista promedio de la celda: $R_v = 50 \text{ m}\Omega$
2. Tensión de referencia inferior: $V_{ref} = 3 \text{ V}$
3. Tensión límite inferior: $V_{min} = 2,5 \text{ V}$
4. Potencia máxima considerada para el ciclo WLTC: $P_{max} = 50 \text{ W}$

De esta manera, la potencia máxima a extraer en el último ciclo, para evitar un pico de tensión inferior a 2,5 V, queda determinada como:

$$P_{ciclo} = (V_{ref} - V_{min}) \cdot \frac{V_{ref}}{R_v} \approx 14 \text{ W} \quad (5.4)$$

A partir de este valor, se calculó la recta con los valores de potencia referenciales a partir de los cuales se recortaron luego los ciclos WLTC, dejando intactos los primeros tres:

$$P_{recta} = (t - C_4) \cdot \frac{\Delta t}{\Delta P} + P_{max} = (5406 - t) \cdot 0,00285 + 50 \quad (5.5)$$

Siendo:

1. P_{recta} : vector de potencias máximas de referencia para el recorte lineal de los ciclos WLTC
2. t : tiempo
3. C_4 : tiempo de comienzo del ciclo 4 (para dejar los primeros 3 sin recorte)
4. Δt : variación de tiempo = $t_{final} - t_{inicial} = 18000 \text{ s} - 5406 \text{ s} = 12594 \text{ s}$
5. ΔP : variación de potencia = $P_{ciclo} - P_{max} = 14 \text{ W} - 50 \text{ W} = -36 \text{ W}$

Truncando a partir del cuarto ciclo los valores de potencia instantánea, exigidos por el ciclo WLTC original, superiores a los calculados por la recta de referencia 5.5, se obtuvo la siguiente gráfica correspondiente a los valores ingresados al archivo del ciclador de baterías para la ejecución de este ensayo:

Capítulo 5. Ensayos Realizados sobre la Batería

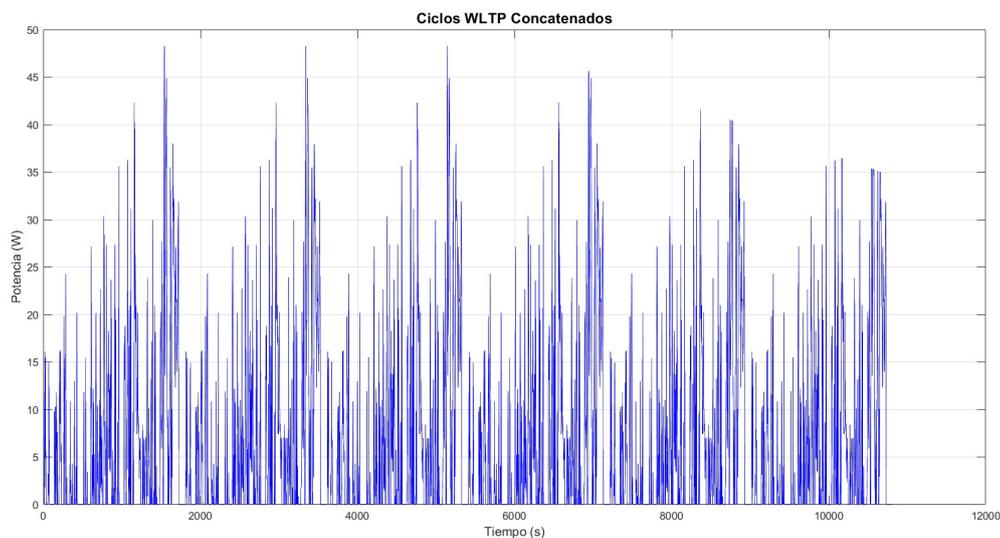


Figura 5.2: Recorte de 6 ciclos WLTC concatenados.

Para llevar a cabo el ensayo, con la batería colocada adecuadamente en la cámara de ensayos, se realizaron las conexiones eléctricas correspondientes al canal 2 del ciclador de baterías de acuerdo a lo detallado en el capítulo 4 del presente documento. El método utilizado para calcular la pérdida de capacidad real extraíble en función de la cantidad de ciclos WLTC efectivos realizados, fue mediante el mismo análisis de las capacidades en función de las tensiones de vacío alcanzadas referido en la sección anterior 5.4. El algoritmo se describe a continuación:

1. Se realiza una carga CCCV para dejar a la celda con el 100 % del SOC, con los siguientes parámetros:
 - Tensión: 4.2 V
 - Corriente: 6.5 A (1C)
 - Condición de Corte: $I \leq 0,3 A$ (inferior al 5% del valor nominal)
2. Luego de un breve reposo, a modo de estabilizar la celda, se la descargó mediante los sucesivos ciclos de potencia WLTC truncados, de acuerdo a los siguientes parámetros:
 - Potencia: Ciclos WLTC Clase 3 concatenados
 - Condición de Corte Principal: Carga extraída $\geq 5,2 Ah$ (80% de la nominal)
 - Condición de Corte Alternativo: Tensión de celda $\leq 2,7 V$
3. Finalmente, se volvió al Paso 1 y se repitió el procedimiento por 45 días seguidos.

5.5. Envejecimiento por ciclado para ciclos WLTC

Todos los valores de interés, como lo son las distintas tensiones en bornes de la celda, sus corrientes respectivas y temperaturas asociadas, quedaron registradas en el ciclador de baterías con una frecuencia de diez muestras por segundo. Adicionalmente, el procedimiento se controló rigurosamente de forma remota mediante la aplicación Team Viewer y con inspecciones presenciales alternadas.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Capítulo 6

Resultados Obtenidos

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los cinco ensayos realizados juntos con sus respectivos análisis y datos procesados con el programa Matlab. Teniendo en cuenta la clara dependencia observada durante las prácticas entre los distintos parámetros considerados, se realizaron determinados ajustes de las curvas obtenidas para independizarlas de dichas dependencias y poder observar sus comportamientos aislados, dejando sin corrección los efectos producidos por aquellos parámetros que resultaron ser de baja influencia.

6.1. Química de la Batería

Tras realizar el primer ensayo 5.1 presentado en el capítulo 5, se obtuvo la relación entre la tensión en bornes de la celda 0 de la batería y su carga, tanto para la carga como para la descarga, a corriente constante de valor 3.25 A (0.5C). Dicha dependencia, única para cada química, nos permitió verificar que se trataba efectivamente de una batería de Litio NMC. Los datos obtenidos se ilustran detalladamente en el siguiente gráfico:

Capítulo 6. Resultados Obtenidos

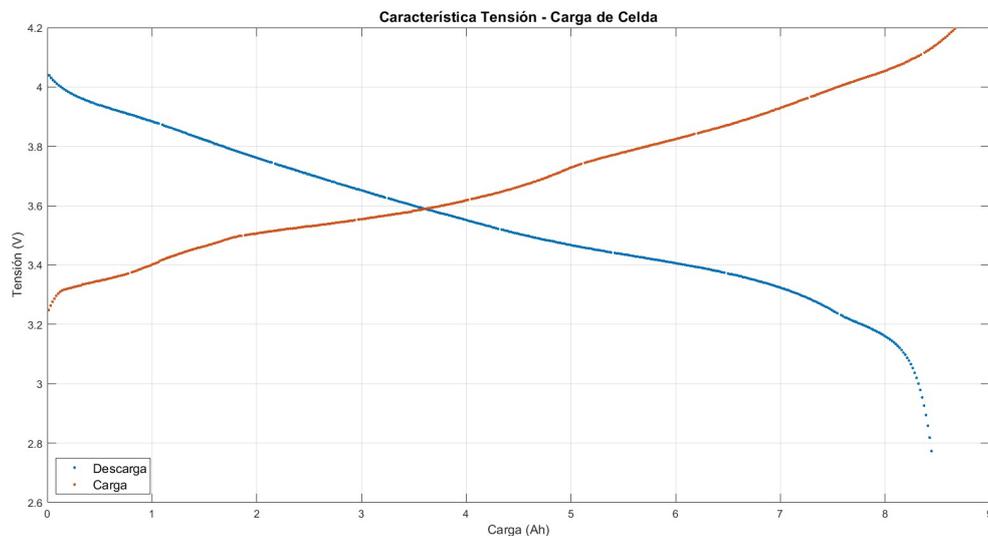


Figura 6.1: Tensión de carga y descarga en función de la carga para corrientes constantes de valor 3.25 A (0.5C). Procedimiento realizado sobre la celda 0 de la batería ensayada.

También pueden observarse en las siguientes tablas un resumen de los datos obtenidos más relevantes en función de sus SOC:

Tabla 6.1: Descarga de celda

SOC (%)	Tensión (V)	Corriente (A)	Carga (Ah)	Energía (Wh)
100	4.039	-3.25	0	0
80	3.8186	-3.25	-1.5305	-6
60	3.6361	-3.25	-3.1511	-12
40	3.4787	-3.25	-4.7356	-18
20	3.3662	-3.25	-6.5721	-24
0	2.773	-3.25	-8.4449	-30

Tabla 6.2: Carga de celda

SOC (%)	Voltaje (V)	Corriente (A)	Carga (Ah)	Energía (Wh)
0	3.2481	3.25	0	0
20	3.501	3.25	1.8885	6.4
40	3.5946	3.25	3.6912	12.8
60	3.7735	3.25	5.4394	19.2
80	3.9386	3.25	7.0798	25.6
100	4.1964	3.25	8.6658	32

Como puede observarse en la figura 6.1 y, en particular, en las tablas 6.1 y 6.2, ambas curvas se asemejan a las teóricas presentadas por LG EnergySolution [16]

6.2. Resistencia Interna y Tensión de Vacío en función de la Temperatura

en la figura 2.12 para una celda de batería de Litio NMC, y se distinguen de las restantes químicas detalladas en el capítulo 2. En ella, se verifica una tensión máxima de 4.039 V al 100 % del SOC en el comienzo de la descarga, una tensión mínima de 3.2481 V al 0 % del SOC en el comienzo de la carga, y el cruce de ambas curvas dado en 3.6 V a 55.7 % del SOC en la descarga. Cabe destacar que, adicionalmente, la evolución de la tensión con el estado de carga sigue aproximadamente trayectos lineales en torno al 50 % del SOC con pendientes características de esta química y desvíos curvos particulares en determinados lugares muy similares a los presentes en la figura 6.1, finalizando con caídas abruptas de tensión, tanto para la carga como para la descarga, existentes en ambos extremos del SOC. Por último, se observa un pequeño desplazamiento vertical entre las curvas obtenidas por el ensayo realizado (ver gráfica 6.1) y el teórico presentado (ver gráfica 2.12), principalmente dado por presentar las celdas, en ambos casos, valores de resistencia interna levemente diferentes que, producto de la corriente circulante durante cada ensayo, produjeron distintas caídas de tensión que se vieron reflejadas en el pequeño corrimiento vertical observado. Adicionalmente, la configuración interna de las celdas y las concentraciones del Níquel, Manganeso y Cobalto (ambos desconocidos por la imposibilidad que existió para desarmar la batería) pudieron haber diferido de las celdas estudiadas por LG EnergySolution, provocando así leves variaciones en los valores obtenidos. No obstante, la forma de las curvas de carga/descarga obtenidas y los valores característicos presentados nos permitieron confirmar la química planteada.

A partir de estos resultados se puede determinar que la capacidad de la celda es de aproximadamente 8,1 Ah (valor de codo), diferente de los 6,5 Ah nominales declarados por el fabricante. Esto evidencia lo discutido en el capítulo 2 dado que la batería ensayada está sin uso, por lo que el fabricante se toma un factor del 20 % para especificar dicho parámetro.

6.2. Resistencia Interna y Tensión de Vacío en función de la Temperatura

A continuación se presentan los datos obtenidos para el segundo ensayo 5.2 presentado en el capítulo 5. A partir de éste se halló la relación existente entre la resistencia interna y tensión de vacío de la celda 0 de la batería, al 80 % del SOC, y su temperatura, para un rango real de operación de 14 °C a 43 °C utilizado.

La siguiente gráfica expone los valores obtenidos para la primera relación:

Capítulo 6. Resultados Obtenidos

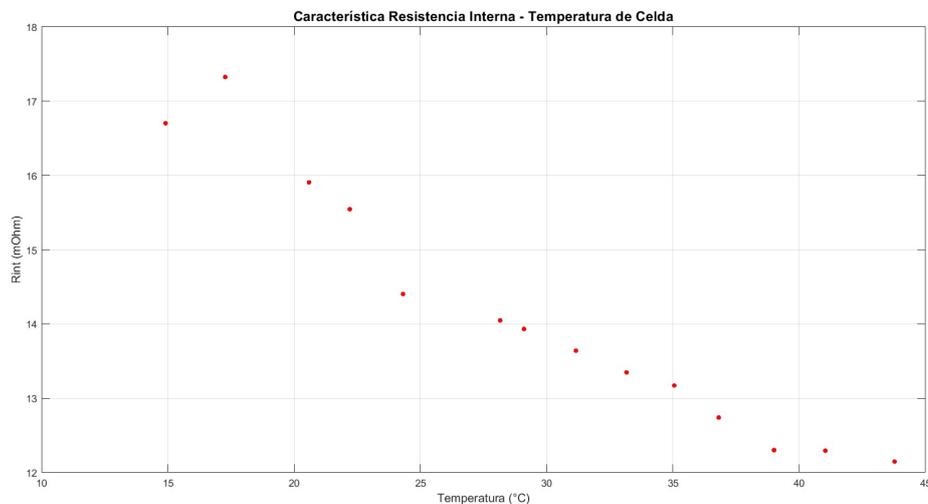


Figura 6.2: Resistencia Interna en función de la Temperatura. Procedimiento realizado sobre la Celda 0 de la batería ensayada al 80 % del SOC.

En la gráfica 6.2 se puede observar una tendencia parcialmente lineal entre la resistencia interna obtenida de la celda y su temperatura. En ella se aprecia un rango de variación que va desde los $12.2\text{ m}\Omega$ a $43\text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $17.7\text{ m}\Omega$ a $14\text{ }^\circ\text{C}$, mostrando un característico valor de $14.5\text{ m}\Omega$ a temperatura ambiente.

Por otro lado, se muestra un gráfico con la relación obtenida entre la tensión de vacío y la temperatura la celda ensayada:

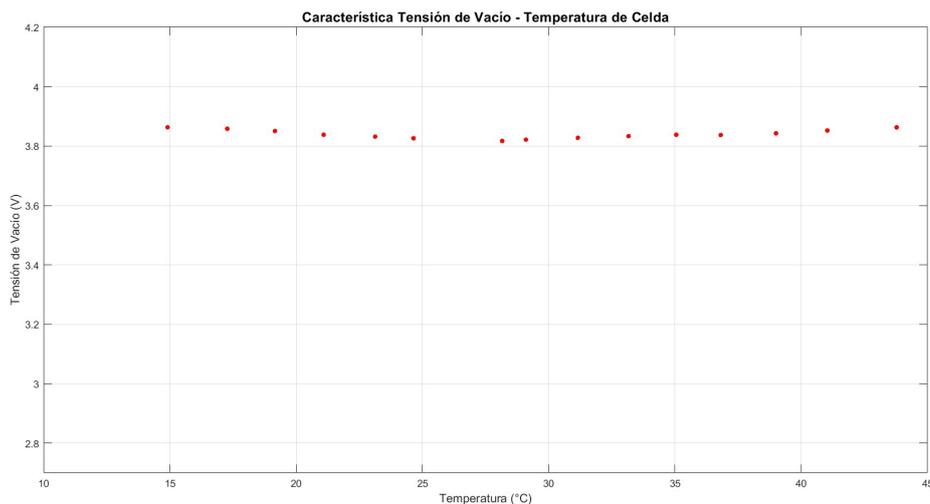


Figura 6.3: OCV en función de la Temperatura. Procedimiento realizado sobre la Celda 0 de la batería ensayada.

