



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



FACULTAD DE
INGENIERÍA
UDELAR

Efectos de la carga y la temperatura en la degradación y estimación de la pérdida de capacidad en baterías de litio

Matías Alexis Barnada Ferreira

Tesis de Maestría presentado a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de la República en cumplimiento parcial de los requerimientos para la obtención del título de Magister en Ingeniería de la Energía

Tutoras:

Dra. Verónica Díaz y Dra. Érika Téliz

Fecha de defensa:

19 de mayo de 2025

Tribunal:

Dr. Ricardo Faccio

Dr. Santiago Martínez

Dra. Andrea Calderón

Índice

Índice de figuras.....	4
Índice de tablas.....	7
Índice de ecuaciones.....	8
Índice de acrónimos.....	10
Objetivo general:.....	12
Objetivos específicos:	12
1. Introducción.....	13
1.1. Introducción: ¿Qué es una batería?	15
1.1.1. ¿Qué es una batería? Principios termodinámicos	16
1.1.2. Celda galvánica y celda electrolítica.....	17
1.1.3. ¿Qué es una batería? Principios cinéticos.....	18
1.2. Propiedades derivadas de la cinética y la termodinámica de las baterías	21
1.2.1. Voltaje del sistema a circuito abierto.....	21
1.2.2. Voltaje del sistema con circulación de corriente	23
1.2.3. Densidad de corriente de intercambio	25
1.2.4. Ecuación de Butler -Volmer.....	26
1.2.5. Casos especiales de la ecuación de Butler – Volmer.....	27
1.2.6. Sobrepotenciales y control mixto	29
1.2.6.1. Sobrepotencial de transferencia de masa	29
1.2.6.2. Sobrepotencial de difusión	29
1.2.6.3. Densidad de corriente límite.....	30
1.2.6.4. Control mixto: Transferencia de carga y masa.....	31
1.3. Tipos de baterías.....	33
1.3.1. Baterías primarias	33
1.3.2. Baterías secundarias	33
1.4. Baterías de litio	34
1.4.1. Ánodos de baterías de litio	37
1.4.2. Cátodos de baterías de litio	38
1.5. Degradación de baterías de litio	41
1.5.1. ¿Qué es la degradación?	41
1.5.2. Efectos de la degradación en el ánodo	44
1.5.3. Efectos de la degradación en el cátodo	48
1.5.4. Efectos de la degradación en otros componentes.....	49

1.5.5.	Variables operativas y condiciones que afectan la degradación	51
1.5.5.1.	Temperatura	52
1.5.5.2.	Velocidad de carga y descarga (C rate) y carga rápida.....	54
1.5.5.3.	Gestión del SOC y DOD.....	59
1.5.5.4.	Autodescarga y envejecimiento calendario	61
1.5.5.5.	Dependencia de la trayectoria	61
1.6.	Análisis de la degradación.....	63
1.6.1.	Análisis post-mortem	63
1.6.2.	Métodos basados en curvas.....	65
1.6.2.1.	Capacidad incremental (IC)	65
1.6.2.2.	Voltaje diferencial (DV)	70
1.6.3.	Métodos basados en modelos	71
1.6.3.1.	Espectro de impedancia electroquímica (EIS).....	71
1.6.3.2.	Modelo electroquímico (EM)	73
1.6.4.	Comparación y perspectivas	74
1.7.	Vehículos eléctricos (EV).....	76
1.7.1.	Mercado de EV y perspectiva de los consumidores.....	76
1.7.2.	Mercado de baterías de EV	79
1.7.3.	Carga de vehículos eléctricos y carga rápida	80
2.	Metodología experimental	82
2.1.	Esquema de ensayos de ciclado de batería.....	82
2.2.	Tratamiento de los datos obtenidos	84
3.	Resultados y discusión	86
3.1.	Ensayos a 10°C con análisis de IC.....	86
3.1.1.	Ensayos a 10 °C con carga CC a distinta intensidad e igual descarga	86
3.1.2.	Ensayos a 10 °C con carga CCCV a distinta intensidad e igual descarga	88
3.1.3.	Estudios de capacidad incremental.....	90
3.1.3.1.	Cambios en la altura y posición de picos en función del SOH	92
3.1.3.2.	Relación entre los cambios de características de picos y los mecanismos de degradación	97
3.2.	Resultados a 20°C y 45°C	99
3.2.1.	Resultados CC a 20°C con carga a 1 A y descarga variable	99
3.2.2.	Resultados CC a 20°C con carga variable y descarga a 3 A	101
3.2.3.	Resultados CCCV a 20°C	103
3.2.4.	Resultados CC a 45°C.....	105
3.3.	Comparación de resultados en distintas condiciones	106

3.3.1.	Ciclos de carga CC a distintas temperaturas (carga a 1,0 A y descarga a 3,0 A)	106
3.3.2.	Ciclos de carga CCCV a distintas temperaturas (carga variable y descarga a 3,0 A)	107
3.3.3.	Ciclos de carga CC a distintas temperaturas (carga variable y descarga a 3,0 A)	109
3.3.4.	Comparaciones de carga CC y CCCV a 10 °C y 20 °C	111
3.3.5.	Comparación de tiempos de carga.....	114
4.	Conclusiones y perspectivas	116
	Anexos.....	118
	Anexo 1: Resultados a 10°C	118
	Resultados a 10°C con carga CC.....	118
	Altura y posición de picos de la curva IC en función del número de ciclo.....	120
	Altura de pico 1 para ensayos individuales.....	123
	Resultados a 10°C con carga CCCV.....	125
	Anexo 2: Resultados a 20°C	127
	Resultados a 20°C con carga CC.....	127
	Resultados a 20°C con carga CCCV.....	130
	Anexo 3	131
	Referencias.....	132

Índice de figuras

Figura 1. Reacciones de oxidación-reducción que ocurren en una batería de plomo-ácido [2].....	15
Figura 2. Representación entre la interfase entre un electrodo y el seno de una disolución [17].	19
Figura 3. Celda sin circulación de corriente con puente salino [15].	21
Figura 4. Representación gráfica de la ecuación de Butler-Volmer de la densidad de corriente en función del sobrepotencial [15].....	27
Figura 5. Concentración de reactivo en la proximidad de la interfase electródica [17].	30
Figura 6. Voltaje en función de la capacidad para distintos tipos de batería secundaria [2].....	34
Figura 7. Distintas fuentes de energía ubicadas en un diagrama de Ragone [2].	35
Figura 8. Representación esquemática de una batería de litio moderna [10].....	36
Figura 9. Comparativa de materiales catódicos [23].....	40
Figura 10. Resumen de los mecanismos más comunes de degradación en los electrodos, electrolito y separador [26].....	41
Figura 11. Infografía de los mecanismos de degradación y su clasificación [29].	42
Figura 12. Ejemplos de formas de degradación en baterías de litio según componente afectado y clasificados en LLI o LAM [9].	43
Figura 13. Representación de la aparición de Li plating por sobrecarga o carga a alta corriente [9]. ..	44
Figura 14. Ejemplo de Li plating en una carga CCCV. [35].	45
Figura 15. Esquema de la deposición de litio en el electrodo, la formación de SEI secundaria y la aparición de litio muerto [38].	46
Figura 16. Transición de envejecimiento lineal a envejecimiento no lineal por aparición de Li plating [39].	47
Figura 17. Resumen de los mecanismos y las constantes cinéticas involucradas en la degradación de baterías de litio a distintas temperaturas [41].	52
Figura 18. Evolución del SOH para baterías ensayadas a distintas temperaturas de una batería grafito / NMC:LMO (1:1) cargada y descargada a 1C nueve veces por día entre 4,2 V y 2,0 V [31].	53
Figura 19. Diagrama de flujo de los mecanismos de degradación posibles en operación a baja temperatura [28].....	53
Figura 20. Diagrama de flujo de los mecanismos de degradación posibles en operación a alta temperatura [28].....	54
Figura 21. Gráfica de la contribución de cada mecanismo al envejecimiento según ciclo y con distinción por C rate [42].	55
Figura 22. Resumen de los mecanismos de envejecimiento presentes en la carga rápida en baterías de litio con ánodo de grafito [35].	56
Figura 23. Diagrama de flujo de los mecanismos de degradación posibles en operación a alto C rate [28].	56
Figura 24. Procesos que ocurren en carga rápida a baja temperatura y alta temperatura [45].....	59
Figura 25. Diagrama de flujo de los mecanismos de degradación posibles en operación en SOC bajos [28].	60
Figura 26. Diagrama de flujo de los mecanismos de degradación posibles en operación con rangos amplios de SOC [28].	60
Figura 27. Evolución a través del ciclado de la curva IC (a) y DV (b) de una batería NCA/grafito [9]. ..	65
Figura 28. Esquema de procesamiento de datos, construcción y análisis de curvas IC descrito por Pastor-Fernández, et al, con ejemplos de detección de los tres modos de degradación comunes [29].	66
Figura 29. Relación entre curvas IC y DV [9].	70
Figura 30. Aplicación del método EIS y posterior determinación de los modos de degradación [9]. ..	71
Figura 31. Gráficas de Nyquist de baterías de ánodo de grafito y cátodo de LFP (verde) y $\text{LiFe}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{PO}_4$ (azul) [60].	73