6.3. Resistencia Interna y Tensión de Vacío en función del Estado de Carga

Si bien esta no es una dependencia utilizada por VirtualBat en sus cálculos, la variación del OCV con la temperatura es un fenómeno real existente que influye en el comportamiento eléctrico de las baterías. No obstante, se puede observar en la figura 6.3 que, en los rangos de temperatura ensayados, no hay una variación considerable del , por lo que su valor podría considerarse constante de magnitud 3.85 V.

6.3. Resistencia Interna y Tensión de Vacío en función del Estado de Carga

En esta sección se muestran los resultados del tercer ensayo 5.3 presentado en el capítulo 5, en el cual se obtuvieron, para la celda 0 de la batería, las relaciones existentes entre la resistencia interna y su SOC por un lado, y la tensión de vacío y su SOC por otro.

A continuación se muestra un gráfico con la relación obtenida para la primera relación:

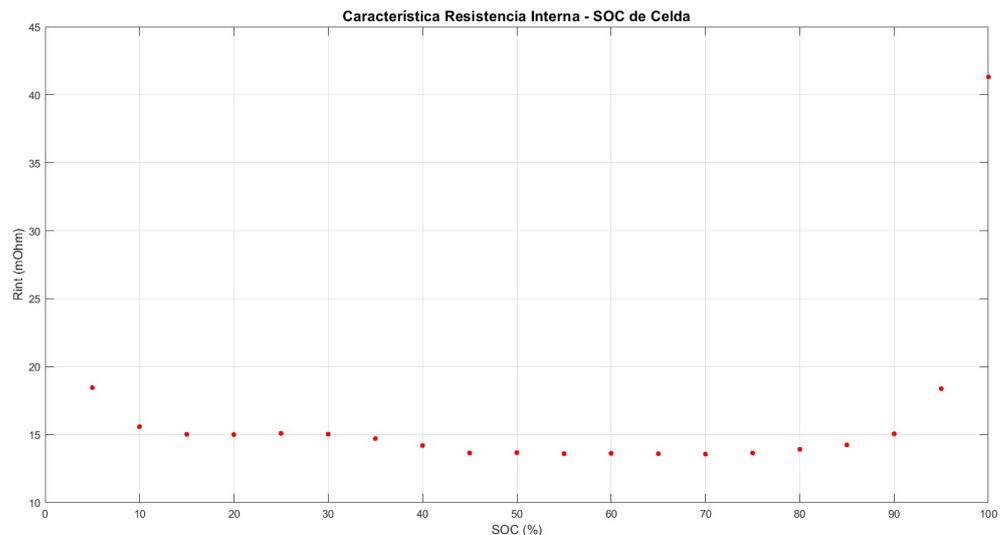


Figura 6.4: Resistencia Interna en función del SOC. Procedimiento realizado sobre la Celda 0 de la batería ensayada a 27 °C.

La gráfica 6.4 muestra un comportamiento característico de la química NMC en el que no se presentan grandes variaciones de los valores de resistencia interna obtenidos en relación a los distintos estados de carga de la celda. En ella se observa un valor aproximado de 14.8 $m\Omega$ que podría considerarse constante entre el 10 % y el 90 % del SOC, elevando su valor a estados de carga extremadamente bajos y finalizando con un incremento exponencial entre el 90 % y el 100 % del SOC.

Capítulo 6. Resultados Obtenidos

Por otro lado, se muestra el gráfico con la relación obtenida entre la tensión de vacío y el estado de carga de la celda ensayada:

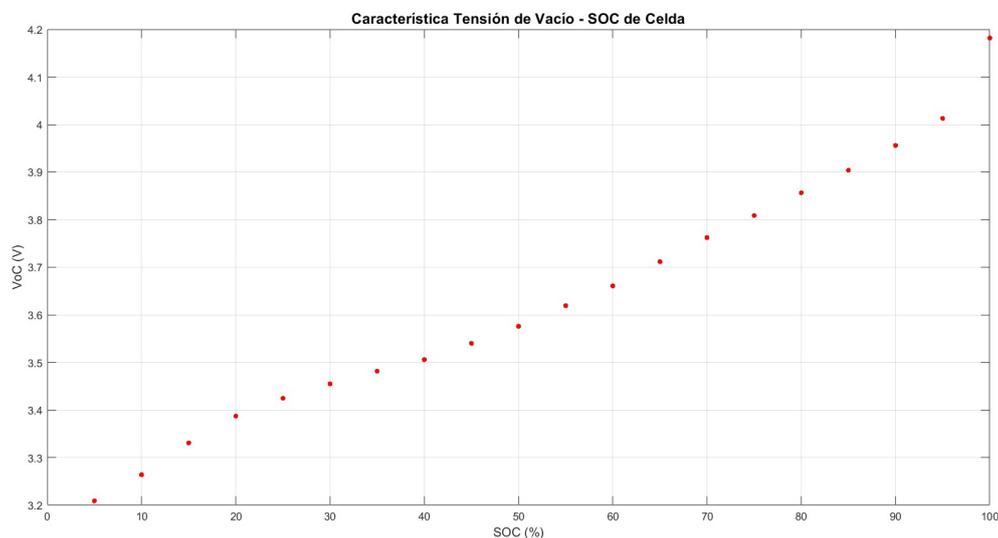


Figura 6.5: OCV en función del SOC. Procedimiento realizado sobre la Celda 0 de la batería ensayada.

En ella se observa una curva que presenta un trayecto similar al teórico y hallado por el primer ensayo (ver figuras 2.12 y 6.1 respectivamente). La tendencia a tener valores de tensión superiores a estados de carga altos y menores a estados de carga bajos fue la esperada para esta química, tal como fue analizado en el capítulo 2. El OCV mínimo obtenido fue de 3.2 V a 0 % del SOC, y el máximo se situó en 4.18 V a 100 % del SOC. Se verifica también el característico tramo lineal observado entre el 20 % del SOC y el 80 % del SOC, en cuyos valores presentó una OCV de 3.39 V y 3.86 V respectivamente.

6.4. Envejecimiento por ciclado a corriente constante y determinación de la Resistencia Interna en función del número de Ciclos.

Tras realizar el cuarto ensayo 5.4 presentado en el capítulo 5, se obtuvo, para la celda 1 utilizada, la relación existente entre la resistencia interna y la cantidad de ciclos a descarga constante de 6.5 A (1C) por un lado, y la tensión operativa de la celda en función de la carga para los 322 ciclos efectuados.

El siguiente gráfico muestra la relación obtenida entre la resistencia interna al 100 % del SOC y la cantidad de ciclos de la celda ensayada, y se expone también su temperatura en función de dichos ciclos:

6.4. Envejecimiento por ciclado a corriente constante y determinación de la Resistencia Interna en función del número de Ciclos.

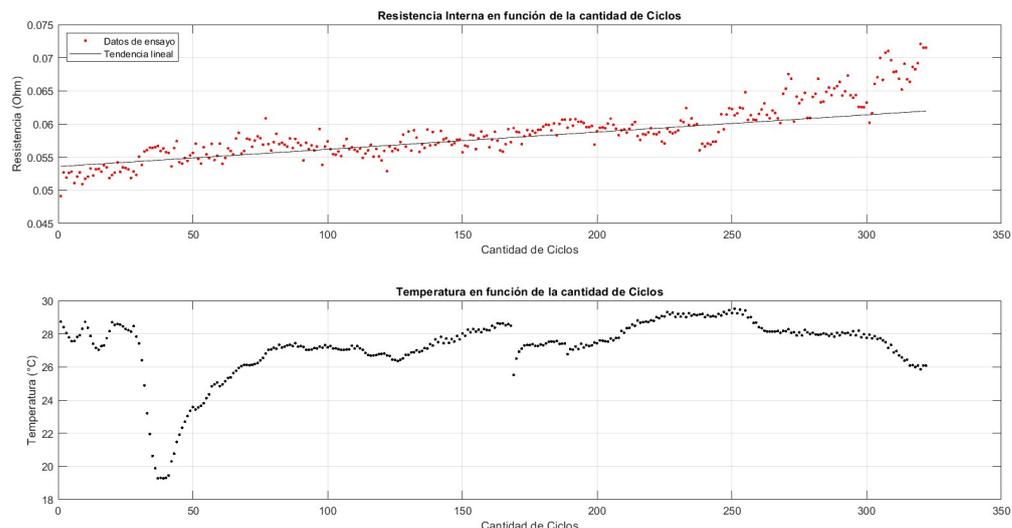


Figura 6.6: Resistencia Interna (al 100 % del SOC) y Temperatura en función de la Cantidad de Ciclos. Procedimiento realizado sobre la Celda 1 de la batería ensayada con descargas CC de corriente 6.5 A (1C).

Se puede observar en el gráfico anterior la clara tendencia de la resistencia interna a crecer lentamente en función de la cantidad de ciclos realizados. La aproximación lineal por mínimos cuadrados considerada ajusta correctamente la dispersión de los datos obtenidos y es comparable con la misma tendencia lineal observada en la figura 2.17 proporcionada por LG EnergySolution para los primeros 500 ciclos de una batería de Litio NMC. Se puede visualizar también una gran dispersión de los datos obtenidos, los cuales pudieron verse afectados por las variables que no se pudieron controlar estrictamente durante el ensayo, como lo es la temperatura. Aún así, debido a la moderada corriente circulante por la celda y a la gran capacidad propia de la batería de disipar adecuadamente en forma homogénea el exceso de temperatura existente en ella, la temperatura de celda ilustrada en el gráfico 6.6 fue similar a la ambiente, y su valor sufrió una escasa variación cuyo valor medio se situó en torno a los 27 °C luego del ciclo número 100.

Por otro lado, comparando los valores obtenidos por este ensayo con los expuestos en la gráfica 6.4 de resistencia interna en función del estado de carga, se observa, en este caso, una elevada resistencia de los conectores de seguridad utilizados para establecer una segura conexión entre la celda y el ciclador de baterías, provocando así un aumento general de la resistencia total medida. Si bien dicha conexión no se considera la ideal para medir los bajos valores de resistencia interna de la celda, ésta fue la más adecuada para poder cumplir con los requisitos de seguridad impuestos por la Facultad de Ingeniería para la realización, por primera vez, de un ensayo capaz de ser ejecutado por un plazo de 45 días seguidos de forma remota. Sin embargo, este efecto pudo ser corregido calculando su valor a través de una resta entre la resistencia vista (obtenida de los datos recabados para los 322 ciclos

Capítulo 6. Resultados Obtenidos

realizados) y la resistencia interna de la celda (obtenida de los datos ensayados presentes en la gráfica 6.4), tomando los datos en ambos casos al 100% del SOC. El resultado que se obtuvo fue una resistencia de los conectores utilizados de 41 mΩ, a partir del cual posteriormente se corrigieron los valores obtenidos por el ensayo presente con el fin de determinar el rango real de resistencias internas características de la celda.

Es importante considerar que las pérdidas resistivas por efecto Joule asociadas al conector de seguridad que fue necesario utilizar durante el presente ensayo fueron moderadas y podrían representar las existentes en las conexiones de un BEV real. Su cálculo se presenta en la siguiente ecuación:

$$Pérdidas_{Conector} = \frac{RI^2}{VI - R_{int}I^2} = 7\% \quad (6.1)$$

Donde:

- R es la resistencia del conector utilizado
- I es la corriente que fluye a través del conector durante el ensayo
- V es el voltaje nominal en bornes de la celda
- R_{int} es la resistencia interna promedio de la celda

Dicho porcentaje razonable de pérdidas de potencia fue considerado para la simulación de VirtualBat, asignándolo al rendimiento del vehículo eléctrico utilizado para comparar posteriormente la pérdida de capacidad en función del ciclado real con el estimado por el software.

A continuación se presenta una tabla con el resumen de los valores representativos de resistencia interna de la celda corregidos por la resistencia de los conectores de seguridad utilizados en función de la cantidad de ciclos realizados:

Tabla 6.3: Corrección de resistencia interna

Ciclo	Resistencia de ensayo ($m\Omega$)	Resistencia interna corregida ($m\Omega$)
0	54.0	13.0
50	55.2	14.2
100	56.4	15.4
150	57.6	16.6
200	58.8	17.8
250	60.0	19.0
300	61.2	20.2

Posteriormente, se obtuvo a través del mismo ensayo los datos de tensión operativa de la celda en función del SOC para los 322 ciclos realizados, los cuales algunos se exponen en el siguiente gráfico:

6.4. Envejecimiento por ciclado a corriente constante y determinación de la Resistencia Interna en función del número de Ciclos.

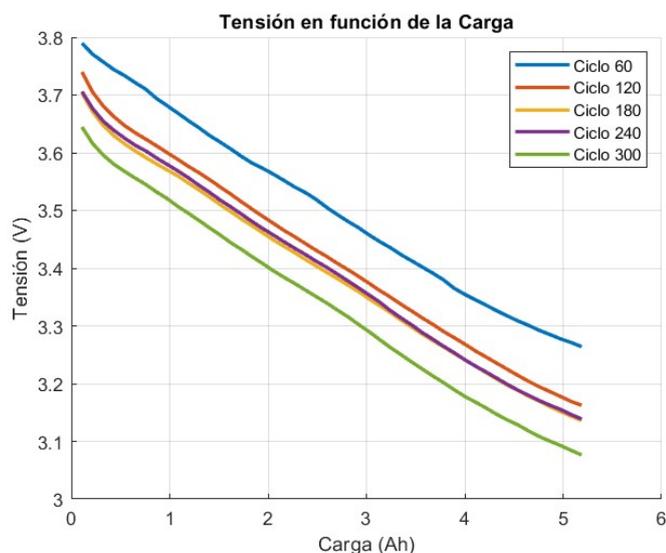


Figura 6.7: Tensión operativa en función de la Carga para los 322 Ciclos realizados. Representación de curvas de descarga cada 60 Ciclos. Procedimiento realizado sobre la Celda 1 de la batería ensayada con descargas CC de corriente 6.5 A (1C).

Se observa en el gráfico 6.7 la esperada tendencia lineal decreciente de la tensión operativa de la celda, característica de esta química, en función de su estado de carga, y su disminución con el aumento de la cantidad de ciclos realizados. Al igual que en el análisis anterior, se puede ver en los valores de tensión alcanzados por la celda el efecto de la resistencia del conector utilizado. No obstante, a pesar de la caída de tensión producida por ésta, las pendientes de dichas curvas no fueron alteradas por este constante factor, y fueron las que se utilizaron posteriormente para el cálculo de la capacidad máxima de almacenamiento de la celda en función de la cantidad de ciclos efectuados.

Para calcular la pérdida de capacidad de la celda en función de la cantidad de ciclos realizados, se optó por comparar la carga que se le podía extraer, en cada ciclo, a la celda hasta alcanzar ésta una tensión de referencia absoluta considerada. De esta manera, y a modo de lograr el mejor aislamiento posible de los efectos producidos por el aumento de resistencia interna de la misma, se tomó, como tensión de referencia, el valor de OCV que la celda alcanzó, en el primer ciclo, al extraerle los -5.2Ah totales del ensayo. Luego, se linealizaron las curvas de tensión presentes en la gráfica 6.7, ajustadas por mínimos cuadrados, y se corrigieron verticalmente sus valores iniciales hasta alcanzar sus tensiones de vacío registradas al final de cada ciclo. Finalmente, en base a estas rectas corregidas, se calculó la carga extraída por el ciclador de baterías, en cada ciclo, hasta llegar, desde el 100% del SOC, hasta los 3.51V de referencia considerados. Los valores obtenidos se ilustran en el siguiente gráfico:

Capítulo 6. Resultados Obtenidos

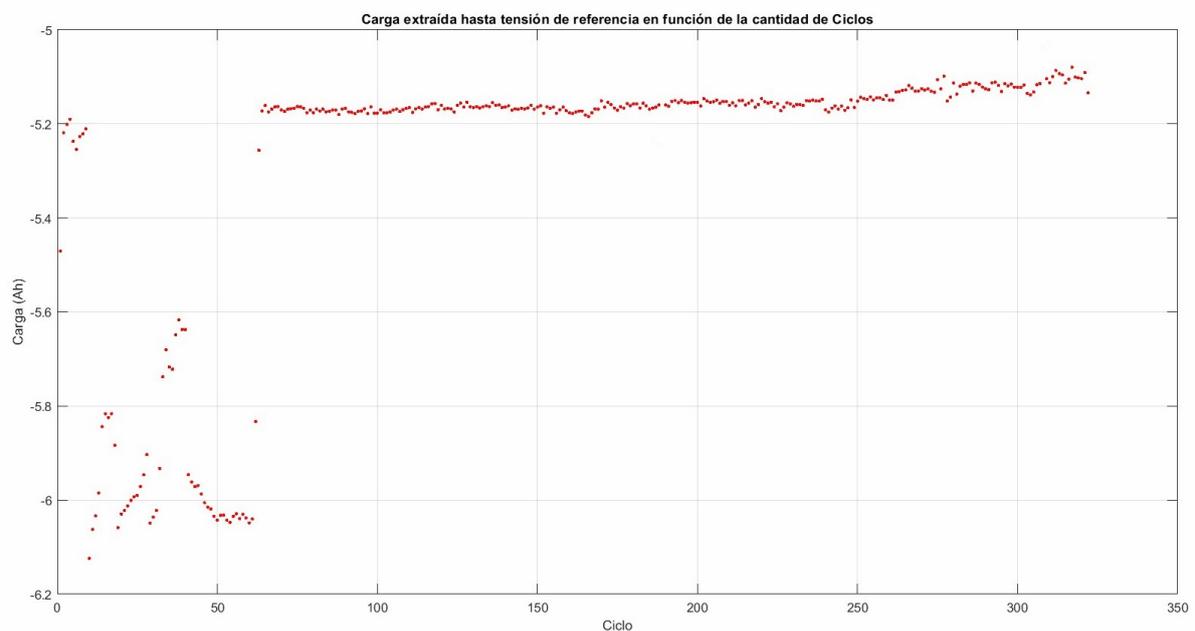


Figura 6.8: Carga extraída en función de la Cantidad de Ciclos realizados hasta un OCV de 3.51 V. Procedimiento realizado sobre la Celda 1 de la batería ensayada con descargas CC de corriente 6.5 A (1C).

En la gráfica 6.8 se observa un comienzo desparejo en el valor de la carga calculada, posiblemente producido por los efectos iniciales de las conexiones realizadas y ajustes del ciclador de baterías implementados, los cuales, luego de amortiguarse, es seguido por una leve tendencia a disminuir paulatinamente su valor en función de la cantidad de ciclos ensayados.

A modo de poder visualizar la pérdida de capacidad de la celda, se calcularon los porcentajes correspondientes al peso real sobre el valor inicial del primer ciclo. Los datos obtenidos se observan en la siguiente gráfica:

6.5. Envejecimiento por ciclado para ciclos WLTC

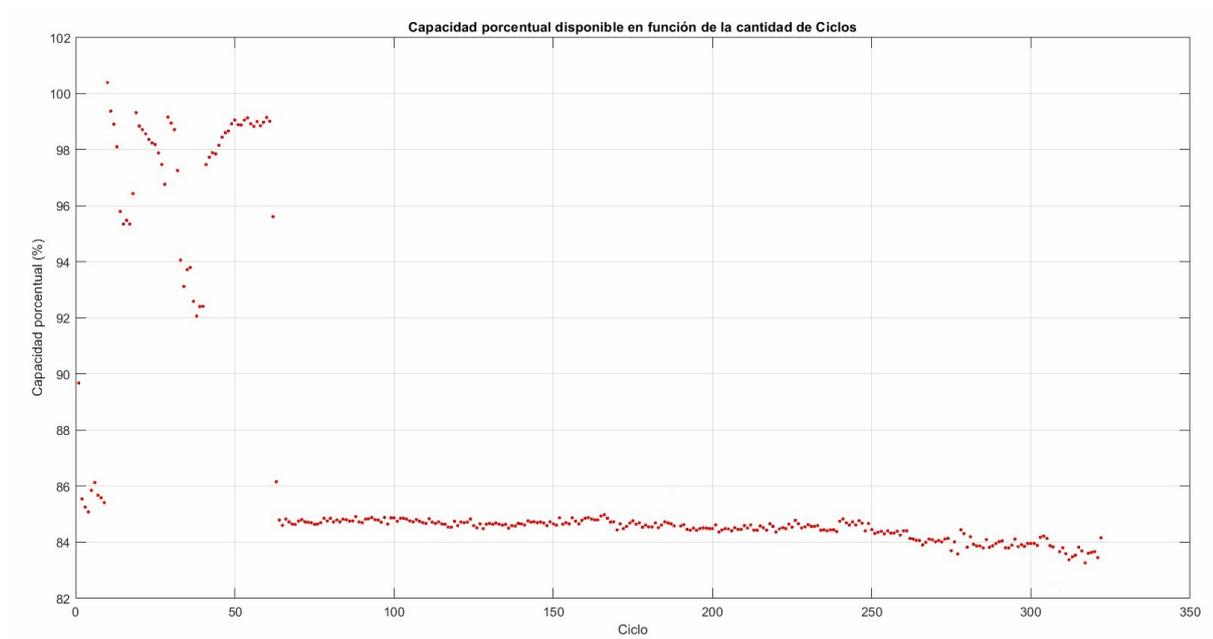


Figura 6.9: Capacidad disponible en función de la Cantidad de Ciclos realizados. Procedimiento realizado sobre la Celda 1 de la batería ensayada con descargas CC de corriente 6.5 A (1C).

A partir de los datos presentes en la gráfica 6.9, se halla que la pérdida real de capacidad en los primeros 322 ciclos de descarga a corriente constante es de 0.8 Ah. Esto es válido si se toma como referencia los 8.1 Ah reales que la celda logra almacenar en los primeros ciclos. Sin embargo, luego del transitorio inicial de rápido decaimiento, se observa una estabilización en 6.87 Ah (84.8% de los 8.1 Ah máximos) junto a menor tasa de envejecimiento. Considerando este fenómeno, presente en los primeros ciclos de la celda nueva, se analiza la pérdida de capacidad en régimen alcanzada posterior al ciclo 62. En este caso, y en particular a partir de los 250 ciclos, la evolución deja de ser exponencial y podría pasar a ser ajustable, de acuerdo al ajuste realizado en Matlab, por una recta de pendiente negativa de -0.0007 Ah/ciclo.

6.5. Envejecimiento por ciclado para ciclos WLTC

En esta sección se analizan los resultados obtenidos del quinto ensayo propuesto 5.5, detallado en el capítulo 5, en el cual se obtuvo, para la celda 2 utilizada, la relación existente entre la tensión operativa de celda y la carga extraída para los 257 ciclos WLTC realizados.

A continuación se muestran los datos obtenidos de tensión de celda y corriente en función del tiempo para el ciclo número 257:

Capítulo 6. Resultados Obtenidos

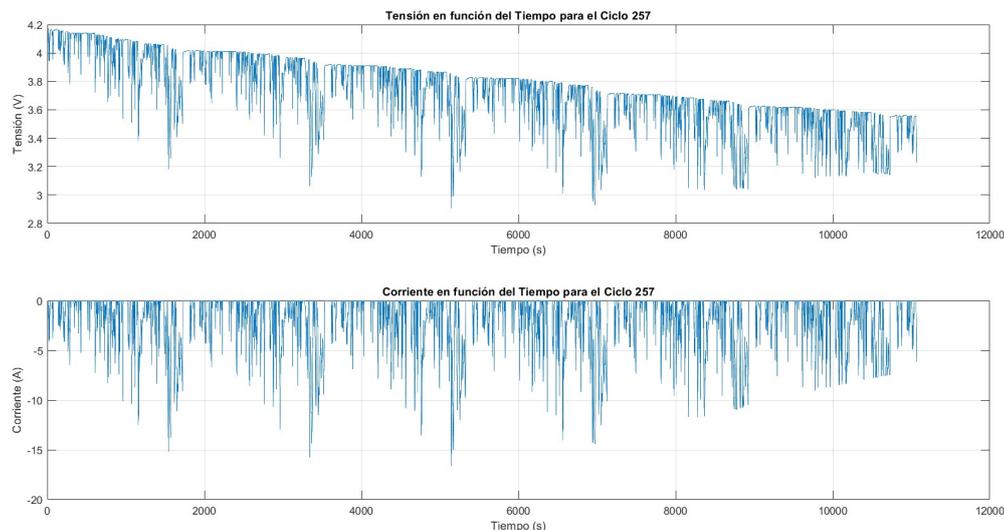


Figura 6.10: Tensión de Celda y Corriente en función del Tiempo para el Ciclo 257. Procedimiento realizado sobre la Celda 2 de la batería ensayada con Ciclos WLTC.

En la gráfica 6.10 se observan fuertes caídas en las tensiones en las zonas de gran demanda de potencia, debido a la resistencia del conjunto celda-conector y posiblemente a otras impedancias parásitas de la celda que no se consideraron en el modelo utilizado. Por esta razón, se debió recortar el ciclo de descarga en la última fase de bajas tensiones de circuito abierto para asegurar que las tensiones de operación se mantuvieran por encima de un mínimo permitido, tal como se explicó en la sección 5.5, representando, al mismo tiempo, un ciclo más realista de conducción aplicable sobre un BEV existente en el mercado. También vale aclarar que la corriente en función del tiempo es la medida por el equipo, considerada entrante a la celda, por lo que sus valores negativos son opuestos a los visibles en el WLTC presentado anteriormente.

En la siguiente gráfica 6.11 se muestra la evolución de la carga extraída de la celda en función del tiempo para el mismo ciclo considerado.

6.5. Envejecimiento por ciclado para ciclos WLTC

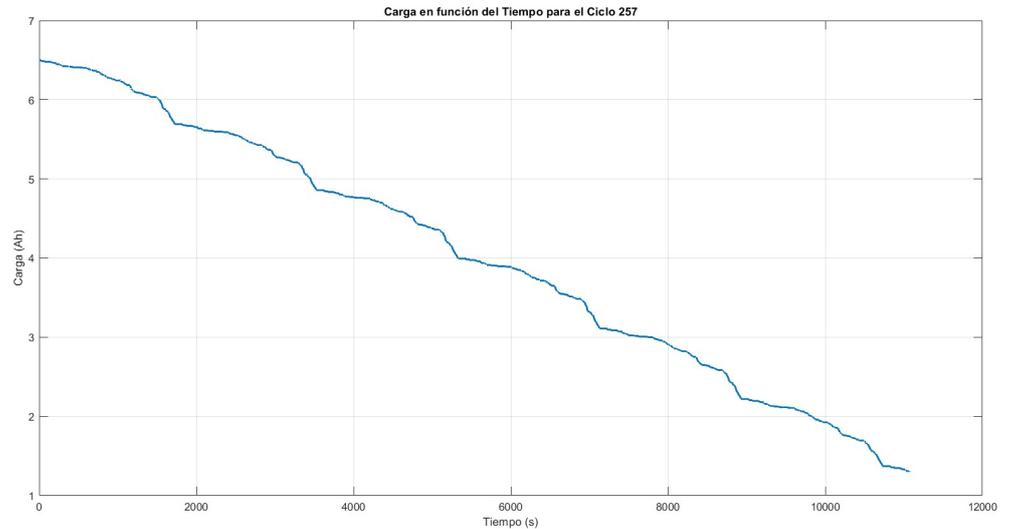


Figura 6.11: Carga extraída en función del Tiempo para el Ciclo 257. Procedimiento realizado sobre la Celda 2 de la batería ensayada con Ciclos WLTC.

Como primera observación realizada sobre la gráfica 6.11, en cada ciclo de descarga efectiva entre el 100 % y el 20 % de SOC, se alcanzaron poco más de seis ciclos WLTC con una corriente de pico máxima de aproximadamente 2.5C observada en la gráfica 6.10. Esto último es consistente con la ficha técnica del BEV Renault Zoe 22 tomado como referencia, cuya potencia máxima del motor alcanza los 65 kW. En la siguiente ecuación se escala la potencia entregada por la celda analizada al vehículo en cuestión:

$$P_{max} = V_{max} \cdot I \cdot f_{escala} = 4,1V \cdot 2,5 \cdot 6,5A \cdot 960 = 64 \text{ kW} \quad (6.2)$$

El comportamiento de la tensión de vacío de la celda en función de la carga extraída entre el 100 % y el 20 % del SOC se observa en la gráfica 6.12 que se presenta a continuación. En ella se expone el valor medido de OCV, presente únicamente en instantes de corriente nula, a modo de filtrar las caídas de tensión producidas por las resistencias.

Capítulo 6. Resultados Obtenidos

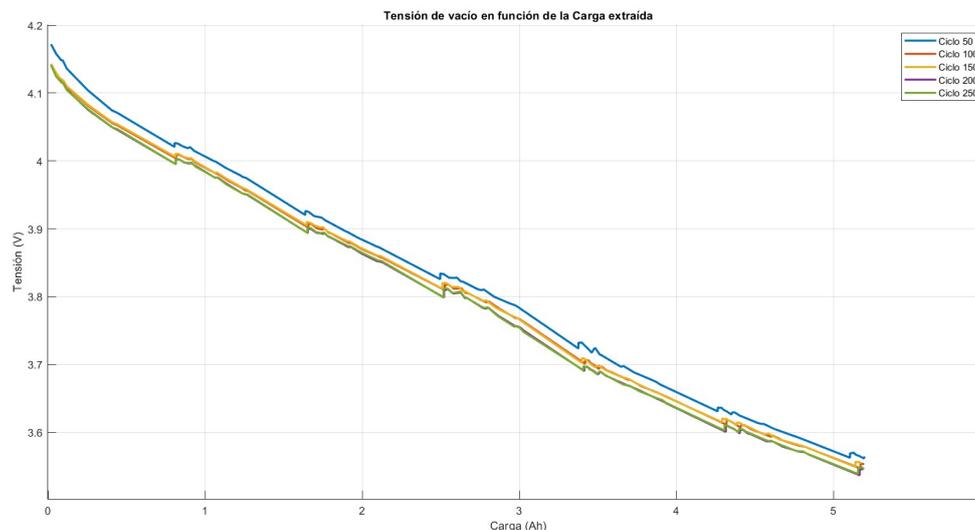


Figura 6.12: OCV en función de la carga entregada para los 257 Ciclos efectivos realizados. Representación de curvas de descarga cada 50 Ciclos Efectivos. Procedimiento realizado sobre la Celda 2 de la batería ensayada con Ciclos WLTC.

Si bien los datos fueron tomados a circuito abierto, es evidente la presencia de puntos angulosos explicados cualitativamente por el modelo eléctrico presentado en el capítulo 2 en las figuras 2.18 y 2.19. Este comportamiento es consecuencia de la alta frecuencia con la que se demanda una nueva potencia (cada un segundo) por lo que evidentemente el condensador C_{TS} del modelo 2.18 no se descarga totalmente en ese período. Dicho de otro modo, la celda no se recupera en el tiempo de 1 s demandado, sino que lo logra solamente en aquellos puntos donde hay corriente nula durante un período de tiempo más prolongado, como lo es el caso de la transición entre dos ciclos WLTC consecutivos observables en la gráfica 6.12. Adicionalmente, es posible observar que, a medida que aumenta la cantidad de ciclos, las tensiones de vacío disminuyen linealmente y causan un desplazamiento de las curvas, el cual es un efecto directo del envejecimiento de la celda. Se verifica además que estas curvas son paralelas, dado que un ajuste lineal por mínimos cuadrados resulta en pendientes de 0,10 V/Ah con diferencias máximas de 1 % en cada una de ellas. Todos estos efectos son consistentes con el análisis realizado en el 2 en la sección envejecimiento (2.2.5). Una comparación gráfica de este efecto con una curva teórica se presenta en ese mismo capítulo, en la imagen 2.15, por lo que se concluye que viene asociado fundamentalmente a una degradación del cátodo.