Figura 32. Ventas totales de PHEV y BEV distinguiendo por región [4].	76
Figura 33. Publicaciones sobre vehículos eléctricos en las bases de datos de IEEE Xplore (verde), Elsevier ScienceDirect (azul) y Springer Link (amarillo) [64].	78
Figura 34. Evolución de ventas totales de baterías por tipo de vehículo y región donde LDV indica vehículos livianos de pasajeros y RoW indica el resto del mundo [4].	79
Figura 35. Evolución del precio de LIBs recogido por encuestas a la industria automotriz discriminado entre precio del pack total y precio de las celdas [65].	80
Figura 36. Captura de pantalla del software BView®.	84
Figura 37. Captura de pantalla de software OriginPro 8.5.	85
Figura 38. Resultados de ensayos CC a 10°C con descarga a 3 A primeros 100 ciclos.	87
Figura 39. Resultados de ensayos CC a 10°C con descarga a 3 A primeros 25 ciclos.	87
Figura 40. Resultados de ensayos CCCV a 10°C con descarga a 3 A primeros 100 ciclos.	88
Figura 41. Resultados de ensayos CCCV a 10°C con descarga a 3 A primeros 25 ciclos.	89
Figura 42. Curva IC del ensayo CC a 10°C con carga a 3,0 A.	90
Figura 43. Curva IC del ensayo CC a 10°C con carga a 1,5 A.	90
Figura 44. Curva IC del ensayo CC a 10°C con carga a 1,0 A.	91
Figura 45. Ejemplo de curva IC como suma de tres picos.	92
Figura 46. Posición de pico 1 en función del SOH.	93
Figura 47. Posición del pico 2 en función del SOH.	93
Figura 48. Posición del pico 3 en función del SOH.	94
Figura 49. Altura del pico 1 en función del SOH.	95
Figura 50. Altura del pico 2 en función del SOH.	95
Figura 51. Altura del pico 3 en función del SOH.	96
Figura 52. Ajuste lineal de altura de pico 1 por mínimos cuadrados.	97
Figura 53. Descargas CC a 20°C con carga a 1,0 A y corriente de descarga distinta.	99
Figura 54. Descargas CC a 20°C con carga a 1,0 A y corriente de descarga distinta primeros 100 ciclos.	100
Figura 55. SOH en función del número de ciclo para ensayos CC a 20°C con corriente de carga distinta y descarga a 3 A.	101
Figura 56. SOH en función del número de ciclo para ensayos CC a 20°C con corriente de carga distinta y descarga a 3 A primeros 100 ciclos.	101
Figura 57. SOH en función del número de ciclo para ensayos CCCV a 20°C con corriente de carga distinta y descarga a 3 A.	103
Figura 58. SOH en función del número de ciclo para ensayos CCCV a 20°C con corriente de carga distinta y descarga a 3 A primeros 200 ciclos.	104
Figura 59. SOH en función del número de ciclo para ensayos CC a 45°C con corriente de carga distinta y descarga a 3 A con ajuste lineal por mínimos cuadrados.	105
Figura 60. Comparación de ciclado CC con carga a 1,0 A y descarga a 3,0 A a distintas temperaturas.	106
Figura 61. Comparación de ciclado CC con carga a 1,0 A y descarga a 3,0 A a distintas temperaturas primeros 100 ciclos.	107
Figura 62. Comparación de ciclado CCCV con carga distinta y descarga a 3,0 A a 10 °C y 20 °C.	108
Figura 63. Comparación de ciclado CCCV con carga distinta y descarga a 3,0 A a 10 °C y 20 °C primeros 125 ciclos.	108
Figura 64. Comparación de ciclado CC con corriente de carga distinta y descarga a 3,0 A a 10°C y 20°C.	109
Figura 65. Comparación de ciclado CC con corriente de carga distinta y descarga a 3,0 A a 10°C y 20°C primeros 200 ciclos.	110
Figura 66. Comparación de curvas de SOH en función del número de ciclo para ciclado con cargas CC y CCCV a 10°C.	111

Figura 67. Comparación de curvas de SOH en función del número de ciclo para ciclado con cargas CC y CCCV a 10°C primeros 75 ciclos.	111
Figura 68. Comparación de curvas de SOH en función del número de ciclo para ciclado con cargas CC y CCCV a 20°C.....	112
Figura 69. Comparación de curvas de SOH en función del número de ciclo para ciclado con cargas CC y CCCV a 20°C primeros 100 ciclos.	112
Figura 70. Tiempo de carga en función del SOH para ensayos de ciclado a 10°C para SOH mayores a 60%.....	114
Figura 71. Tiempo de carga en función del SOH para ensayos de ciclado a 20°C para SOH mayores a 60%.....	115
Figura 72. Capacidad en función del número de ciclo para ensayos con carga CC a 10°C.....	118
Figura 73. Capacidad en función del número de ciclo para ensayos con carga CC a 10°C primeros 100 ciclos.....	118
Figura 74. Capacidad en función del número de ciclo para ensayos con carga CC a 10°C primeros 25 ciclos.....	119
Figura 75. SOH en función del número de ciclo para ensayos con carga CC a 10°C.	119
Figura 76. Altura de pico 1 en función del número de ciclo.	120
Figura 77. Altura de pico 2 en función del número de ciclo.	120
Figura 78. Altura de pico 3 en función del número de ciclo.	121
Figura 79. Posición de pico 1 en función del número de ciclo.	121
Figura 80. Posición de pico 2 en función del número de ciclo.	122
Figura 81. Posición de pico 3 en función del número de ciclo.	122
Figura 82. Altura de pico 1 en ensayo CC con carga a 1,0 A.....	123
Figura 83. Altura de pico 1 en ensayo CC con carga a 1,5 A.....	123
Figura 84. Altura de pico 1 en ensayo CC con carga a 3,0 A.....	124
Figura 85. Capacidad en función del número de ciclo para ensayos CCCV.	125
Figura 86. Capacidad en función del número de ciclo para ensayos CCCV primeros 100 ciclos.	125
Figura 87. Capacidad en función del número de ciclo para ensayos CCCV primeros 25 ciclos.	126
Figura 88. SOH en función del número de ciclo para ensayos CCCV.....	126
Figura 89. SOH en función del número de ciclo para carga CC a 1,0 A a 20°C y descarga a 4,0 A.	127
Figura 90. SOH en función del número de ciclo para carga CC a 1,0 A a 20°C y descarga a 2,0 A.	128
Figura 91. SOH en función del número de ciclo para carga CC a 1,0 A a 20°C y descarga a 3,0 A.	128
Figura 92. SOH en función del número de ciclo para carga CC a 1,5 A a 20°C y descarga a 3,0 A.	128
Figura 93. SOH en función del número de ciclo para carga CC a 3,0 A a 20°C y descarga a 3,0 A.	129
Figura 94. SOH en función del ciclo para el ensayo de carga CC con carga 1,5 A y descarga a 3,0 A..	130
Figura 95. SOH en función del ciclo para el ensayo de carga CC con carga 3,0 A y descarga a 3,0 A. .	130
Figura 96. Intensidad de carga en función del tiempo para distintos ciclos CCCV a 10 °C.....	131
Figura 97. Capacidad de carga en función del tiempo para distintos ciclos CCCV a 10 °C.....	131