Al igual que para los ciclos a corriente constante, detallados en el ensayo previo, mediante un procesamiento de datos con Matlab, se linealizó cada una de las curvas en tramos alejados de los comportamientos no lineales. Posteriormente, se evaluaron las rectas obtenidas a una tensión de referencia de 3,63 V, la cual surge de la tensión de vacío registrada en el primer ciclo una vez alcanzada la consigna

6.5. Envejecimiento por ciclado para ciclos WLTC

de corte de -5.2 Ah, y se obtuvo la carga extraída, desde el 100 % del SOC hasta la tensión de vacío de referencia considerada, para cada uno de los ciclos realizados.

Los resultados se muestran en la gráfica 6.13 que se presenta a continuación:

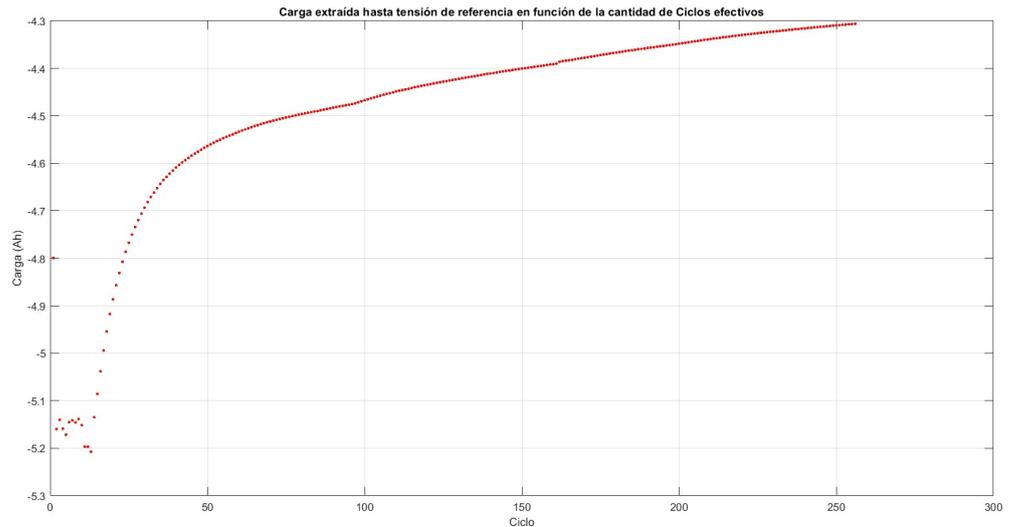


Figura 6.13: Carga extraída en función de la Cantidad de Ciclos efectivos realizados hasta un OCV de 3.63V. Procedimiento realizado sobre la Celda 2 de la batería ensayada con Ciclos WLTC.

El comportamiento muestra una primera fase en donde la carga extraída para el criterio empleado permanece en un entorno de -5,2 Ah durante unos pocos ciclos de descarga. En una segunda fase, se observa una caída abrupta de carga extraída hasta un codo visible en -4,6Ah aproximadamente, lo que marca una pérdida de 0,6 Ah en los primeros 40 ciclos efectivos. Finalmente, a partir del ciclo número 100, la caída muestra un comportamiento que puede considerarse lineal hasta el último ciclo ensayado. Este comportamiento es similar al mostrado por la celda 1 en el ensayo anterior, y puede deberse a que las celdas son nuevas, y por tanto existe un proceso inicial de formación de la interfaz de electrolito sólido (SEI), tal como se explicó en el capítulo 2.

A modo de poder determinar la pérdida de capacidad de la celda, se presenta en la siguiente gráfica 6.14 los resultados en forma de porcentaje de capacidad total en función del número de ciclos efectivos, tomando como referencia al valor inicial correspondiente al primer ciclo. Los valores obtenidos se exponen a continuación:

Capítulo 6. Resultados Obtenidos

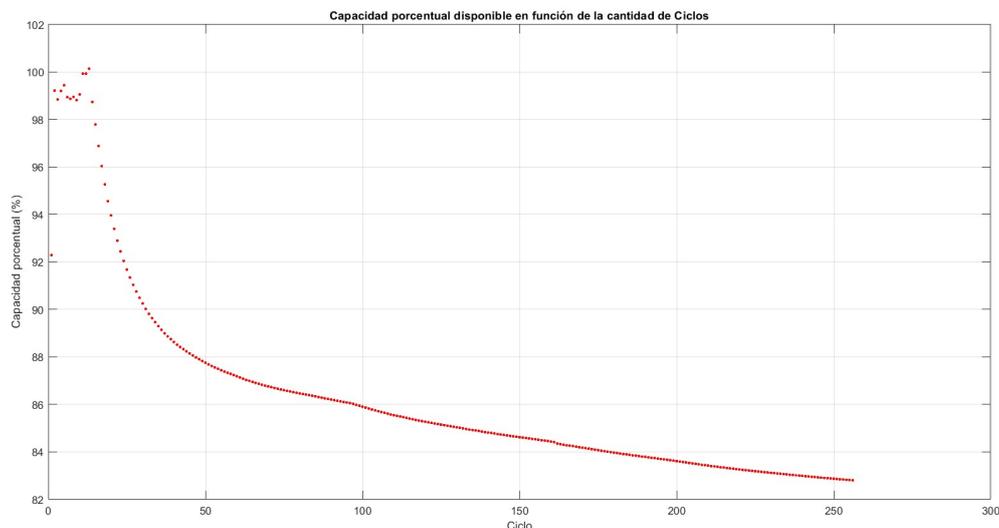


Figura 6.14: Porcentaje de capacidad disponible en función de la Cantidad de Ciclos efectivos realizados. Procedimiento realizado sobre la Celda 2 de la batería ensayada con Ciclos WLTC.

A partir de los datos presentes en la gráfica 6.14, se halla que la pérdida real de capacidad en los primeros 257 ciclos efectivos WLTC es de 0.85 Ah. Esto es valido si se toma como referencia los 8.1 Ah reales que la celda logra almacenar en los primeros ciclos, tal como se halló en el primer ensayo 6.1 del presente capítulo. Sin embargo, al igual que en el ensayo de ciclado realizado a corriente constante, luego del transitorio de rápido decaimiento presente en los primeros ciclos se observa una estabilización en la misma zona (ver gráfica 6.9) pero con mayor tasa de envejecimiento. Para analizar la tendencia de los siguientes ciclos se utiliza un modelo matemático creado a partir del presentado en el artículo "Extending Battery Lifetime by Avoiding High SOC" [26] el cual determina la pérdida de capacidad en función de diversos parámetros de acuerdo a la siguiente expresión:

$$Cap(SOC, C_{rate}, T, ciclo) = a \cdot e^{b \cdot ciclo} + c \cdot e^{d \cdot ciclo} \quad (6.3)$$

Donde:

"a" depende del SOC

"b" depende del SOC y del C-rate

"c" depende de "a" y del C inicial

"d" depende de T, C-rate y delta SOC

Para ello, se realiza un ajuste de datos en Matlab mediante la ecuación 6.3, y se obtiene que los parámetros que mejor ajustan a los datos presentes en la gráfica 6.14 son los siguientes:

$$"a" = 1.216$$

6.5. Envejecimiento por ciclado para ciclos WLTC

$$\begin{aligned} \text{"b"} &= -0.0377 \\ \text{"c"} &= 7.034 \\ \text{"d"} &= -0.000184 \end{aligned}$$

Representando los datos reales obtenidos en el presente ensayo 6.14, junto con el modelo matemático hallado 6.3, se expone un nuevo gráfico con el modelo exponencial hallado:

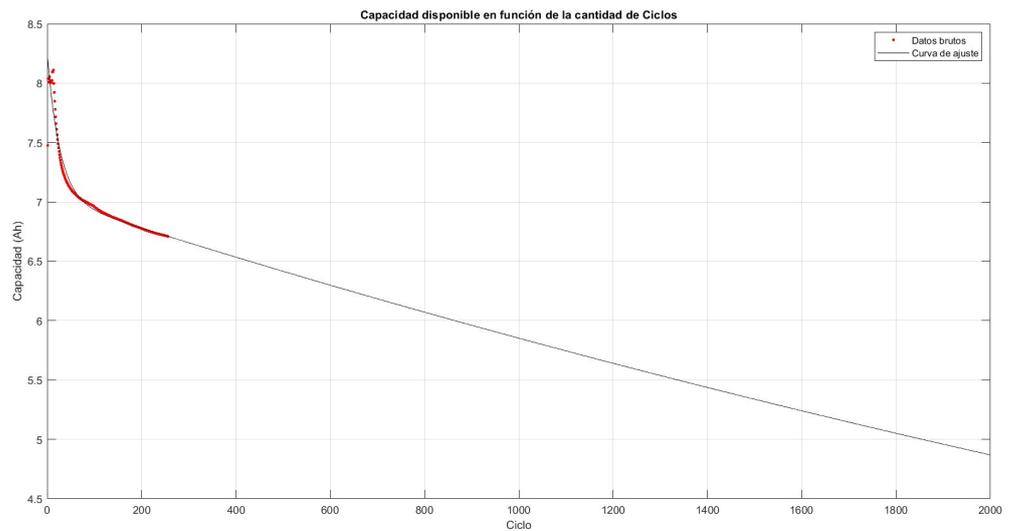


Figura 6.15: Capacidad total disponible en función de la cantidad de ciclos WLTC efectivos con proyección a 2000 ciclos mediante ajuste exponencial.

En éste, se puede observar que la ecuación hallada 6.3 ajusta correctamente la evolución de la máxima capacidad disponible de la celda en función de la cantidad de ciclos WLTC realizados. De esta manera, se analiza la tendencia exponencial de la pérdida de capacidad a en el tramo completo, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 6.4: Capacidad máxima en función de la cantidad de ciclos WLTC efectivos según el modelo exponencial hallado 6.3

Porcentaje de la capacidad nominal (%)	Capacidad máxima (Ah)	Ciclo
125	8.1	1
100	6.5	430
80	5.2	1642

De la tabla anterior 6.4 se observa que la celda pierde exponencialmente los 1.6

Capítulo 6. Resultados Obtenidos

Ah adicionales en los primeros 430 ciclos efectivos y 1.3 Ah en los siguientes 1212 ciclos, llegando entonces al 80% de su capacidad nominal, y por lo tanto al fin de su vida útil, en 1642 ciclos totales. Esto equivale a 9852 ciclos WLTC de clase 3 personalizados, lo que implica un aproximado de 228000 km de vida útil.

Capítulo 7

Validación del Software VirtualBat

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos por los distintos ensayos realizados en comparación con los simulados por VirtualBat, tanto para la estimación del SOC como del SOH, siendo la primera adicionalmente enriquecida con la minuciosa comparación de las dependencias existentes entre los distintos parámetros considerados (ver capítulos 3 y 5).

La simulación del software se realizó utilizando como BEV al Renault Zoe 22 en iguales condiciones a las que se cicló la celda de Litio NMC ensayada. Los parámetros ingresados se presentan a continuación:

- VEHÍCULO: Renault Zoe 22
- CICLO: WLTC de clase 3 personalizado 5.2
- USO: 40 ciclos carga - descarga semanales
- CARGA: Semi-rápida (22 kW)
- FRENO REGENERATIVO: No
- AIRE ACONDICIONADO: No

El modelo ingresado representa adecuadamente la celda escalada de Litio NMC que fue utilizada para nuestros ensayos de acuerdo a los parámetros expuestos en los capítulos 5 y 6. Los resultados, junto con su correspondiente análisis de validación, se exponen en las siguientes secciones.

7.1. Dependencia de Parámetros

Como fue mencionado en el capítulo 3, VirtualBat utiliza cinco parámetros evolutivos para calcular el SOC, el cual realiza mediante un análisis energético instantáneo de la batería. Estos son: la variación de la OCV con el SOC, y la variación de la Resistencia Interna con el SOC, Temperatura, cantidad de ciclos y edad en años.

Capítulo 7. Validación del Software VirtualBat

En esta sección se validará, en primer lugar, todas las consideraciones que aplica el software para determinar el estado de carga del vehículo que se quiera simular, finalizando con una comparación entre la simulación del SOC y los resultados obtenidos por los ensayos.

7.1.1. Tensión de Vacío

El programa considera un perfil de tensiones de vacío en función del SOC de forma genérica para todas las celdas de una misma química. La figura 7.1 representa de forma gráfica dicha evolución en comparación con la obtenida experimentalmente a partir de los ensayos realizados sobre la celda de Litio NMC.

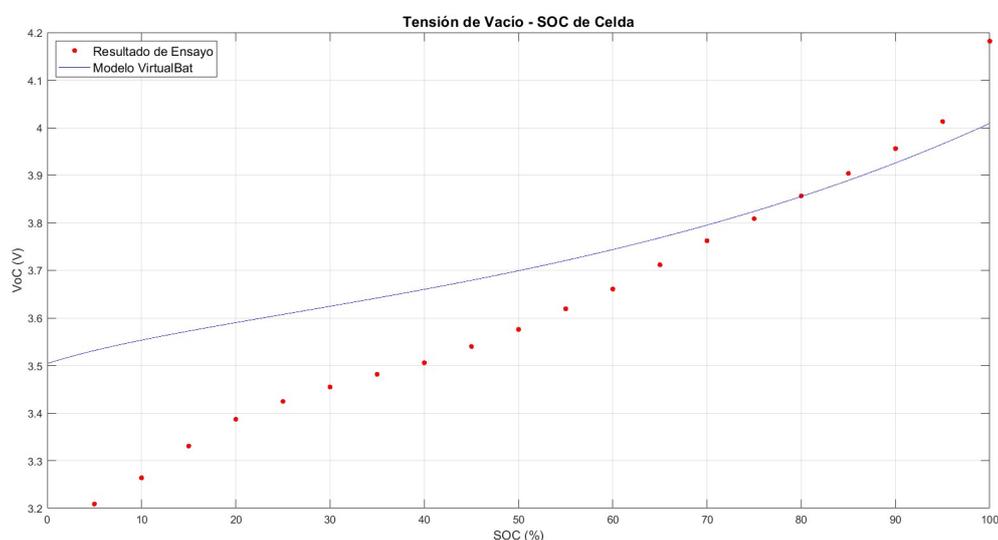


Figura 7.1: Tensión de Vacío en función del Estado de Carga de la celda según los datos obtenidos por el ensayo (rojo) y los considerados por el software (azul).

En ella se presentan evoluciones con distintas pendientes que generan, para la simulación, una menor dependencia del OCV con el SOC que difiere con la real obtenida por el ensayo. Si se considera un rango usual de uso de SOC de un vehículo eléctrico (entre un 20 % y un 100 %) y se calcula la máxima diferencia existente entre ambas curvas, se puede afirmar que a Estados de Carga extremos se produce la máxima variación de tensiones de celda de aproximadamente 0,2 V. Adicionalmente, considerando el promedio de los valores observados, se llega, para todo el rango mencionado, a una tensión media de celda de 3,75 V teóricos y 3,6 V prácticos. Esta diferencia del 4 % implica que, para una corriente media consumida, dada por la potencia media demandada, la energía media extraída de la batería para un ciclo efectivo completo sea un 4 % superior. Las diferencias porcentuales existentes entre los valores relevados y los presentes en la base de datos utilizada por VirtualBat pueden observarse en todo el rango del SOC a través de la siguiente gráfica:

7.1. Dependencia de Parámetros

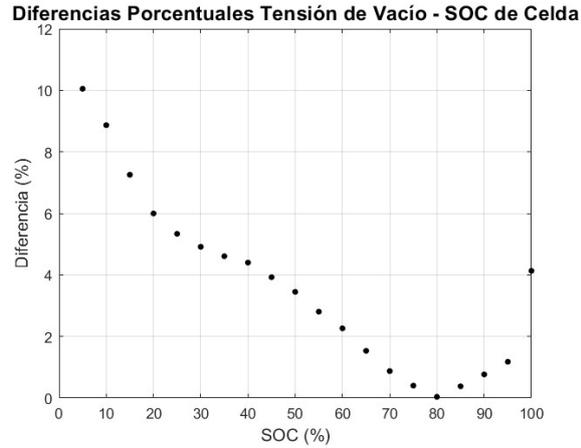


Figura 7.2: Diferencia porcentual de la Tensión de Vacío en función del Estado de Carga de la celda según los datos obtenidos por el ensayo y los considerados por el software.

De esta manera, se puede afirmar que la dependencia de la OCV respecto del SOC utilizada por VirtualBat valida con los resultados ensayados en el rango estudiado, por presentar una diferencia media inferior al 5%, siempre y cuando se consideren ciclos completos de descarga. En caso de considerarse ciclos de descarga en rangos reducidos de SOC, tanto altos como bajos, la simulación difiere de la realidad en más del 5% tolerado por nuestros objetivos.

7.1.2. Resistencia Interna

Para calcular el Estado de Carga de la batería, el software hace una estimación de la potencia consumida por la resistencia interna de la misma, tal como fue mencionado en el capítulo 3. Si bien los valores de resistencia interna son muy dependientes de la geometría y de la interconexión interna de las celdas (ver capítulo 2), éstos están todos en el orden de los $m\Omega$.

La gráfica 7.3 compara lo hallado empíricamente con la consideración realizada por el software:

Capítulo 7. Validación del Software VirtualBat

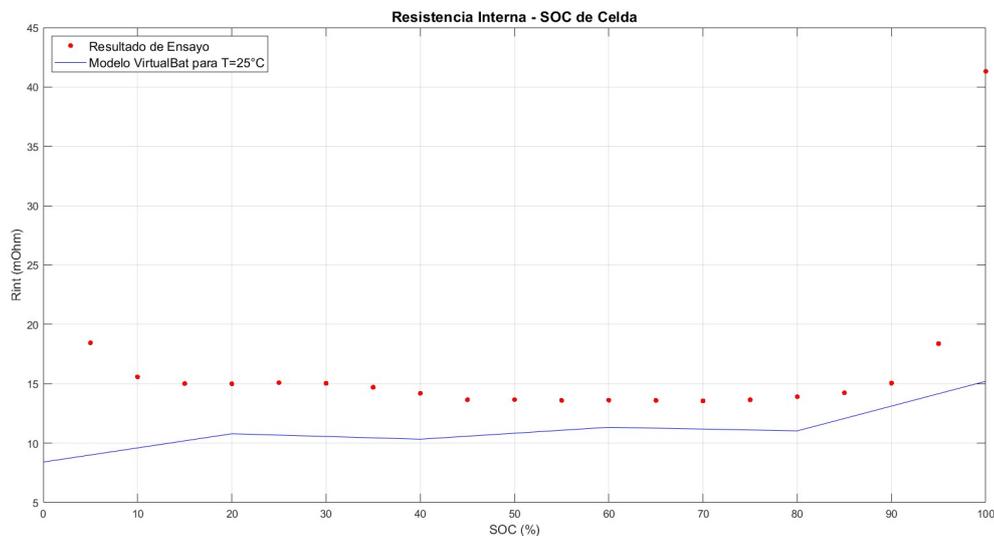


Figura 7.3: Resistencia Interna - SOC de Celda a 27 °C

En ella se observa que, en el rango mencionado de uso normal de la celda, la diferencia aproximada de la resistencia interna obtenida por el ensayo y la utilizada por el programa es de $3\text{ m}\Omega$, el cual, en términos de corriente nominal, implica una diferencia energética de 0.127 Wh . Comparándolo con la capacidad nominal de la celda, las pérdidas de energía resultan en un 0.54% . Por lo tanto, se puede afirmar que las pérdidas absolutas de la energía por disipación térmica son insignificantes frente a los volúmenes energéticos considerados. No obstante, sí podría tener un efecto en la caída de tensión sobre cada celda para demandas puntuales de potencias altas que requiriera picos de corriente elevados para cubrirlas, pero esto dependería del sistema global del vehículo y no exclusivamente de las celdas.

Por otro lado, a continuación se presenta un gráfico 7.4 que muestra la relación existente entre la resistencia interna y la temperatura de la celda, en el cual se compara los valores hallados empíricamente con los considerados por VirtualBat.

7.1. Dependencia de Parámetros

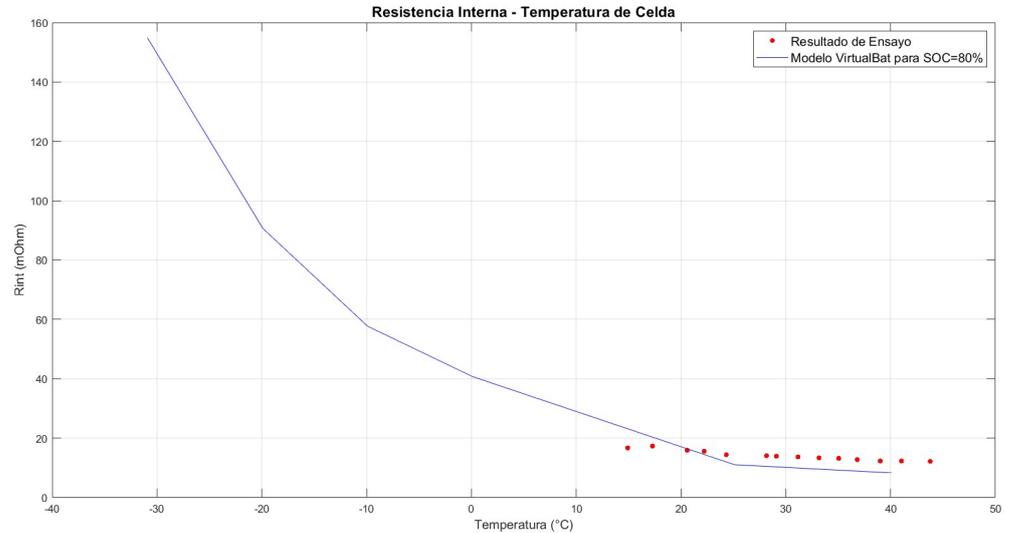


Figura 7.4: Resistencia Interna - Temperatura de Celda

En ella se observa la gran diferencia entre los rangos de temperatura considerados, en donde, por razones de viabilidad práctica, no se pudieron realizar ensayos a valores de temperatura inferiores que los logrados. No obstante, éstos abarcan ampliamente el rango simulado, en el cual se representó el uso real del vehículo eléctrico en tierras Uruguayas. Para ellos, la gráfica 7.4 muestra un comportamiento similar en ambos casos, con una diferencia máxima de resistencia interna de aproximadamente $4\text{ m}\Omega$ a temperatura ambiente. Si bien esta discrepancia, en términos de corriente nominal, implica una diferencia energética de 0.169 Wh , comparándolo con la capacidad nominal de la celda, las pérdidas de energía resultan en un 0.74% . Por lo tanto, se puede afirmar que las pérdidas absolutas de la energía por disipación térmica son muy poco influyentes en el cálculo del SOC realizado por el software. Aún así, las razones por las cuales podrían haberse obtenido resistencias internas levemente diferentes pudieron haber sido, no solo las posibles diferencias de estructuras y capacidades de las celdas consideradas, sino también los puntos de conexión establecidos por los distintos ensayos realizados.

Finalmente, se analiza la evolución presentada por la resistencia interna de la celda en función de la cantidad de ciclos completos efectuados. Para ello, se observa que la pendiente de $0.000485\ \Omega/\text{ciclo}$ obtenida por la linealización de los datos de ensayo (ver figura 6.6) difiere considerablemente de la utilizada por el programa, cuyo valor es de $0.000191\ \Omega/\text{ciclo}$ (ver ecuación 3.3). Esta variación se debe principalmente a la diferencia de las condiciones de ensayo existentes entre el considerado por VirtualBat y el realizado en el laboratorio, puesto que, como se mencionó en el capítulo 3, no solo el software considera una única tendencia para todas las químicas, sino que ésta fue además tomada de una linealización elaborada sobre una tabla de datos obtenida a partir de un estudio realizado por "Technische Universitat Munchen" [22] a una batería de Litio NCA a $25\text{ }^\circ\text{C}$, para

Capítulo 7. Validación del Software VirtualBat

una distancia total de ciclos acumulados de 200.000 km con freno regenerativo, en el cual se considera una tensión de carga de 4,1 V y un DOD de 41 %. Estas importantes diferencias de ensayo generaron un gran impacto en los valores de pendientes obtenidos y son las principales causales de las variaciones existentes. No obstante, si bien esta discrepancia del 61 % es muy superior al 5 % considerado, como fue analizado previamente, su valor es muy poco influyente en el cálculo del SOC realizado por el software. Aun así, para independizar al programa de esta leve influencia, se consideró una batería en estado nuevo para ser simulada, en donde el factor por ciclado presentó un valor unitario sin poseer efecto alguno sobre el cálculo del SOC.

7.2. Estado de Carga

Para validar el valor final del Estado de Carga estimado por VirtualBat, se lo comparó con el obtenido en iguales condiciones por nuestros ensayos efectuados sobre la celda de Litio NMC. La simulación del software se realizó con el BEV Renault Zoe 22, de acuerdo a las configuraciones mencionadas 7 al comienzo del presente capítulo, a excepción del ciclo de conducción para el cual se utilizó un único ciclo WLTC Clase 3. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 7.1: Comparación de resultados del SOC al final de un ciclo WLTC

Simulación VirtualBat	Ensayo Realizado
85.0 %	87.3 %

Considerando que VirtualBat toma un margen de reserva del 20 % de su máxima energía disponible para estimar el SOC (ver figura 3.12), el resultado obtenido por el ensayo también fue expresado utilizando el mismo rango útil de la total hallada (ver tabla 6.1). De esta manera, ambos valores se presentan en iguales condiciones y respetan el real porcentaje que los fabricantes de EV toman en cuenta para evitar descargas profundas de sus baterías.

Tomando la hola de datos del ciclador de baterías [27], se puede calcular la incertidumbre estimada para los valores de energía obtenidos de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{\text{apr}}{\sqrt{12}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (7.1)$$

Propagando las incertidumbres de las energías medidas al valor calculado del SOC (ver tabla 7.1), se obtiene la incertidumbre expandida que se presenta a continuación:

$$\sigma = \sqrt{3} \cdot 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\text{final}}}{\text{SOC}_{\text{inicial}}}\right)^2 + \left(\frac{\text{SOC}_{\text{final}} \cdot \sigma_{\text{inicial}}}{\text{SOC}_{\text{inicial}}^2}\right)^2} = 0,2\% \quad (7.2)$$

No obstante, el software considera un consumo energético adicional para el acondicionamiento térmico de las baterías que no permite ser desactivado, además de ser una funcionalidad que pocos EV poseen en la actualidad. Tomando como referencia al Renault ZOE 22 simulado, la energía asignada para los SSAA es de 500 Wh (ver Apéndice A.2). Este valor, escalado a la celda ensayada, equivale a 0.52 Wh que corresponden al 2.3% de la energía nominal de ésta. Por lo tanto, tomando en cuenta este porcentaje y los mencionados anteriormente, se exponen en la tabla 7.2 los rendimientos y factores de corrección asignados a los resultados obtenidos en la tabla 7.1:

Tabla 7.2: Corrección de resultados del SOC

Concepto	Simulación VirtualBat	Ensayo Realizado
SOC bruto	85.0 %	87.3 %
Rendimiento Eléctrico	1.046 A.2	1.075 6.4
Corrección OCV	1.042 7.1.1	
Corrección Rint(SOC)	0.995 7.1.2	
Corrección Rint(Temp)	0.993 7.1.2	
Corrección SSAA		0.977 A.2
SOC corregido	91.5 %	91.7 %

Como puede observarse en la tabla 7.2, la diferencia resultante entre los dos SOC es del 0.2%, igual a su incertidumbre estimada, por lo que, siendo la ínfima variación existente inferior al 5% considerado y cubierta por la propia incertidumbre propagada al cálculo realizado, podemos afirmar que se valida la estimación del SOC simulado por VirtualBat. Aún así, si bien en la celda nueva no tuvo efecto alguno, la energía máxima disponible por la batería, la cual es utilizada por el software para calcular el SOC a lo largo de su vida útil, es envejecida de una manera robusta y genérica, como fue mencionado en el capítulo 3, que difiere considerablemente del envejecimiento real de la celda observado en los ensayos, el cual es validado en la siguiente sección.

7.3. Estado de Salud

Como fue mencionado en el capítulo 3, el software VirtualBat estima el SOH del vehículo en un módulo aparte según el algoritmo que fue presentado en la figura 3.15 del capítulo mencionado.

Como primera observación, para estimar el SOH de las baterías, el programa

Capítulo 7. Validación del Software VirtualBat

considera algunas dependencias genéricas sin discriminar por químicas u otros parámetros de gran influencia en la degradación. Tampoco se consideran otros criterios de envejecimiento importantes, como lo es el Power Fade, por lo que a su vez se limita a evaluar únicamente la pérdida de capacidad por calendario y por cantidad de ciclos realizados. Es importante también mencionar que el estado de salud considerado se presenta como porcentaje de la capacidad nominal, y no se toma en cuenta la capacidad adicional disponible en los primeros ciclos de las baterías nuevas observado en el capítulo 6.

Para los ciclos de descarga a corriente constante de valor 6.5 A (1C) (ver ensayo 5.4) se observa, en el análisis realizado en la sección correspondiente del capítulo 6, que, de acuerdo a la gráfica 6.9, en los primeros 62 ciclos se pierden rápidamente 1.23 Ah de capacidad máxima, estabilizándose posteriormente a una tasa moderada cuya tendencia podría aproximarse a una recta por tramos. Sin embargo, no sólo el factor de ciclado se basa en un ensayo [24] realizado sobre una celda NMC de 40 Ah (6 veces mayor a la ensayada por nosotros), sino que además presenta otras condiciones de ensayo levemente diferentes que pudieron haber alterado el envejecimiento. Teniendo en cuenta que el modelo utilizado por VirtualBat valida únicamente la pérdida de vida útil de las baterías a partir de sus capacidades nominales, no se consideran los primeros ciclos que la celda es capaz de realizar previo a llegar a ese valor, aunque, como se mencionó anteriormente, el valor nominal considerado forma parte del conjunto de datos que el fabricante informa, y no es posible saber de antemano el exceso de capacidad que la batería puede brindar en los primeros ciclos de vida. De esta manera, si se analiza el factor de ciclado utilizado por el software (ver ecuación 3.8) y se lo compara con la pendiente obtenida por la recta de mejor ajuste de los últimos ciclos ilustrados en la gráfica 6.9, por ser éstos los más próximos a los alcanzables a capacidad nominal, se observa que la pendiente obtenida por nuestro ensayo es de -0.0007 Ah/ciclos. La diferencia existente de 0.00001 Ah/ciclo respecto al factor de ciclado utilizado por el software corresponde al 1.43 %, por lo que, siendo inferior al 5 %, podemos confirmar su validez en esa región. De igual forma, consideramos que, si bien nuestro ensayo realizado confirma el factor utilizado por el programa a partir de la tendencia observada en los últimos ciclos realizados, éste no toma en cuenta los primeros ciclos útiles que la celda puede realizar previo a estabilizar su caída. Por lo tanto, consideramos que VirtualBat no valida la totalidad de ciclos realizados por la batería, ya que el comportamiento real se aparta de la linealidad considerada por el programa en los primeros ciclos de vida útil, pero sí lo hace en el tramo final observado en la gráfica 6.9. Aún así, para verificar con mayor certeza dicha pendiente para la totalidad de valores de la curva completa de envejecimiento, consideramos necesario continuar el ensayo hasta agotar la vida útil de la celda, que por razones de tiempo no fue posible realizar, y así validar con la realidad la proyección realizada a partir de los 322 ciclos efectuados.