Índice de tablas

Tabla 1. Comparación de propiedades de baterías secundarias comunes comercialmente [2].....	34
Tabla 2. Comparativa de propiedades mecánicas y electroquímicas de materiales anódicos [8].	37
Tabla 3. Comparación entre distintos cátodos de baterías de litio [10].....	38
Tabla 4. Comparativa de propiedades electroquímicas y mecánicas de materiales catódicos [8].	39
Tabla 5. Resumen de condiciones de operación que afectan a la degradación. NE, PE, CF, PF indican: electrodo negativo, electrodo positivo, pérdida de capacidad y pérdida de potencia respectivamente [33].	51
Tabla 6. Distintos ensayos realizados en baterías de litio para estudiar la influencia del C rate [9].	55
Tabla 7. Retención de capacidad a distintas temperaturas y distintos C rate en ensayos de celdas simples [43].	58
Tabla 8. Comparación entre efectos de degradación sobre distintos tipos de química del cátodo [9].	60
Tabla 9. Error de estimaciones de SOH por modelos construidos a través de datos obtenidos de la curva IC [51].	68
Tabla 10. Efectos sobre las curvas IC y DV de los modos de degradación y sobre la capacidad y la potencia extraíble [33].	69
Tabla 11. Posible explicación y mecanismo asociado para los parámetros que arroja el modelo EIS de una batería [9].	72
Tabla 12. Comparativa entre ICA-DVA y EIS [33].	74
Tabla 13. Comparación de los métodos de diagnóstico de la degradación con ventajas y desventajas [9].	74
Tabla 14. Resumen de niveles/modos en estándares de carga [64].	81
Tabla 15. Esquema de ensayos CC con descarga a 3 A variando temperatura y corriente de carga.	83
Tabla 16. Esquema de ensayos CC a 20 °C con carga a 1 A variando corriente de descarga.	83
Tabla 17. Esquema de ensayos CC con descarga a 3 A variando temperatura y corriente de carga de la etapa CC.	83

Índice de ecuaciones

Ecuación 1. Potencial estándar de celda.....	16
Ecuación 2. Ecuación de la constante de equilibrio de una reacción química.....	17
Ecuación 3. Ecuación de Nernst.....	17
Ecuación 4. Ecuación de Gibbs para la energía libre estándar.....	17
Ecuación 5. Ecuación de Gibbs para la energía libre.....	17
Ecuación 6. Velocidad de reacción en un electrodo.....	18
Ecuación 7. Densidad de corriente por un electrodo.....	18
Ecuación 8. Definición de sobrepotencial.....	19
Ecuación 9. Potencial de equilibrio de un sistema sin circulación de corriente.....	21
Ecuación 10. Potencial de equilibrio de un sistema sin circulación de corriente expresado como suma de potenciales de sus interfases.....	21
Ecuación 11. Diferencia de potencial nulo en puente salino.....	22
Ecuación 12. Ecuación simplificada para el potencial de equilibrio en un sistema sin circulación de corriente expresado como suma de potenciales entre interfases.....	22
Ecuación 13. Ecuación simplificada para el potencial de equilibrio en un sistema sin circulación de corriente desarrollando la interfase metálica.....	22
Ecuación 14. Ecuación del potencial en equilibrio respecto a electrodos de referencia.....	22
Ecuación 15. Ecuación del potencial de equilibrio en un sistema sin circulación de corriente expresado como potenciales de Nernst de las reacciones en los electrodos.....	22
Ecuación 16. Voltaje de un sistema con circulación de corriente expresado como suma de potenciales de sus interfases.....	23
Ecuación 17. Caída de potencial en una interfase con circulación de corriente.....	23
Ecuación 18. Voltaje del sistema con circulación de corriente expresado a partir de los potenciales en equilibrio.....	23
Ecuación 19. Voltaje del Sistema con circulación de corriente expresado a partir de los potenciales de equilibrio y los potenciales de referencia.....	23
Ecuación 20. Potencial de un sistema con circulación de corriente.....	23
Ecuación 21. Voltaje la celda galvánica expresado como diferencia entre potenciales de interfase y potencial de referencia.....	24
Ecuación 22. Voltaje de la celda galvánica expresado como diferencia entre potenciales de interfase tomando sobrepotenciales y potencial de referencia.....	24
Ecuación 23. Voltaje de la celda galvánica expresado como diferencia entre potenciales de interfase tomando sobrepotenciales por electrodo y potencial de referencia.....	24
Ecuación 24. Expresión del voltaje para una celda galvánica.....	24
Ecuación 25. Voltaje la celda electrolítica expresado como diferencia entre potenciales de interfase y potencial de referencia.....	24
Ecuación 26. Voltaje de la celda electrolítica expresado como diferencia entre potenciales de interfase tomando sobrepotenciales y potencial de referencia.....	24
Ecuación 27. Voltaje de la celda electrolítica expresado como diferencia entre potenciales de interfase tomando sobrepotenciales por electrodo y potencial de referencia.....	24
Ecuación 28. Expresión del voltaje para una celda electrolítica.....	24
Ecuación 29. Sobrepotencial total como suma del sobrepotencial generado por los distintos mecanismos posibles de generación de sobrepotencial.....	25
Ecuación 30. Equivalencia entre densidades de corriente por electrodo [17].....	25
Ecuación 31. Definición de densidad de corriente de intercambio.....	25
Ecuación 32. Constante específica de la reacción.....	26
Ecuación 33. Ecuación de la densidad de corriente de intercambio.....	26
Ecuación 34. Densidad de corriente fuera del equilibrio.....	26

Ecuación 35. Densidad de corriente fuera del equilibrio desarrollada.....	26
Ecuación 36. Densidad de corriente en función del sobrepotencial y el potencial de equilibrio.....	26
Ecuación 37. Ecuación de Butler - Volmer.....	27
Ecuación 38. Ecuación de Butler-Volmer para bajos sobrepotenciales.....	28
Ecuación 39. Resistencia a la transferencia de carga en caso de sobrepotenciales bajos.....	28
Ecuación 40. Ecuación de Tafel para el ánodo en caso de sobrepotencial alto.....	28
Ecuación 41. Ecuación de Tafel para el cátodo en caso de sobrepotencial alto.....	28
Ecuación 42. Pendiente de la ecuación de Tafel para el ánodo.....	28
Ecuación 43. Corte con eje vertical de la ecuación de Tafel para el ánodo.....	28
Ecuación 44. Pendiente de la ecuación de Tafel para el cátodo.....	28
Ecuación 45. Corte con el eje vertical de la ecuación de Tafel para el ánodo.....	28
Ecuación 46. Potencial de equilibrio para la reacción $A^{+z}(ac) + ne^{-} \leftrightarrow D^{+(z-n)}(ac)$	29
Ecuación 47. Potencial fuera de equilibrio para la reacción $A^{+z}(ac) + ne^{-} \leftrightarrow D^{+(z-n)}(ac)$	29
Ecuación 48. Sobrepotencial de transferencia de masa [17].....	29
Ecuación 49. Primera ley de Fick para difusión unidimensional.....	29
Ecuación 50. Densidad de corriente para transferencia de iones.....	30
Ecuación 51. Densidad de corriente en sistema controlado por difusión [17].....	30
Ecuación 52. Relación de la densidad de corriente y la densidad de corriente límite en función de la actividad de la especie A.....	31
Ecuación 53. Relación de la densidad de corriente y la densidad de corriente límite en función de la actividad de la especie D.....	31
Ecuación 54. Sobrepotencial de transferencia de masa por difusión [17].....	31
Ecuación 55. Expresión de la densidad de corriente de reducción para la reacción $A^{+z}(ac) + ne^{-} \leftrightarrow D^{+(z-n)}(ac)$	31
Ecuación 56. Expresión de la densidad de corriente de oxidación para la reacción $A^{+z}(ac) + ne^{-} \leftrightarrow D^{+(z-n)}(ac)$	31
Ecuación 57. Expresión de la densidad de corriente estándar para la reacción $A^{+z}(ac) + ne^{-} \leftrightarrow D^{+(z-n)}(ac)$	31
Ecuación 58. Expresión de la densidad de corriente para la reacción $A^{+z}(ac) + ne^{-} \leftrightarrow D^{+(z-n)}(ac)$	31
Ecuación 59. Ecuación general de la electródica [17].....	32
Ecuación 60. Definición de estado de salud (SOH) [32].....	42
Ecuación 61. Tiempo de descarga a corriente constante.....	43
Ecuación 62. Definición de C rate.....	44
Ecuación 63. Relación entre el C rate y el tiempo de descarga [34].....	44
Ecuación 64. Voltaje diferencial por electrodo [9].....	70