En el caso de los ciclos efectivos WLTC clase 3 (ver ensayo 5.5), se observa un comportamiento similar al obtenido anteriormente, pero se presentan tendencias

diferentes en función de la cantidad de ciclos realizados. Este ensayo se destaca por haber arrojado valiosos datos con mayor continuidad y precisión que los obtenidos a corriente constante, y revela un comportamiento más realista de la pérdida de capacidad de la celda frente a los normalizados ciclos de conducción WLTC utilizados. De acuerdo a lo analizado en el capítulo 6 y observado en la gráfica 6.15, en los primeros 40 ciclos se pierden rápidamente 0.6 Ah de capacidad máxima, estabilizándose posteriormente en una tasa de envejecimiento menor que no puede ser ajustada adecuadamente por una recta.

La incertidumbre estimada para los valores de capacidad obtenidos puede ser calculada de acuerdo a la ecuación 7.1. Propagando las incertidumbres de las capacidades medidas al valor calculado del SOH para el ciclo 257 (ver tabla 6.4), se obtiene la incertidumbre expandida que se presenta a continuación:

$$\sigma = \sqrt{3} \cdot \frac{100}{6,5} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_n^2}{m^2} + \left(\frac{V_{\text{ref}} - n}{m^2} \cdot \sigma_m\right)^2} = 0,55 \% \quad (7.3)$$

Continuando con el modelo matemático 6.3 presentado en el capítulo 6, para predecir el comportamiento de los siguientes ciclos en base a los datos obtenidos por los primeros 257, la celda culminaría su vida útil al 80 % de su capacidad nominal en el ciclo número 1642 (ver tabla 6.4). Este hallazgo no sólo muestra una clara validez de los valores obtenidos en los primeros 257 ciclos WLTC ensayados, sino que también revela confiablemente la evolución de las capacidades máximas que la celda podría almacenar para futuros ciclos que, por razones de tiempo, no pudieron abarcarse.

Por otro lado, se observa también que los datos brutos obtenidos con el presente ensayo se asemejan a la curva de Capacity Fade presentada por “Electrotechnical Society.” en el artículo titulado “Degradation of Commercial Lithium-Ion Cells as a Function of Chemistry and Cycling Conditions” [28]. En él se describe detalladamente la pérdida de capacidad encontrada para celdas de distintas químicas ensayadas bajo diferentes condiciones, y se ilustra particularmente la pérdida de capacidad de descarga sufrida por una celda NMC a 25 °C y ratio 0 % - 100 %. Los datos pueden observarse en la siguiente gráfica:

Capítulo 7. Validación del Software VirtualBat

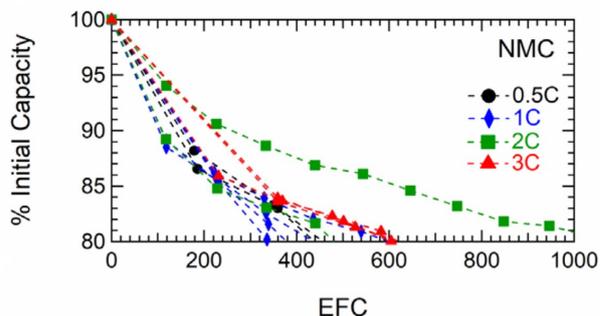


Figura 7.5: Pérdida de la capacidad de descarga para una celda de Litio NMC a 25 °C y ratio 0% - 100% del SOC [28]

El gráfico 7.5 presentado muestra, para distintas corrientes de descarga constante, la evolución del Capacity Fade de una celda NMC como porcentaje de la capacidad inicial de la misma. Si bien las condiciones de ensayo no coinciden exactamente con las nuestras, tampoco difieren significativamente como para no poder proporcionar un rango de validez de nuestros resultados. Teniendo en cuenta que, según el gráfico 6.11 la corriente equivalente de descarga para los ciclos WLTC fue de 0.25C, según el gráfico 6.6 la temperatura se mantuvo la mayor parte del tiempo en torno a 27 °C, y según el procedimiento propuesto para realizar los ciclados de la manera más realista posible el ratio fue de 20% - 100%, los datos ilustrados por "Electrotechnical Society" pueden proporcionar, con cierto margen de error, una validez de nuestros datos en la primera zona de envejecimiento. De esta manera, se confirma una pérdida de capacidad inicial del 83% para los primeros 250 ciclos WLTC (ver gráfico 6.14) similares al 85% ilustrado en el gráfico 7.5 para la misma cantidad de ciclos.

Considerando el algoritmo utilizado por VirtualBat para estimar el SOH de la batería, se simuló en éste al vehículo Renault Zoe 22 conforme a los parámetros 7 detallados al comienzo del presente capítulo. Los resultados obtenidos se presentan en el siguiente gráfico en forma comparada con los hallados experimentalmente:

7.3. Estado de Salud

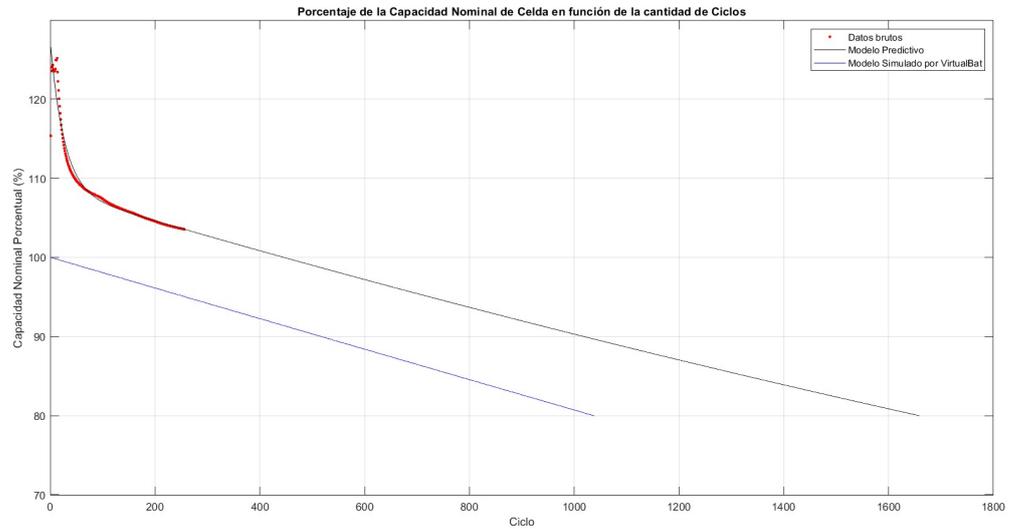


Figura 7.6: Representación gráfica del modelo 6.3 propuesto por nuestros ensayos en comparación al utilizado por VirtualBat. Valores expresados como porcentaje de la capacidad nominal de la celda.

En la gráfica 7.6 se observa una diferencia considerable entre los valores de SOH simulados por el software y los obtenidos por nuestros ensayos. Esta discrepancia corresponde a que, como fue mencionado anteriormente, el VirtualBat simula un modelo con origen en la capacidad nominal informada por el fabricante, y no considera los primeros 430 ciclos útiles que la celda nueva puede realizar antes de llegar su capacidad máxima a valer los 6.5 Ah nominales, en los cuales se genera una caída exponencial de capacidad máxima disponible. Es por esta principal razón que la simulación estima un SOH del 85 % para los primeros 257 ciclos, cuando en realidad, según nuestros ensayos, la celda sigue teniendo valores superiores al 100 %. Si estimamos con la ecuación de ajuste 6.3 la cantidad de ciclos WLTC que la celda puede realizar con la misma frecuencia de ciclado desde su capacidad nominal hasta agotar su vida útil (ver tabla 6.4), obtenemos que el 80 % del SOH se alcanza a los 1642 ciclos, los cuales difieren de los 1038 ciclos estimados por el programa (ver gráfica 7.6). No obstante, si le adicionamos a este valor los 430 ciclos iniciales no considerados por la simulación, el nuevo resultado simulado de 1468 ciclos difiere un 11 % del ensayado. Por otro lado, es posible también notar una leve discrepancia en las tendencias propuestas por ambas curvas. La pendiente del ajuste práctico considerado adquiere un valor de 0.0168 Ah/ciclo a partir de los 430 ciclos, el cual difiere un 13 % de los 0.0192 Ah/ciclo que estima el programa.

Este resultado muestra que el modelo utilizado por VirtualBat no valida la totalidad de ciclos realizados por la batería, ya que el comportamiento real se aparta más de un 5 % de la linealidad considerada por el algoritmo utilizado. Aún así, para verificar con mayor certeza nuestro modelo hallado para la totalidad de valores de la curva completa de envejecimiento, consideramos necesario continuar el

Capítulo 7. Validación del Software VirtualBat

ensayo hasta agotar la vida útil de la celda que, por razones de tiempo, no fue viable hacer, y así validar con la realidad la proyección realizada a partir de los 257 ciclos WLTC efectuados.

Capítulo 8

Modificaciones Sugeridas para el Software VirtualBat

En este capítulo se enumeran las modificaciones que se sugieren realizar en el software VirtualBat en base a los resultados presentados en el capítulo 7. Éstas son:

1. Agregar una opción en el módulo principal del software que permita activar y desactivar el acondicionamiento térmico considerado por el mismo.
2. Corregir las curvas de $OCV(SOC)$, $Rint(SOC)$ y $Rint(Temp)$ para las baterías de Litio NMC, en el bloque 3.5 correspondiente, según los valores presentados en capítulo 7.
3. Unir internamente el módulo principal del programa con el de simulación del SOH para utilizar el modelo de envejecimiento propuesto por éste en la estimación del SOC.
4. Proporcionar el SOH de los BEV simulados dando como resultado el envejecimiento causado por la pérdida de capacidad y de potencia de las baterías.
5. Enlazar el algoritmo de identificación de tecnología de las baterías, incorporado en el módulo principal del software, con los bloques de Matlab/Simulink correspondientes al cálculo del SOH, con el fin de utilizar un modelo de envejecimiento distinto para cada batería y así realizar una estimación del SOH más realista.
6. Estimar el valor del SOH de las baterías de Litio NMC en base al siguiente modelo de envejecimiento propuesto:
 - Si $ciclo < k$: $SOH(ciclo) = 100 \%$
 - Si $ciclo > k$: $SOH(ciclo) = -0.0165 \cdot ciclo + 107$

Siendo $k = 430$ para celda de Litio NMC ensayada, el modelo propuesto queda representado en el siguiente gráfico:

Capítulo 8. Modificaciones Sugeridas para el Software VirtualBat

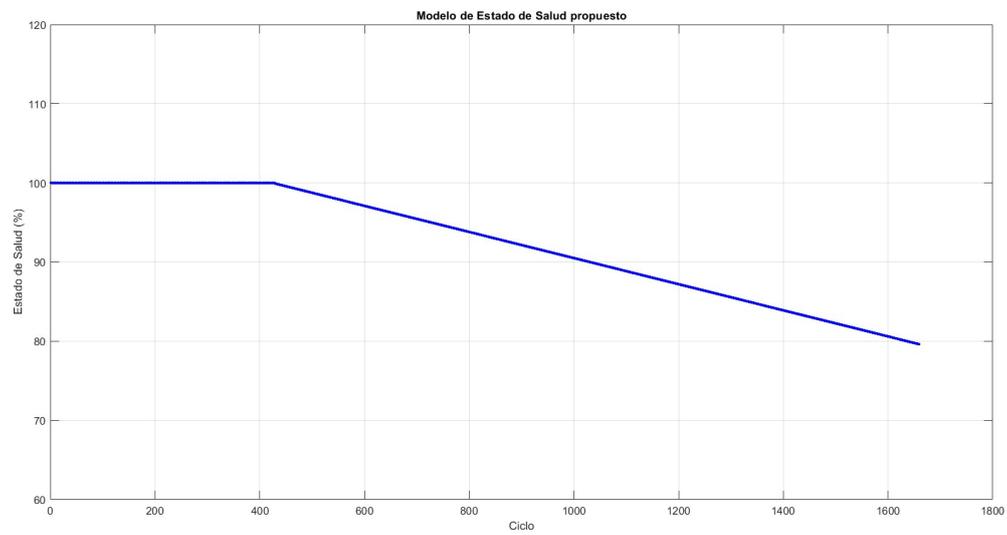


Figura 8.1: Modelo propuesto para la estimación del SOH de las baterías de Litio NMC con ciclos WLTC

Capítulo 9

Conclusiones

A modo de conclusión, podemos afirmar que el proyecto fue satisfactorio y se cumplieron los objetivos planteados. Mediante ensayos prácticos de laboratorio fue posible estudiar el comportamiento real de las baterías de Litio NMC y validar, con los resultados obtenidos, los modelos eléctricos utilizados por el software VirtualBat para estimar sus estados de carga y salud. En particular, se pudo comprobar que la diferencia obtenida del SOC entre los ensayos realizados y los resultados obtenidos de la simulación, incluyendo su incertidumbre expandida, fue inferior al 5% considerado. Esto no solo demuestra la validez de datos proporcionados por VirtualBat, sino también la calidad de nuestros ensayos y gran precisión del equipo de medida utilizado. No obstante, pudimos observar que, en el caso del SOH, la diferencia obtenida entre los ensayos realizados y los resultados obtenidos de la simulación, incluyendo su incertidumbre expandida, superó considerablemente al 5% considerado. Esto nos permite concluir que el software no realiza una correcta estimación de la vida útil de esta tecnología de batería simulada, razón por la cual se elaboró satisfactoriamente un modelo de envejecimiento más realista para ellas.

La información proporcionada por los ensayos de resistencia interna, tensión de vacío, estado de carga y temperatura, fue indispensable para lograr la correcta comprensión del comportamiento electroquímico de la batería ensayada y las distintas dependencias existentes entre los parámetros involucrados. Los ensayos de ciclado a CC y con ciclos WLTC, no sólo demostraron su posible y exitosa implementación a distancia durante un tiempo considerable, sino que los resultados obtenidos fueron de muy valioso aporte para lograr un mejor entendimiento del envejecimiento real de la batería ensayada y validar adecuadamente el software.

Los hallazgos realizados demostraron que no todas las baterías se comportan de igual forma, y por tanto, cada una posee un modelo único que se ajusta a sus características y predice de mejor manera su envejecimiento según sea su tecnología, entre otros. Los cinco ensayos realizados revelan indicios de comportamientos reales que difieren en grandes aspectos de sus modelos eléctricos simplificados por el programa. Es por tanto imprescindible considerar, según sea el caso a estudiar, modelos de mayor o menor complejidad que ajusten de forma óptima los fenómenos

Capítulo 9. Conclusiones

analizados, y en este caso, como las simulaciones dependen instantáneamente del valor máximo de capacidad disponible de la batería, poseer un sofisticado modelo de envejecimiento es de vital importancia.

De esta manera, consideramos que, para la simulación del SOH, VirtualBat no presenta un modelo de estimación realista y representativo para cada tecnología de batería simulable, y desconoce los primeros ciclos útiles que éstas pueden realizar al comienzo de sus vidas. Es por esto que, si bien el software no valida la totalidad de los ciclos simulados, éste realiza una buena aproximación evolutiva de la pérdida de capacidad por considerar pendientes muy similares a las obtenidas por nuestro modelo. No obstante, se concluye que el programa presenta un muy buen entendimiento del flujo energético real del vehículo eléctrico simulado y proporciona precisos resultados para la estimación del SOC.

9.1. Trabajos Futuros

Los resultados obtenidos por este trabajo fueron prometedores y presentan una gran posibilidad de investigación futura para, con los actuales equipos disponibles en el Laboratorio de Vehículos Eléctricos de la Facultad de Ingeniería de la UDELAR, continuar realizando ensayos que permitan extender la validación de VirtualBat comenzada. Para ello, creemos de gran importancia realizar una mayor cantidad de ciclos WLTC, hasta alcanzar el 80 % de vida útil de la celda ensayada, a modo de poder verificar el modelo matemático de envejecimiento hallado con los valores adicionales que se obtengan. Adicionalmente consideramos necesario comparar, mediante ensayos prácticos de laboratorio, el efecto producido por los frenos regenerativos en el envejecimiento de las celdas que, por razones de tiempo, no se pudo realizar y forman parte de la mayoría de los EV de la actualidad. Entendemos que es fundamental implementar un modelo de envejecimiento adecuado y realista para cada tecnología de batería simulable por VirtualBat, por presentar éstas evoluciones muy distintas según sus características. Asimismo, realizar una actualización del software, en el que se estime también la vida útil de las baterías por pérdida de potencia, forma parte de nuestra propuesta para futuros trabajos por ser ésta un fenómeno de gran influencia en el envejecimiento de los BEV. Por último, sugerimos la adquisición e instalación de un equipo de acondicionamiento térmico de baterías en la Facultad de Ingeniería a modo de poder realizar los ensayos con mayor control sobre la temperatura.

Creemos este trabajo será motivación de futuros proyectos y abrirá nuevas puertas a distintas validaciones de las restantes baterías simuladas por el programa.

Apéndice A

Referencias de Matlab

A.1. Algoritmo SOH VirtualBat

```
cant_rep_semanales = 40;
valor_limite_soh=0.8;

tiempo_simulacion = 11354/3600;
Energia_Total_consumida = 18.3;
Vnom_bat = 3.6;
EnergiaTotal = 820/35;
Ciclos_bateria = 0;
Anos_bateria = 0;
m = -0.01865;
Energia_Total_aux = EnergiaTotal*((m*Ciclos_bateria+100)/100)*(1-(0.004524*
Anos_bateria*365)/100); %Energia_Total_aux variable auxiliar del algoritmo de
SOH que almacena la energía disponible de la batería, envejece según Ciclos de
batería.
Cant_Ciclos_Bat = Ciclos_bateria; %Variable auxiliar del algoritmo de SOH para
contar la cantidad de ciclos COMPLETOS de bat
SOH = Energia_Total_aux/EnergiaTotal;
Cant_Ciclos_Cond = 1; %Variable auxiliar del algoritmo de SOH que almacena la
cantidad de ciclos de conducción que se van corriendo
I_prom = 1.63;
Rintcell = 0.05;
Ns = 1;
Np = 1;
EnvjRint = 0;
Ciclos=[];
SOHs=[];

while (SOH > valor_limite_soh)
```

Apéndice A. Referencias de Matlab

```
aux = round(Energia_Total_aux/Energia_Total_consumida); %Almacena cantidad de
veces que la se puede recorrer el ciclo hasta que se descargue la bat, se
redondea hacia abajo
Cant_Ciclos_Cond = Cant_Ciclos_Cond + aux; %Almacena cantidad de ciclos que se
puede recorrer con la energia de la bateria
Cant_Ciclos_Bat = Cant_Ciclos_Bat + 1; %Pues una vez obtenido aux, se supone que
la batería debe volver a cargarse
Energia_Total_aux = EnergiaTotal*(1-(0.004524*(round(Cant_Ciclos_Cond/cant_rep_
semanales)*7 + Anos_bateria*365))/100)*((m*Cant_Ciclos_Bat+100)/100);%Veo cuanta
capacidad en Ah pierdo, y la almaceno, lo hago segun ciclos de bat completos y
cantidad de dias
Energia_Total_consumida = Energia_Total_consumida + Rintcell*Ns*(I_prom/Np)^2*
tiempo_simulacion*((0.096141*((Anos_bateria + round((Cant_Ciclos_Cond/cant_rep_
semanales)/52)))+1)-EnvjRint);
EnvjRint = (0.096141*((Anos_bateria + round((Cant_Ciclos_Cond/cant_rep_semanales)/
52)))+1);
SOH = Energia_Total_aux/EnergiaTotal; %Calculo del SOH, Cap_inicial estaría bueno
que se actualice cuando el uduario cambia las variables Anos_bateria y Ciclo_bateria
end %While

Cant_Ciclos_Cond
Cant_Ciclos_Bat
Cant_semanas = round(Cant_Ciclos_Cond/cant_rep_semanales)
Cant_anos = floor(Cant_semanas/52) % Se divide por la cantidad de semanas que tiene un año
Cant_meses = round((Cant_semanas - Cant_anos*52)/4)
```

A.2. Parámetros Renault Zoe 22

```
% Parámetros Renault Zoe 22%

%Miro si estoy utilizando el mismo VE que antes cuando anido ciclos
%Si selecciono dos veces el mismo VE lo toma como un cambio de VE
anidar_ciclos= evalin('base','anidar_ciclos');
vehiculo_cargado= evalin('base','vehiculo_cargado');
if (anidar_ciclos==0)
    cambio_vehiculo=0;
    assignin('base','cambio_vehiculo',cambio_vehiculo);
else
    if (vehiculo_cargado==1)
        cambio_vehiculo=1;
        assignin('base','cambio_vehiculo',cambio_vehiculo);
    end
end
```

A.2. Parámetros Renault Zoe 22

```

vehiculo_cargado=1;
assignin('base','vehiculo_cargado',vehiculo_cargado);

%=====
%      VEHÍCULO
%=====
Pulgada_rueda=16;  %195/55 R16
assignin('base','Pulgada_rueda',Pulgada_rueda);
diametro_llanta = Pulgada_rueda*0.0254;          %(Paso de pulgadas a m)
radio_llanta= diametro_llanta/2;
espesor_cubierta = (0.55*0.195)-0.02; %Le resto 0.02 m (2 cm que es lo
que se mete la cubierta en la llanta)
assignin('base','espesor_cubierta',espesor_cubierta);
radio_rueda = radio_llanta+ espesor_cubierta;    %en metros
Mvehiculo=1428;                                  %masa del ZOE 2015
Mcarga=500;                                       %masa de carga, 4 personas + alguna
herramienta
masa=Mvehiculo+Mcarga;                           %masa sumando masa de carga

transmision=(11300*pi/30)*radio_rueda/(135/3.6);  %Valor calculado
135 km/h vel max; 11300 rpm max
Pnom_motor = 65e3;                                %en W
Torque_max=220;                                   %Renault ZOE
Inercia_motor=3.1;                               %Dato no chequeado

%Autonomia
autonomia_wltp=164;
assignin('base','autonomia_wltp',autonomia_wltp);
rendimiento_urbano=0.1536; %Rendimiento en kwh/km en un wltp
assignin('base','rendimiento_urbano',rendimiento_urbano);

tiempo_carga_7kw_hs=4;    %Tiempo de carga a 7.4kw
tiempo_carga_7kw_min=11;
assignin('base','tiempo_carga_7kw_hs',tiempo_carga_7kw_hs);
assignin('base','tiempo_carga_7kw_min',tiempo_carga_7kw_min);

tiempo_carga_22kw_hs=1;    %Tiempo de carga a 22kw
tiempo_carga_22kw_min=24;
assignin('base','tiempo_carga_22kw_hs',tiempo_carga_22kw_hs);
assignin('base','tiempo_carga_22kw_min',tiempo_carga_22kw_min);

tiempo_carga_43kw_hs=0;    %Tiempo de carga a 43kw
tiempo_carga_43kw_min=31;
assignin('base','tiempo_carga_43kw_hs',tiempo_carga_43kw_hs);

```

Apéndice A. Referencias de Matlab

```
assignin('base','tiempo_carga_43kw_min',tiempo_carga_43kw_min);

%Servicios auxiliares
PotSSAA=500;
assignin('base','PotSSAA',PotSSAA); %Guardar variable en el Workspace desde el
ejecutable en GUI GUIDE

%=====
%          Bateria
%=====
Rintcell=0.015; %Resistencia interna por celda
assignin('base','Rintcell',Rintcell);
Vnom_bat_celda=3.75; %Bateria de NMC - Lithium Nickel Manganese Cobalt
Oxide (LiNiMnCoO2 o NMC)
Ns=96; %Vnom_bat/Vnom_bat_celda
assignin('base','Ns',Ns);
Np=2;
assignin('base','Np',Np);

Vnom_bat=Vnom_bat_celda*Ns; %Son 12 modulos de 16 celdas cada modulo. En cada
modulo hay 8 y 8. Terminan siendo 96s2p
EnergiaTotal=22e3;
SOH=1; %SOH de la bateria
assignin('base','SOH',SOH);
Energia_bat=EnergiaTotal*SOH; %
Pot_carga_max=43e3;
assignin('base','Pot_carga_max',Pot_carga_max);
Pot_carga_max_DC=50e3;
assignin('base','Pot_carga_max_DC',Pot_carga_max_DC);
Masa_Bat=290;
assignin('base','Masa_Bat',Masa_Bat);

%TABLAS CARGA y DESCARGA DE BATERÍA
Carga_SOC= [0:.1:100];
assignin('base','Carga_SOC',Carga_SOC);
Carga_Bateria=[ones(1, length(Carga_SOC))]*Pnom_motor*-0.5;
assignin('base','Carga_Bateria',Carga_Bateria);
Descarga_Bateria=[ones(1, length(Carga_SOC))]*Pnom_motor*1.1;
assignin('base','Descarga_Bateria',Descarga_Bateria);

%%Estado de carga inicial
Initial_SOC = 100;

SOC_remanente= timeseries(Initial_SOC, 1);
```

A.2. Parámetros Renault Zoe 22

```

assignin('base','SOC_remanente',SOC_remanente);

%% Parámetros para el cálculo del torque%%
Cd=0.29;           %Forma del vehículo - Renault Zoe
Rho=1.225;        %Densidad del aire en kg/m^3
Af=0.75/Cd;      %Area frontal- Por catálogo se que: Af*Cd=0.75
Vw=0;           %Velocidad del viento: si es a favor entonces es positiva
g=9.8;          %Gravedad en m/s^2
eficiencia_transmision=1;           %Eficiencia, se aproxima a 1 por la
linea corta de transmisión

%Aceleración máxima del vehículo
delta1=0.04;
delta2=0.0025;
AcelMax= 1/((1+delta1+delta2*transmision^2)*masa)*(transmision*eficiencia_
transmision*Torque_max/radio_rueda-masa*g*.01);
%%
%%Curva de voltaje de circuito abierto (OCV) para Batería de litio
%NMC - Litio
%
a=3.5;
b=-0.0334;
c=-0.106;
d=0.7399;
m=1.403;
n=2;
s=[0:1e-6:1];
VOCV = a + b*(-log(s)).^m + c*s + d*exp(n*(s-1));
%% Tension max celda
Tension_max_celda= max(VOCV);
%% Acondicionamiento del VOCV para dejar un margen del 10% (SOC REAL ENTRE EL 10%
el 90%)
VOCV = VOCV(1/1e-6*0.1: 1/1e-6*0.9);
s=[0:1/(length(VOCV)-1):1];
%% Capacidad de la batería
Rated_capacity=Energia_bat/(Ns*mean(VOCV)); %Capacidad en Ah
Capacidad_Celda=Rated_capacity/Np;
assignin('base','Capacidad_Celda',Capacidad_Celda);
%%
assignin('base','TensionVacio_litio',VOCV);
assignin('base','TensionVacio_SOC',s);

assignin('base','Tension_max_celda',Tension_max_celda);

assignin('base','Vnom_bat',Vnom_bat); %Guardar variable en el Workspace desde el

```

Apéndice A. Referencias de Matlab

```
ejecutable en GUI GUIDE
assignin('base','Energia_bat',Energia_bat);
assignin('base','EnergiaTotal',EnergiaTotal);
assignin('base','Rated_capacity',Rated_capacity);
assignin('base','radio_rueda',radio_rueda);
assignin('base','masa',masa);
assignin('base','transmision',transmision);
assignin('base','Pnom_motor',Pnom_motor);
assignin('base','Torque_max',Torque_max);
assignin('base','Cd',Cd);
assignin('base','Rho',Rho);
assignin('base','Af',Af);
assignin('base','Vw',Vw);
assignin('base','g',g);
assignin('base','eficiencia_transmision',eficiencia_transmision);
assignin('base','Initial_SOC',Initial_SOC);
assignin('base','Inercia_motor',Inercia_motor);
assignin('base','AcelMax',AcelMax);
assignin('base','delta1',delta1);
assignin('base','delta2',delta2);
assignin('base','Vnom_bat_celda',Vnom_bat_celda);
assignin('base','diametro_llanta',diametro_llanta);
assignin('base','radio_llanta',radio_llanta);
assignin('base','espesor_cubierta',espesor_cubierta);

%% Guardo valores para la condicion de simular
Vehiculo_cargado=1;
assignin('base','Vehiculo_cargado',Vehiculo_cargado);
LiNixCoyMnzO2=1;
assignin('base','LiNixCoyMnzO2',LiNixCoyMnzO2);
LiFePO4=0;
assignin('base','LiFePO4',LiFePO4);

%Para Longitudinal Driver
Kff=0.1;
assignin('base','Kff',Kff);
Kp=6.6;%7.329; %8.1; %7.375; %6.2
assignin('base','Kp',Kp);
Ki=3.9;%4; %4.5; %3.9; %3.6
assignin('base','Ki',Ki);
Kaw=1;
assignin('base','Kaw',Kaw);
Kg=0;
assignin('base','Kg',Kg);
%vnom=7;
```

A.2. Parámetros Renault Zoe 22

```
%assignin('base','vnom',vnom);  
tauerr=0.01;  
assignin('base','tauerr',tauerr);  
  
SOC_modificado = 100;          % PARA MODIFICAR PARÁMETROS (SOC)  
assignin('base','SOC_modificado',SOC_modificado);
```

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Referencias

- [1] Nicolás Moreno Agustín Irurueta, Juan Lima. Modelado y simulación de baterías en autos eléctricos. *Facultad de Ingeniería de la Universidad de la República*, 2020. <https://iie.fing.edu.uy/publicaciones/2020/ILM20/>.
- [2] Energía y Minería Ministerio de Industria. Balance energético 2022. *Balance Energético Nacional Uruguay*, 2023. <https://ben.miem.gub.uy/descargas/1balance/Presentaci%C3%B3n%20BEN2022.pdf>.
- [3] Alejandro Gigena Fernández Agustín Mosto Silvestri, Jonathan Acosta Canavese. Baterías en vehículos eléctricos conectados a la red. *Facultad de Ingeniería de la Universidad de la República*, 2019. <https://iie.fing.edu.uy/publicaciones/2019/AGM19/>.
- [4] Jr. Bruce E. Bursten Julia R. Burdge Theodore L. Brown, H. Eugene LeMay. Química la ciencia central. Novena edición, 2004.
- [5] Luis Eduardo. El caso del egoísmo elemental: La electronegatividad. *Blog científico*, 2017. <https://ellegadodnewton.wordpress.com/2017/05/10/el-caso-del-egoismo-elemental-la-electronegatividad/>.
- [6] Alicia D.Roldan de Luis. Caracterización de la degradación del electrodo de grafito en celdas comerciales li-ion. *UNIVERSIDAD DE OVIEDO*, 2020. https://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/handle/10651/61117/TFG_AliciaRoldandeLuis.pdf?sequence=4.
- [7] Erick C. Grudner Carranza. Lithium-ion battery (lib) for vehicular use. *REVISTA TECNOLÓGICA*, 16(22), 2020. http://www.revistasbolivianas.ciencia.bo/scielo.php?pid=S1729-75322020000100004&script=sci_abstract&tlng=en.
- [8] David Linden and Thomas B. Reddy. Linden's handbook of batteries. fourth edition, 2010.
- [9] Gonzalo García. El desorden químico del ánodo de las baterías de litio impide su recarga rápida. 2022. https://www.hibridosyelectricos.com/coches/desorden-quimico-anodo-baterias-litio-impide-recarga-rapida_52802_102.html.