Índice de acrónimos

Acrónimo	Significado en inglés	Significado en español
<i>AC</i>	Alternating current	Corriente alterna
<i>AI</i>	Artificial intelligence	Inteligencia artificial
<i>ANN</i>	Artificial neural network	Red neuronal artificial
<i>BMS</i>	Battery management system	Sistema de administración de la batería
<i>CC</i>	Constant current	Corriente constante
<i>CCCV</i>	Constant current, constant voltage	Corriente constante, voltaje constante
<i>CEI</i>	Cathode electrolyte interfase	Interfase cátodo-electrolito
<i>CL</i>	Conductivity loss	Pérdida de conductividad
<i>DC</i>	Direct current	Corriente directa
<i>DOD</i>	Depth of discharge	Profundidad de descarga
<i>DV</i>	Differential voltage	Voltaje diferencial
<i>ECM</i>	Equivalent circuit model	Modelo de circuito equivalente
<i>EDX</i>	Energy dispersive X-ray spectroscopy	Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía
<i>EIS</i>	Electrochemical impedance spectroscopy	Impedancia de espectro electroquímico
<i>EM</i>	Electrochemical model	Modelo electroquímico
<i>EOL</i>	End of life	Fin de vida
<i>EV</i>	Electric vehicle	Vehículo eléctrico
<i>HPPC</i>	Hybrid pulse power characterization	Caracterización por pulsos de potencia híbridos
<i>IC</i>	Incremental capacity	Capacidad incremental
<i>ICA</i>	Incremental capacity analysis	Análisis de capacidad incremental
<i>ICE</i>	Internal combustion engine	Motor a combustión interna
<i>ICP</i>	Inductively coupled plasma	Plasma acoplado inductivamente
<i>ICP-AES</i>	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy	Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo
<i>ICP-OES</i>	Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy	Espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo
<i>IR</i>	Internal resistance	Resistencia interna
<i>KF</i>	Kalman filter	Filtro Kalman
<i>LAM</i>	Loss of active material	Pérdida de material activo
<i>LFP</i>	Lithium Iron Phosphate	Fosfato de hierro-litio
<i>LIB</i>	Lithium-ion battery	Batería de litio-ion
<i>LLI</i>	Loss of lithium inventory	Pérdida de inventario de litio
<i>LP</i>	Linear programming	Programación lineal
<i>LRLO</i>	Li-rich layered oxides	Óxidos en capas enriquecidas en litio
<i>LSTM</i>	Long short-term memory	Memoria larga a corto plazo
<i>LTO</i>	Lithium titanium oxide	Titanato de litio
<i>MAPE</i>	Mean absolute percentage error	Porcentaje de error medio
<i>NCA</i>	Nickel cobalt aluminum	Níquel cobalto aluminio
<i>NE</i>	Negative electrode	Electrodo negativo

<i>NiMH</i>	Nickel-metal hydride	Níquel-metal hidruro
<i>NMC</i>	Nickel manganese cobalt	Níquel manganeso cobalto
<i>PE</i>	Positive electrode	Electrodo positivo
<i>QP</i>	Quadratic programming	Programación cuadrática
<i>RMSE</i>	Root-mean-square error	Error cuadrático medio
<i>RUL</i>	Remaining useful life	Vida útil remanente
<i>SEI</i>	Solid-electrolyte interface	Interfase sólido-electrolito
<i>SEM</i>	Scanning electron microscopy	Microscopía de escaneo de electrones
<i>SOC</i>	State of charge	Estado de carga
<i>SOH</i>	State of health	Estado de salud
<i>SVM</i>	Support vector machine	Máquina de vectores de soporte
<i>SVR</i>	Support vector regression	Regresión de vectores de soporte
<i>TEM</i>	Transmission electron microscopy	Microscopía de transmisión de electrones
<i>XPS</i>	X-ray photoelectron spectroscopy	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
<i>XRD</i>	X-ray diffraction	Difracción de rayos X

Objetivo general:

Estudiar estrategias de carga de baterías de Litio que promuevan su menor degradación a medida avanza su ciclado de forma de extender su vida útil.

Objetivos específicos:

Evaluar el efecto de la etapa de carga en el estado de salud de las baterías de litio de las siguientes condiciones:

- Protocolo de carga
- Intensidad de corriente
- Temperatura

1. Introducción

Las baterías se utilizan en aplicaciones que requieren energía eléctrica, pero brindando autonomía de la necesidad de acceder a una red de corriente eléctrica, hasta ser necesario un reemplazo de batería o una carga si esta lo admite [1]. Existen diversos tipos de baterías en base a su composición, incluyendo las que están más establecidas en el mercado como plomo-ácido y litio-ion y otras en estado de desarrollo como las de estado sólido [2], [3].

Actualmente uno de los mayores contribuyentes a las emisiones de carbono que repercuten en el cambio climático, es el sector transporte, hecho que ha desencadenado un intento de transformar la flota para que este sector produzca menor cantidad de emisiones. El aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera, entre otros compuestos que generan efecto invernadero, supone la necesidad de buscar medios de transporte neutros en emisiones. Además de lo anterior, la volatilidad del precio del petróleo hace deseable buscar formas de transporte que reduzcan la dependencia de dicho medio energético. Por dichas razones, con el objetivo de la descarbonización, está previsto que aumente el parque automotor de vehículos eléctricos (EV, *electric vehicle*), vehículos con celdas de combustible y vehículos de combustión interna, pero consumiendo combustible sintetizado a partir de carbono capturado e hidrógeno producido con bajas emisiones [4], [5].

Los vehículos eléctricos almacenan energía química en baterías y luego la convierten en energía eléctrica para el uso en el manejo del vehículo. Existen diversos materiales en los que almacenar la energía química de las baterías (Plomo-ácido, Níquel-Cadmio, Litio-ion, entre otros). A su vez, dentro de las baterías de ion litio existen distintas químicas determinadas por el material de sus electrodos (LCO, NMC, LFP, entre otros). Dado que las baterías de Litio tienen densidad energética y mayor durabilidad en ciclos, son las utilizadas en vehículos eléctricos modernos [2], [4], [6].

En línea con lo anterior, recientemente se está viendo un aumento de la proporción de vehículos eléctricos en la flota liviana de pasajeros y se espera que la tendencia siga en aumento, en corto y mediano plazo. La mayoría de estos automóviles funciona a baterías de litio [4]. Se considera, en el caso de las baterías de los vehículos eléctricos que su vida útil termina (EOL, *end of life*) cuando su capacidad máxima cae por debajo del 80% de la capacidad nominal (medida por el indicador SOH, *state of health*) o cuando su resistencia interna (IR, *internal resistance*) es el doble de su resistencia interna inicial [7], [8], [9]. Ambos fenómenos son consecuencia de la degradación de la batería, a medida que la batería es utilizada con sucesivos ciclos de carga y descarga se pierde capacidad máxima respecto a la capacidad máxima inicial. A este fenómeno se lo conoce como envejecimiento y se da por distintos mecanismos. A su vez, se conoce que diversos parámetros como la temperatura e intensidad de corriente de la carga y descarga inciden en el envejecimiento por lo que conocer estrategias para enlentecer o prevenir que ocurran esos procesos redundaría en un aumento de vida útil de la batería [8], [9].

El seguimiento de los mecanismos de degradación, la estimación del SOH y la predicción del posible envejecimiento futuro para conocer la vida útil disponible (RUL, *remaining useful life*) son en la actualidad las principales vertientes en la investigación vinculada a la vida útil de las baterías de litio [9]. En conjunto con el estudio de las propiedades mencionadas, la investigación actual también busca la optimización en la fase de producción con la mejora de los materiales de los electrodos, electrolito y componentes no reactivos [10].

Lograr obtener una mayor vida útil de la batería tiene distintos efectos positivos. En primer lugar, impacta en los costos, tanto para los usuarios como para los fabricantes, siendo la batería aproximadamente el 30% del costo total del EV [8]. Por otra parte, también previene la producción de desechos peligrosos que en algunos casos contienen metales pesados contaminantes como por ejemplo el cobalto [11]. En vínculo con lo anterior, prolongar la vida útil de estos materiales pospone la necesidad de reponerlos con minería, con los efectos socioeconómicos que conlleva dicha actividad en algunos países de África en la extracción de cobalto en conjunto con el conflicto geopolítico que supone para materiales escasos como el litio [12], [13], [14].

1.1. Introducción: ¿Qué es una batería?

Para comprender en profundidad cómo funciona y cómo se compone una batería de litio se hace imprescindible primero entender los principios que conforman una batería de forma genérica. Las baterías son un dispositivo que convierte energía química de materiales electroquímicamente activos en sus electrodos en energía eléctrica. Antes de proceder a explicar en detalle los principios físicos, químicos y los componentes de la batería es necesario diferenciarlo de otros dispositivos o procesos posibles. En primer lugar, los procesos fisicoquímicos que transcurren en una batería no involucran ciclos térmicos, por lo que la eficiencia del proceso global no se ve limitada por el ciclo de Carnot, por lo que se pueden lograr mayores eficiencias con baterías o celdas de combustible, aunque existen ineficiencias que impiden una eficiencia de 100% respecto a la energía utilizada en la carga. Por último, también existen sistemas electroquímicos que no proporcionan trabajo eléctrico útil como los de corrosión electroquímica. [2], [15].

Por otro lado, tanto las baterías como las celdas de combustible son celdas galvánicas pero la diferencia entre estas radica principalmente en que en las celdas de combustible la reposición del reactante químico es externa, por lo que una vez agotado es necesaria una reposición. Por su parte, en la batería los reactantes están contenidos en los recipientes que conforman al sistema, de manera que una vez agotados la forma de volver a operarla es mediante la carga si esta lo admite. En ese sentido, cabe aclarar que en las baterías ocurren reacciones de oxidación y reducción electroquímicas entre las especies participantes. Por lo que esto difiere de un sistema con reacciones de oxidación-reducción en el que no se produce corriente como puede ser una reacción de combustión. Habiendo expresado las diferencias, es de orden notar que existen sistemas que combinan principios de ambas formas de operación: las celdas de combustible reversibles que mediante un electrolizador revierten la reacción para poder utilizar de nuevo la celda y las llamadas baterías de flujo tienen maneras de reponer reactante externamente y las baterías metal-aire operan con un ánodo metálico y un cátodo que toma oxígeno del aire de igual manera a diversas celdas de combustible [2].

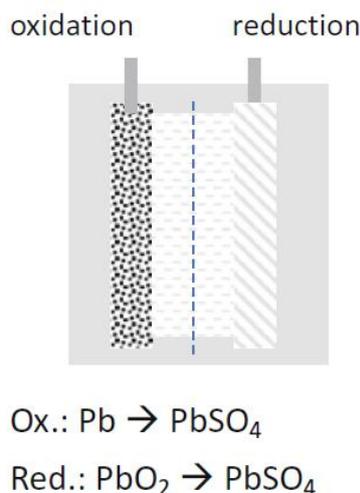


Figura 1. Reacciones de oxidación-reducción que ocurren en una batería de plomo-ácido [2].

Respecto a los componentes que conforman una batería, la batería se constituye por dos electrodos inmersos en un electrolito. De un lado está el ánodo en el que ocurre la oxidación y del otro el cátodo en el que ocurre la reducción en la descarga. Además, es usual en las baterías tener un separador físico (expresado con línea punteada en la figura 1) entre las zonas donde transcurre cada reacción. Dicho separador es inerte a las reacciones que ocurren en cada electrodo y a su vez, admite el transporte de iones y el intercambio de electrolito entre dichas zonas. A modo esquemático, los componentes más básicos de una batería incluyen: ánodo, cátodo, electrolito y separador [2], [9].

Continuando con los electrodos, ánodo y cátodo; en la descarga albergan la reacción de oxidación y reducción respectivamente y, de manera opuesta en la carga, ocurre la reacción de reducción en el ánodo y la de oxidación en el cátodo. Las reacciones que ocurren en cada electrodo generan el movimiento de electrones en el sistema. En el caso de la descarga, los electrones se producen en el ánodo, se conducen a la carga eléctrica y son luego consumidos en el cátodo mientras que, en la carga, los electrones se producen en el cátodo y son consumidos en el ánodo [2], [16].

La batería como tal es el resultado del acople de un cierto número de celdas individuales en serie o paralelo para llegar a parámetros objetivo como pueden ser: voltaje, corriente, energía, potencia, capacidad, entre otros [2].

1.1.1. ¿Qué es una batería? Principios termodinámicos

La celda galvánica será capaz de entregar corriente si su potencial es positivo y electrolítica si fuera negativo. Es decir que cuando la celda funciona como galvánica, el potencial del cátodo es mayor al del ánodo y de manera contraria en una celda electrolítica (ec. 1) [15].

El potencial de celda se puede calcular en condiciones estándar (concentración activa 1M para sustancias disueltas, presión efectiva o fugacidad de un gas de 1 atm y temperatura de 25°C) con la ecuación (ec. 1) obteniendo los potenciales estándar de reducción de tablas. Corregir esta ecuación a las condiciones de operación de la batería se realiza a través de la ecuación de Nernst (ec. 3) a partir de la ecuación del equilibrio de la reacción química. Dicha constante corresponde a (ec. 2) planteada para una reacción en la que a partir de un determinado conjunto de reactivos R_i con coeficiente estequiométrico r_i se produce el conjunto de productos P_j con coeficiente estequiométrico p_j . La constante luego se define como el cociente de dos productorias en la que el denominador corresponde a la productoria de productos de la reacción química y el numerador a la productoria de los reactivos. Cada factor de la productoria se define como la actividad molar o fugacidad, según corresponda, elevado al coeficiente estequiométrico de la especie para todas las que intervienen en la reacción química [15].

$$E^\circ_{celda} = E^\circ_{reducción}(cátodo) - E^\circ_{reducción}(ánodo) \quad \text{Ec. 1}$$

Ecuación 1. Potencial estándar de celda.

$$Q = \frac{\prod(P_j)^{p_j}}{\prod(R_i)^{r_i}} \quad \text{Ec. 2}$$

Ecuación 2. Ecuación de la constante de equilibrio de una reacción química.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{Ec. 3}$$

Ecuación 3. Ecuación de Nernst.

Siendo R la constante de gases ideales (8,314 J/mol K), la temperatura en Kelvin, n el número de electrones participantes en la reacción y F la constante de Faraday 96485 C/mol y Q la constante de equilibrio de la reacción. La ecuación de Nernst debe ser aplicada solamente cuando el sistema está en equilibrio, que equivale a decir que no hay flujo neto de electrones, situación a la que se denomina circuito abierto y su voltaje asociado OCV (por *open circuit voltage*) [15], [17].

Al producirse una reacción química en el sistema se puede utilizar el criterio de energía libre para reconocer cuál será el sentido de la reacción. Para relacionar la energía libre de Gibbs y el potencial de la celda se usan las ecuaciones (ec. 4 y ec. 5) para condiciones estándar y condiciones reales respectivamente [15], [17]:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad \text{Ec. 4}$$

Ecuación 4. Ecuación de Gibbs para la energía libre estándar.

$$\Delta G = -nFE \quad \text{Ec. 5}$$

Ecuación 5. Ecuación de Gibbs para la energía libre.

Siendo n la cantidad de electrones transferidos en la reacción, F la constante de Faraday y E el potencial de la celda en V en ambas ecuaciones.