Referencias

- [10] Nuria Cuesta Pedrayes. Influencia del aglomerante en el comportamiento electroquímico de materiales de carbono utilizados como Ánodos en baterías de ion-litio. *UNIVERSIDAD DE OVIEDO*, 2013. <https://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/handle/10651/19080/TFMNuriaCuestaPedrayesProteg.pdf?sequence=3>.
- [11] Lilié Abreu Reche. Herramienta software basada en matlab para la simulación y análisis de sistemas de almacenamiento. *UNIVERSIDAD DE OVIEDO*, 2020. https://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/handle/10651/56900/TFM_LilieAbreuReche.pdf?sequence=3.
- [12] Mariela Ortiz y Jorge Thomas Augusto Rodríguez. Baterías de ion litio: presente y futuro. *EL LITIO EN LA ARGENTINA*, 2020. http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/121516/Documento_completo.pdf-PDFA.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
- [13] Méndez Chillogalli Daniel Alejandro Álvarez Coronel, Carlos Xavier. Revisión del estado del arte de la influencia de los diferentes modos de carga en la vida útil de las baterías de ion litio de un vehículo eléctrico. *Repositorio Institucional de la Universidad Politécnica Salesiana*, 2022. <http://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/22475>.
- [14] Lan Xiang Yin Xie, Yongcheng Jin. Understanding mn-based intercalation cathodes from thermodynamics and kinetics. 2017. https://www.researchgate.net/publication/318416614_Understanding_Mn-Based_Intercalation_Cathodes_from_Thermodynamics_and_Kinetics.
- [15] Jesus Gabriel Rosas Juarez. Síntesis y caracterización de galato de zinc dopado con cromo (zn₂ga₂o₄:cr³⁺) recubierto con sílice para su posible aplicación en áreas médicas. 2019. https://www.researchgate.net/publication/340998042_Sintesis_y_caracterizacion_de_galato_de_zinc_dopado_con_cromo_ZnGa2O4Cr3_recubierto_con_silice_para_su_posible_aplicacion_en_areas_medicas.
- [16] Jorn Jurgens. El nmc es el material preferible para el cátodo de las baterías a iones de litio. *LG EnergySolution ESS Battery Division*, 2022. <https://lghomebatteryblog.eu/es/nmc-lfp-baterias-iones-litio/>.
- [17] Abisai Jaime Reséndiz Barrón. Estudio bibliográfico sobre baterías de ion-litio para vehículo eléctrico. *Pistas Educativas, No. 143, julio 2022, México, Tecnológico Nacional de México en Celaya*, 2022. <https://pistaseducativas.celaya.tecnm.mx/index.php/pistas/article/view/2921/0>.
- [18] David Anseán González. High power li-ion battery performance: a mechanistic analysis of aging. *Repositorio Institucional de la Universidad de Oviedo*, 2015. <https://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/34551>.

- [19] A. Nogueiras C. Martínez-Peñalver J. Marcos C. Quintans M.J. Moure M.D. Valdés R. Iglesias, A. Lago. Modelado y simulación de una batería de ion-litio comercial multicelda. *Universidad de Vigo*, 2012. <http://quintans.webs.uvigo.es/documentos/2012-SAAEI-0464-gf-000126.pdf>.
- [20] Alina Araceli Contreras Sillero. Estimación de los estados de carga y salud de una batería de ion-litio. *Instituto Tecnológico de Celaya*, 2018. <https://rinacional.tecnm.mx/jspui/handle/TecNM/472>.
- [21] Matthias Vetter Julius Schmitt-Arpit Maheshwari Michael Heck, Stephan Lux. Impedance change and capacity fade of lithium nickel manganese cobalt oxide-based batteries during calendar aging. *Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems*, 2017. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S037877531730397X>.
- [22] Peter Keil. Aging of lithium-ion batteries in electric vehicles battery capacity and state of charge estimation. *Technische Universität München*, 2017. <https://mediatum.ub.tum.de/doc/1355829/file.pdf>.
- [23] Joris Jaguemont Shovon Goutam Noshin Omar Joeri Van Mierlo Peter Van Den Bossche Joris de Hoog Jean-Marc Timmermans Daniel Ioan-Stroe, Maciej Swierczynski. Combined cycling and calendar capacity fade modeling of a nickel-manganese-cobalt oxide cell with real-life profile validation. *Applied Energy*, 2017. <https://daneshyari.com/article/preview/4916142.pdf>.
- [24] M. Nisula K. Vuorilehto K. Jalkanen J. Karppinen L. Skogstrom, T. Laurila. Cycle aging of commercial nmc/graphite pouch cells at different temperatures. *Applied Energy*, 2015. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261915005735>.
- [25] International Electrotechnical Commission. Degradation of commercial lithium-ion cells as a function of chemistry and cycling conditions. *Secondary lithium-ion cells for the propulsion of electric road vehicles*, 2018. <https://webstore.iec.ch/publication/28965>.
- [26] Evelina Wikner and 41296 Gothenburg Sweden. Torbjörn Thiringer. Department of Electrical Engineering, Chalmers University of Technology. Extending battery lifetime by avoiding high soc. *Applied Sciences*, 2018. <https://www.mdpi.com/2076-3417/8/10/1825>.
- [27] Chroma. Test and measurement 2015 product catalog. 2015. http://www.isotest.es/web/Soportec/catalogos_generales/chroma_general_catalog.pdf.
- [28] Armando Fresquez Daniel L. Campbell Benjamin W. Juba Jessica Román-Kustas Summer R. Ferreira Babu Chalamala Yuliya Preger, Heather M. Barkholtz. Degradation of commercial lithium-ion cells as a function of chemistry and cycling conditions. *The Electrochemical Society*, 167(12):10, 2020. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/abae37>.

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Índice de tablas

2.1. Especificaciones de baterías de iones de Litio comunes. [11]	16
6.1. Descarga de celda	60
6.2. Carga de celda	60
6.3. Corrección de resistencia interna	66
6.4. Capacidad máxima en función de la cantidad de ciclos WLTC efectivos según el modelo exponencial hallado 6.3	75
7.1. Comparación de resultados del SOC al final de un ciclo WLTC . .	82
7.2. Corrección de resultados del SOC	83

Esta página ha sido intencionalmente dejada en blanco.

Índice de figuras

2.1. Tabla periódica que indica las electronegatividades de los elementos según escala de Pauling. [5]	6
2.2. Celda Zn-Cu donde se representan los movimientos de iones y electrones durante la descarga. [4]	7
2.3. Celda Zn-Cu de laboratorio con separador de vidrio. [4]	8
2.4. Tabla de tensiones estándar de reducción de algunas reacciones Redox respecto al electrodo normal de Hidrógeno ($2H^+(ac) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$). [4]	9
2.5. Representación en 3D de la estructura de Carbono Grafito (negro) con Litio intercalado (verde). [9]	11
2.6. Gráfico del potencial de Grafito intercalado contra electrodo de Litio de referencia. [6]	12
2.7. Estructura laminar donde los átomos de Oxígeno se representan en rojo y los de Litio en verde. El metal de transición ocupa el centro de los octaedros. [14]	13
2.8. Estructura de espinela donde el metal de transición se representa en rojo, el Oxígeno en azul y el Litio en verde. [15]	14
2.9. Estructura de olivina donde se representan octaedros de óxidos de metal de transición y tetraedros de fosfatos. [12]	15
2.10. Comparativa de algunas químicas de electrodo positivo y potencial de reducción de Litio en condiciones estándar. [6]	16
2.11. Gráfica comparativa de tensiones de circuito abierto (V) y capacidad específica de celda (mAh/g), para varios materiales, contra un ánodo de grafito. [13]	17
2.12. Tensión de celda de dos baterías de Litio, una NMC y otra LFP, en función del SOC. [16]	17
2.13. Efecto del LLI sobre el envejecimiento en punteado. Tensión de cátodo (azul), ánodo (negro) y celda completa (rojo) en función de la capacidad total inicial de cátodo en (%) para celda LFP a corriente de descarga C/25. [18]	21
2.14. Efecto del LAM sobre el envejecimiento en el ánodo en punteado. Tensión de cátodo (azul), ánodo (negro) y celda completa (rojo) en comparación con la capacidad total inicial de cátodo en (%) para celda a corriente de descarga C/25. [18]	22

Índice de figuras

2.15. Efecto del LAM sobre el envejecimiento en el cátodo en punteado. Tensión de cátodo (azul), ánodo (negro) y celda completa (rojo) en comparación con la capacidad total inicial de cátodo en (%) para celda LFP a corriente de descarga C/25. [18]	22
2.16. Efecto del ORI sobre el envejecimiento en punteado. Tensión de cátodo (azul), ánodo (negro) y celda completa (rojo) en comparación con la capacidad total inicial de cátodo en (%) para celda LFP a corriente de descarga C/25. [18]	23
2.17. Resistencia interna de dos baterías de Litio, una NMC y otra LFP, en función de la cantidad de ciclos realizados. [16]	24
2.18. Modelo dinámico de una batería. [19]	24
2.19. Respuesta de la tensión en bornes a dos escalones consecutivos de corriente de descarga. [20]	25
3.1. Pantalla de inicio del Software VirtualBat. [1]	28
3.2. Diagrama de Bloques del algoritmo general utilizado por VirtualBat en Matlab/Simulink. [1]	29
3.3. Diagrama de Bloques general de la batería mapeada por VirtualBat en Matlab/Simulink. [1]	29
3.4. Algoritmo utilizado por VirtualBat para el modelado de la batería. [1] 30	
3.5. Diagrama de Bloques de la dependencia de los parámetros utilizado por VirtualBat en Matlab/Simulink. [1]	31
3.6. OCV en función del SOC para una celda de Litio NMC simulada por VirtualBat. [1]	32
3.7. Resistencia Interna en función de la Temperatura para una celda de Litio NMC a SOC = 80 % simulada por VirtualBat. [1]	33
3.8. Resistencia Interna en función del SOC para una celda de Litio NMC a 25 °C simulada por VirtualBat. [1]	33
3.9. Factores de degradación de la Resistencia Interna para una celda de Litio NMC simulada por VirtualBat. [1]	34
3.10. Factor de degradación de la Resistencia Interna por edad para una celda de Litio NMC simulada por VirtualBat. [1]	34
3.11. Factor de degradación de la Resistencia Interna por cantidad de ciclos para una celda de Litio NMC simulada por VirtualBat. [1]	35
3.12. Diagrama de Bloques de los factores de degradación de la Energía y cálculo del SOC usados por VirtualBat en Matlab/Simulink. [1]	36
3.13. Representación del factor de degradación de la Energía por Edad usado por VirtualBat en Matlab/Simulink. [1]	37
3.14. Representación del factor de degradación de la Energía por Cantidad de Ciclos usado por VirtualBat en Matlab/Simulink. [1]	37
3.15. Algoritmo del Cálculo del SOH utilizado por VirtualBat. [1]	39
4.1. Principales equipos utilizados	42
4.2. Conexión de la Batería para los Ensayos 1 a 5	43
4.3. Conexión de la Batería para los Ensayos 6 a 8	43
4.4. Diagrama de conexionado para ensayos 1 a 5	44

4.5.	Diagrama de conexionado para ensayos 6 a 8	44
4.6.	Tablero de incendio ubicado en la sala de ensayos de la Facultad de Ingeniería UDELAR. Hacia la derecha se observa un sensor de gases instalado en la pared junto a él.	45
5.1.	Potencia de descarga de celda 2 en función del tiempo.	54
5.2.	Recorte de 6 ciclos WLTC concatenados.	56
6.1.	Tensión de carga y descarga en función de la carga para corrientes constantes de valor 3.25 A (0.5C). Procedimiento realizado sobre la celda 0 de la batería ensayada.	60
6.2.	Resistencia Interna en función de la Temperatura. Procedimiento realizado sobre la Celda 0 de la batería ensayada al 80 % del SOC.	62
6.3.	OCV en función de la Temperatura. Procedimiento realizado sobre la Celda 0 de la batería ensayada.	62
6.4.	Resistencia Interna en función del SOC. Procedimiento realizado sobre la Celda 0 de la batería ensayada a 27 °C.	63
6.5.	OCV en función del SOC. Procedimiento realizado sobre la Celda 0 de la batería ensayada.	64
6.6.	Resistencia Interna (al 100 % del SOC) y Temperatura en función de la Cantidad de Ciclos. Procedimiento realizado sobre la Celda 1 de la batería ensayada con descargas CC de corriente 6.5 A (1C).	65
6.7.	Tensión operativa en función de la Carga para los 322 Ciclos realizados. Representación de curvas de descarga cada 60 Ciclos. Procedimiento realizado sobre la Celda 1 de la batería ensayada con descargas CC de corriente 6.5 A (1C).	67
6.8.	Carga extraída en función de la Cantidad de Ciclos realizados hasta un OCV de 3.51 V. Procedimiento realizado sobre la Celda 1 de la batería ensayada con descargas CC de corriente 6.5 A (1C).	68
6.9.	Capacidad disponible en función de la Cantidad de Ciclos realizados. Procedimiento realizado sobre la Celda 1 de la batería ensayada con descargas CC de corriente 6.5 A (1C).	69
6.10.	Tensión de Celda y Corriente en función del Tiempo para el Ciclo 257. Procedimiento realizado sobre la Celda 2 de la batería ensayada con Ciclos WLTC.	70
6.11.	Carga extraída en función del Tiempo para el Ciclo 257. Procedimiento realizado sobre la Celda 2 de la batería ensayada con Ciclos WLTC.	71
6.12.	OCV en función de la carga entregada para los 257 Ciclos efectivos realizados. Representación de curvas de descarga cada 50 Ciclos Efectivos. Procedimiento realizado sobre la Celda 2 de la batería ensayada con Ciclos WLTC.	72
6.13.	Carga extraída en función de la Cantidad de Ciclos efectivos realizados hasta un OCV de 3.63V. Procedimiento realizado sobre la Celda 2 de la batería ensayada con Ciclos WLTC.	73

Índice de figuras

6.14. Porcentaje de capacidad disponible en función de la Cantidad de Ciclos efectivos realizados. Procedimiento realizado sobre la Celda 2 de la batería ensayada con Ciclos WLTC.	74
6.15. Capacidad total disponible en función de la cantidad de ciclos WLTC efectivos con proyección a 2000 ciclos mediante ajuste exponencial.	75
7.1. Tensión de Vacío en función del Estado de Carga de la celda según los datos obtenidos por el ensayo (rojo) y los considerados por el software (azul).	78
7.2. Diferencia porcentual de la Tensión de Vacío en función del Estado de Carga de la celda según los datos obtenidos por el ensayo y los considerados por el software.	79
7.3. Resistencia Interna - SOC de Celda a 27 °C	80
7.4. Resistencia Interna - Temperatura de Celda	81
7.5. Pérdida de la capacidad de descarga para una celda de Litio NMC a 25 °C y ratio 0% - 100% del SOC [28]	86
7.6. Representación gráfica del modelo 6.3 propuesto por nuestros ensayos en comparación al utilizado por VirtualBat. Valores expresados como porcentaje de la capacidad nominal de la celda.	87
8.1. Modelo propuesto para la estimación del SOH de las baterías de Litio NMC con ciclos WLTC	90

Esta es la última página.
Compilado el martes 15 agosto, 2023.
<http://iie.fing.edu.uy/>