Con esto, el potencial de la celda y la energía libre de Gibbs tienen signo opuesto. Un potencial positivo que se asocia a $\Delta G < 0$ y la celda entrega corriente. En el caso de un $\Delta G > 0$, la reacción espontánea es la inversa. Y si $\Delta G = 0$ el sistema está en equilibrio. Si la celda fuera electrolítica deberá ser tenido en cuenta el potencial entregado [2], [15], [18].

1.1.2. Celda galvánica y celda electrolítica

Una batería es un dispositivo capaz de almacenar energía química y luego permitir su uso en forma de energía eléctrica, constituyendo un tipo de celdas galvánicas. En una celda galvánica, el sistema se compone por dos conductores electrónicos o semiconductores que se encuentran inmersos en un electrolito. Dichos conductores se conectan a algún tipo de carga o resistencia eléctrica y también funcionan como electrodos. En este sistema la cantidad de energía a entregar depende de la cantidad de agente reactivo contenido en su interior que se encuentre disponible para reaccionar. Al haber un

electrodo actuando de fuente de electrones, este adquiere polaridad positiva y, por el contrario, en el otro electrodo la polaridad es negativa por recibir esos electrones generados [2], [15].

En una celda galvánica ocurre el acople o conexión eléctrica de dos sumideros con una semi reacción de oxidación o reducción asociada. Ante esto se pueden dar sistemas en los que un metal puede pasar de estado metálico a disolución o viceversa en pares del estilo Ag/Ag^+ , Cu/Cu^{2+} , por mencionar algunos, otros pueden provocar producción de gas como H_2/H^+ . El resultado del acople de estos sistemas depende de distintas variables como pueden ser: concentración, actividad en el solvente, acidez del medio, temperatura, presión, entre otras [2], [15].

Por otro lado, una celda electrolítica, tiene a los electrodos conectados a un tipo de fuente de potencia continua. Las reacciones que ocurren dependen del potencial aplicado, pero es posible que las especies que conforman un electrodo o el otro puedan llegar a transformarse en otras por medio de reducción u oxidación. Como la fuente de electrones es externa, el cátodo, a pesar de alojar una reacción de reducción queda cargado negativamente. De manera complementaria, en el ánodo ocurre una oxidación provocando una quita de electrones al entorno, por lo que tiene carga positiva. Con esto, el sistema tiene la capacidad de producir sustancias no presentes en el sistema original a través de sus electrodos, como en el caso de la producción de sodio y cloro a partir de soluciones acuosas de NaCl o la producción de hidrógeno y oxígeno a partir de agua [15].

1.1.3. ¿Qué es una batería? Principios cinéticos

La velocidad de reacción electroquímica se puede expresar como velocidad de producción o consumo de moles por unidad de tiempo, y si se trabaja con corriente específica, producción o consumo de moles por unidad de tiempo y unidad de área. Por ley de Faraday, esto se puede relacionar con la densidad de corriente en el electrodo (ec. 6). Al hallarse una corriente circulando en el sistema se puede entonces calcular la densidad de corriente con la ecuación (ec. 7) .

$$j = n \cdot F \cdot v \quad \text{Ec. 6}$$

Ecuación 6. Velocidad de reacción en un electrodo.

Siendo j la densidad de corriente, n los electrones transferidos en la reacción, F la constante de Faraday y v la velocidad de reacción.

$$j = \frac{I}{A} \quad \text{Ec. 7}$$

Ecuación 7. Densidad de corriente por un electrodo.

Donde I es la intensidad de corriente y A es el área del conductor considerado.

Por convención una corriente de oxidación es positiva y una corriente de reducción es negativa. En el equilibrio ambas densidades de corriente tienen igual valor absoluto por lo que la corriente neta es nula [15], [18].

En una batería las reacciones químicas ocurren en las interfases entre el electrodo y el electrolito. Se conoce como interfase a la región que queda definida por el contacto de más de una fase. Una fase es

una zona continua con propiedades homogéneas e isotropía. Por lo que una interfase es heterogénea y anisotrópica, es decir que sus propiedades varían al variar el punto sobre el que son evaluadas [17].

En los medios y las interfases que componen el sistema existen distintos tipos de resistencia a los procesos físicos y químicos involucrados mientras circula corriente. Estos resultan en un menor potencial de descarga o la necesidad de aportar mayor potencial en la carga de la batería. A la diferencia entre el potencial obtenido al circular una densidad de corriente j y el potencial del circuito abierto se la define como sobrepotencial η representado en la ec. 8 [15], [18].

$$\eta = E_j - E_{j=0} \quad \text{Ec. 8}$$

Ecuación 8. Definición de sobrepotencial.

Donde E_j representa el potencial cuando circula corriente y $E_{j=0}$ es el voltaje OCV evaluados a la misma temperatura.

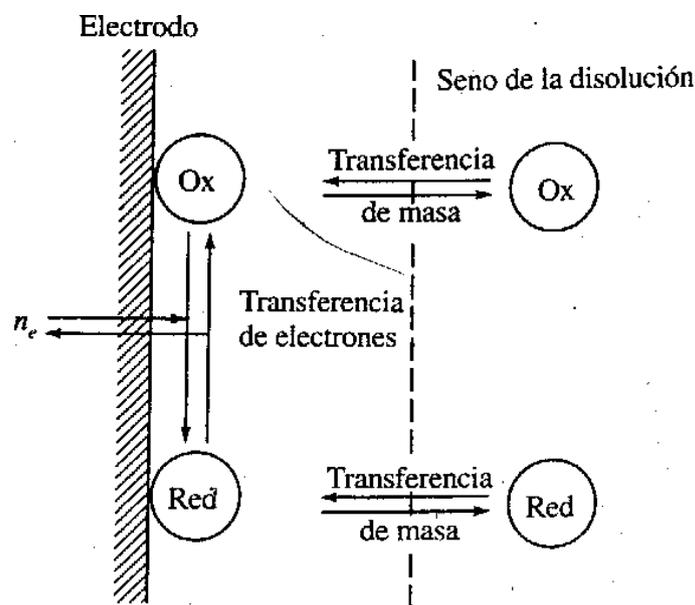


Figura 2. Representación entre la interfase entre un electrodo y el seno de una disolución [17].

Un mecanismo típico de reacción electroquímica con reactivos y productos en solución a través de una interfase electrificada puede llegar a contener cinco etapas cuyos fenómenos se representan en la figura 3 [15], [16], [17]:

- Movimiento de especies necesario para que los reactivos puedan llegar hasta la interfase para participar de la reacción electroquímica. Lo que puede involucrar migración de carga dada por los gradientes de potencial eléctrico además de transporte de iones a través del seno del electrolito y a través del material activo con difusión dada por gradientes de concentración.
- Adsorción de los reactivos dada por la afinidad entre las especies reactantes y la superficie del electrodo. Con la posibilidad de incluir fenómenos físicos o químicos que pueden actuar enlenteciendo los mecanismos de reacción, como pueden ser: formación o ruptura de red cristalina, formación de óxidos, formación de burbujas en el desprendimiento de un gas.
- Reacción con transferencia de electrones desde o hacia las especies adsorbidas. Con la posibilidad de ser necesarias reacciones químicas posteriores o previas a la reacción con transferencia de electrones.

- Desorción de los productos desde la superficie a la interfase, de manera análoga a la adsorción sobre la superficie.
- Movimiento de especies que involucre el transporte de productos hasta el seno de la disolución, de manera análoga al transporte de los reactivos.

La presencia de múltiples fenómenos físicos también se ve afectada por la morfología que pueden llegar a tener las microestructuras de los electrodos y su complejidad. La velocidad de reacción también se puede ver influenciada por la tortuosidad y la porosidad de los materiales [16].

Por último, cabe destacar el efecto que puede tener la degradación propia de la batería, que puede afectar sobre cualquiera de los mecanismos descritos y de esa forma enlentecer la reacción respecto a sus primeros ciclos de carga y descarga [9].

1.2. Propiedades derivadas de la cinética y la termodinámica de las baterías

1.2.1. Voltaje del sistema a circuito abierto

En primer lugar, asumimos un sistema en equilibrio, sin circulación neta de corriente de la forma mostrada en la figura 2, en la que con un electrodo del metal M_1 sumergido en una solución S_1 y un electrodo del metal M_3 recubierto por el metal M_2 que a su vez está sumergido en una solución S_2 y ambos compartimientos comparten un puente salino, cuya función es equilibrar la carga en ambos compartimientos y garantizar el flujo de corriente por migración de iones [15].

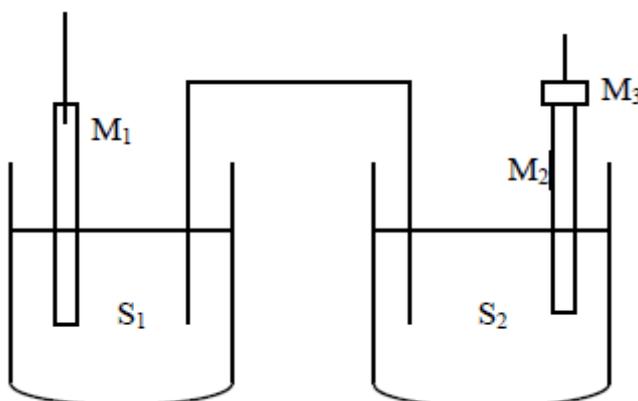


Figura 3. Celda sin circulación de corriente con puente salino [15].

Por lo indicado anteriormente, con la notación Δ_j^k representando la diferencia de potencial entre las fases j y k , se puede calcular el potencial del equilibrio del sistema cuando no hay circulación de corriente (ec. 9) y escribir como la suma de potenciales por interfase presente en el sistema (ec. 10).

$$E_{j=0} = E^{M_1} - E^{M_3} \quad \text{Ec. 9}$$

Ecuación 9. Potencial de equilibrio de un sistema sin circulación de corriente.

$$E_{j=0} = \Delta_{M_2}^{M_3} E_{eq} + \Delta_{S_2}^{M_2} E_{eq} + \Delta_{S_1}^{S_2} E_{eq} + \Delta_{M_1}^{S_1} E_{eq} \quad \text{Ec. 10}$$

Ecuación 10. Potencial de equilibrio de un sistema sin circulación de corriente expresado como suma de potenciales de sus interfaces.

Siendo cada término de la interfase:

- $\Delta_{M_2}^{M_3} E_{eq}$ la diferencia de potencial en el equilibrio entre el metal M_3 y el metal M_2 .
- $\Delta_{S_2}^{M_2} E_{eq}$ la diferencia de potencial en el equilibrio entre el metal M_2 y la solución S_2 .
- $\Delta_{S_1}^{S_2} E_{eq}$ la diferencia de potencial en el equilibrio entre la solución S_2 y la solución S_1 .
- $\Delta_{M_1}^{S_1} E_{eq}$ la diferencia de potencial en el equilibrio entre la solución S_1 y el metal M_1 .

Además, por la presencia del puente salino, se puede asumir que no hay diferencia de potenciales (ec. 11) y luego sustituir en (ec. 10) para dar una expresión simplificada (ec. 12).

$$\Delta_{S_1}^{S_2} E_{eq} \rightarrow 0 \quad \text{Ec. 11}$$

Ecuación 11. Diferencia de potencial nulo en puente salino.

$$E_{j=0} = \Delta_{M_2}^{M_3} E_{eq} + \Delta_{S_2}^{M_2} E_{eq} + \Delta_{M_1}^{S_1} E_{eq} \quad \text{Ec. 12}$$

Ecuación 12. Ecuación simplificada para el potencial de equilibrio en un sistema sin circulación de corriente expresado como suma de potenciales entre interfases.

La interfase $\Delta_{M_2}^{M_3}$ es metálica, por lo que la diferencia de potencial se podría reescribir como la diferencia de potencial entre un metal y el otro, de manera independiente al pasaje de corriente $\Delta_{M_2}^{M_3} = E^{M_3} - E^{M_2}$. Con esto, la ecuación se puede reordenar en dos términos para separar potenciales por electrodo (ec. 13).

$$E_{j=0} = (\Delta_{S_2}^{M_2} E_{eq} - E^{M_2}) - (\Delta_{M_1}^{S_1} E_{eq} - E^{M_3}) \quad \text{Ec. 13}$$

Ecuación 13. Ecuación simplificada para el potencial de equilibrio en un sistema sin circulación de corriente desarrollando la interfase metálica.

Sumando y restando, respectivamente, la diferencia de potencial entre una solución de referencia y un metal de referencia además del potencial de un metal de referencia de forma $-\Delta_{S_{ref}}^{M_{ref}} E + E^{M_{ref}}$ (ec. 14). Luego, simplificando, se obtiene el potencial del electrodo con relación a un mismo electrodo de referencia (ec. 15) [15].

$$E_{j=0} = (\Delta_{S_2}^{M_2} E_{eq} - \Delta_{S_{ref}}^{M_{ref}} E + \Delta_{M_2}^{M_{ref}} E) - (\Delta_{M_1}^{S_1} E_{eq} - \Delta_{S_{ref}}^{M_{ref}} E + \Delta_{M_3}^{M_{ref}} E) \quad \text{Ec. 14}$$

Ecuación 14. Ecuación del potencial en equilibrio respecto a electrodos de referencia.

$$E_{j=0} = (E_{M_2/S_2-ref})_{j=0} - (E_{M_1/S_1-ref})_{j=0} \quad \text{Ec. 15}$$

Ecuación 15. Ecuación del potencial de equilibrio en un sistema sin circulación de corriente expresado como potenciales de Nernst de las reacciones en los electrodos.

De esta manera el potencial de equilibrio queda expresado como la diferencia de potenciales de cada electrodo en equilibrio respecto a un electrodo de referencia [15].

1.2.2. Voltaje del sistema con circulación de corriente

Si el sistema está fuera del equilibrio, entonces la reacción se producirá en algún sentido dado por el valor de la energía libre, en el sentido de reactivos a productos si es menor a cero o la reacción inversa si el valor de la energía libre es mayor. Con la reacción electroquímica existe una producción y consumo de electrones, que genera una corriente interna.

De forma análoga a la deducción anterior se puede partir de (ec. 16):

$$E^{M_1} - E^{M_3} = \Delta_{M_2}^{M_3} E_{eq} + \Delta_{S_2}^{M_2} E_{eq} + \Delta_{S_1}^{S_2} E_{eq} + \Delta_{M_1}^{S_1} E_{eq} \quad \text{Ec. 16}$$

Ecuación 16. Voltaje de un sistema con circulación de corriente expresado como suma de potenciales de sus interfases.

El total de la diferencia de potencial incluye la que se puede encontrar entre cada una de las interfases. En el caso de la diferencia de potencial entre una solución y otra, la diferencia de potencial incluye el potencial de unión salina y la caída óhmica. Al haber circulación de corriente existe una caída óhmica de la forma RI (ec. 17) y despreciando la diferencia de potencial del puente salino la expresión queda de la forma (ec. 18) a la que luego se sustituye la diferencia de potencial entre los metales M_2 y M_3 .

$$\Delta_{S_1}^{S_2} E_{eq} = RI \quad \text{Ec. 17}$$

Ecuación 17. Caída de potencial en una interfase con circulación de corriente.

$$E^{M_1} - E^{M_3} = \Delta_{M_2}^{M_3} E_{eq} + \Delta_{S_2}^{M_2} E_{eq} + \Delta_{M_1}^{S_1} E_{eq} - RI = (\Delta_{S_2}^{M_2} E_{eq} - E^{M_2}) - (\Delta_{M_1}^{S_1} E_{eq} - E^{M_3}) - RI \quad \text{Ec. 18}$$

Ecuación 18. Voltaje del sistema con circulación de corriente expresado a partir de los potenciales en equilibrio.

Con las mismas consideraciones que en la deducción anterior en 1.2.1, se obtiene en primera instancia (ec. 19), para llegar a la expresión (ec. 20) que permite conocer el potencial de celda para la circulación de corriente.

$$E^{M_1} - E^{M_3} = \left(\Delta_{S_2}^{M_2} E_{eq} - \Delta_{S_{ref}}^{M_{ref}} E + \Delta_{M_2}^{M_{ref}} E \right) + \left(\Delta_{M_1}^{S_1} E_{eq} - \Delta_{S_{ref}}^{M_{ref}} E + \Delta_{M_3}^{M_{ref}} E \right) - RI \quad \text{Ec. 19}$$

Ecuación 19. Voltaje del Sistema con circulación de corriente expresado a partir de los potenciales de equilibrio y los potenciales de referencia.

$$E^{M_1} - E^{M_3} = E_{M_2/S_2-ref} - E_{M_1/S_1-ref} - RI \quad \text{Ec. 20}$$

Ecuación 20. Potencial de un sistema con circulación de corriente.

Los potenciales de los electrodos no se pueden calcular directamente dado que al haber circulación de corriente cada potencial está afectado por su sobrepotencial, que provoca un potencial menor o igual al de equilibrio en ambos electrodos. Se puede utilizar la definición de sobrepotencial (ec. 8) para que la ecuación no dependa los términos de potencial de cada electrodo. De esta manera se consigue una expresión que incluye el término del sobrepotencial de cada electrodo, los potenciales de circuito abierto que se pueden obtener mediante la ecuación de Nernst y la caída óhmica. Es preciso recordar que para celda galvánica el cátodo tiene mayor potencial que el ánodo y lo contrario en la celda electrolítica. A partir de la definición de sobrepotencial y sabiendo que la circulación de corriente puede producir procesos irreversibles, se puede deducir que para cualquier sistema $\eta_{\text{cátodo}} < 0$ y $\eta_{\text{ánodo}} > 0$ [15].

Teniendo en cuenta lo mencionado previamente, se puede conseguir una expresión de la diferencia de potencial para la celda galvánica con la notación $E_{\text{cátodo}}$ y $E_{\text{ánodo}}$ para el potencial de reducción de los electrodos según el de referencia (ec. 21 a ec. 24):

$$V = E^{M_1} - E^{M_3} = E_{M_2/S_2-ref} - E_{M_1/S_1-ref} - RI > 0 \quad \text{Ec. 21}$$

Ecuación 21. Voltaje la celda galvánica expresado como diferencia entre potenciales de interfase y potencial de referencia.

$$V = (E_{M_2/S_2-ref})_{I=0} - (E_{M_1/S_1-ref})_{I=0} + \eta_{M_2/S_2} + \eta_{M_1/S_1} - RI \quad \text{Ec. 22}$$

Ecuación 22. Voltaje de la celda galvánica expresado como diferencia entre potenciales de interfase tomando sobrepotenciales y potencial de referencia.

$$V = (E_{\text{cátodo}})_{I=0} - (E_{\text{ánodo}})_{I=0} + \eta_{\text{cát}} - \eta_{\text{án}} - RI \quad \text{Ec. 23}$$

Ecuación 23. Voltaje de la celda galvánica expresado como diferencia entre potenciales de interfase tomando sobrepotenciales por electrodo y potencial de referencia.

$$V = (E_{\text{cátodo}})_{I=0} - (E_{\text{ánodo}})_{I=0} - |\eta_{\text{cát}}| - \eta_{\text{án}} - RI \quad \text{Ec. 24}$$

Ecuación 24. Expresión del voltaje para una celda galvánica.

Análogamente, se puede deducir una expresión para la celda electrolítica (ec. 25 a ec. 28)

$$V = E^{M_3} - E^{M_1} = E_{M_1/S_1-ref} - E_{M_2/S_2-ref} + RI > 0 \quad \text{Ec. 25}$$

Ecuación 25. Voltaje la celda electrolítica expresado como diferencia entre potenciales de interfase y potencial de referencia.

$$V = (E_{M_1/S_1-ref})_{I=0} - (E_{M_2/S_2-ref})_{I=0} + \eta_{M_2/S_2} + \eta_{M_1/S_1} + RI \quad \text{Ec. 26}$$

Ecuación 26. Voltaje de la celda electrolítica expresado como diferencia entre potenciales de interfase tomando sobrepotenciales y potencial de referencia.

$$V = (E_{\text{ánodo}})_{I=0} - (E_{\text{cátodo}})_{I=0} + \eta_{\text{án}} + \eta_{\text{cát}} + RI \quad \text{Ec. 27}$$

Ecuación 27. Voltaje de la celda electrolítica expresado como diferencia entre potenciales de interfase tomando sobrepotenciales por electrodo y potencial de referencia.

$$V = (E_{\text{ánodo}})_{I=0} - (E_{\text{cátodo}})_{I=0} + \eta_{\text{án}} + |\eta_{\text{cát}}| + RI \quad \text{Ec. 28}$$

Ecuación 28. Expresión del voltaje para una celda electrolítica.

Con estas expresiones resta por conocer el sobrepotencial de cada electrodo para poder realizar el cálculo completo.

A través de lo expuesto en (1.1.3), el sobrepotencial reúne el aporte de los cuatro mecanismos distintos de resistencia (ec. 29):

$$\eta = \eta_{TC} + \eta_{TM} + \eta_{RQ} + \eta_{Sup} \quad \text{Ec. 29}$$

Ecuación 29. Sobrepotencial total como suma del sobrepotencial generado por los distintos mecanismos posibles de generación de sobrepotencial.

Donde cada término representa:

- η_{TC} es el sobrepotencial de transferencia de carga.
- η_{TM} es el sobrepotencial de transferencia de masa.
- η_{RQ} es el sobrepotencial asociado a la reacción química.
- η_{Sup} es el sobrepotencial asociado a los fenómenos que ocurren en las superficies.

La velocidad del proceso global entonces está determinada por su etapa más lenta, denominada etapa determinante o etapa de control. Pueden existir casos por los que haya más de una etapa lenta con velocidad de magnitud similar a lo que se llama control mixto. El sobrepotencial queda definido por la o las etapas de control y las etapas no determinantes al ocurrir a mayor velocidad no suponen un sobrepotencial apreciable [15].

1.2.3. Densidad de corriente de intercambio

En ausencia de una fuente exterior de electrones la interfase llega a una situación de equilibrio en donde las reacciones electroquímicas ocurren a igual velocidad, por lo que la j neta es nula (30) [15].

$$j_{ox} + j_{red} = 0 \quad \text{Ec. 30}$$

Ecuación 30. Equivalencia entre densidades de corriente por electrodo [17].

En estas condiciones el campo eléctrico no varía y el potencial es el de equilibrio. Por lo que, aplicando ecuaciones de velocidad de reacción en presencia de campo eléctrico y de definición de constante cinética específica de la reacción para el caso de una reacción $A + e \rightarrow D$ se obtiene la densidad de corriente de intercambio j_0 . Esta es característica del sistema de reacción y el material electrodico, por lo que se puede encontrar tabulada (ec. 31, ec. 32 y ec. 33) [15], [17].

$$j_0 \equiv j_{ox} = -j_{red} \quad \text{Ec. 31}$$

Ecuación 31. Definición de densidad de corriente de intercambio.

$$k_q = \frac{kT}{h} e^{\frac{-\Delta G_q^\ddagger}{RT}} \quad \text{Ec. 32}$$

Ecuación 32. Constante específica de la reacción.

Siendo k la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, T la temperatura absoluta, ΔG_q^\ddagger la energía libre estándar de activación y R la constante de los gases ideales [15], [17].

$$j_0 = nFk_q a_D e^{\frac{(1-\beta)nFE_{j=0}}{RT}} = nFk_q a_A e^{\frac{-\beta nFE_{j=0}}{RT}} \quad \text{Ec. 33}$$

Ecuación 33. Ecuación de la densidad de corriente de intercambio.

Siendo n los electrones transferidos en la reacción, F la constante de Faraday, k_q la constante específica de la reacción, a_x la actividad de la especie x en el medio y β el factor de simetría que representa la fracción del cambio en energía de activación respecto al cambio en energía eléctrica que sufre la especie en la reacción [15], [17].

1.2.4. Ecuación de Butler-Volmer

El pasaje de corriente provoca que el sistema esté fuera del equilibrio, por lo que la velocidad de reducción y la de oxidación serán diferentes (ec. 34). Donde, por convención, j positiva es oxidación neta y j negativa reducción neta.

$$j = j_{ox} - |j_{red}| \quad \text{Ec. 34}$$

Ecuación 34. Densidad de corriente fuera del equilibrio.

Aplicando luego ecuaciones de j en condición de campo eléctrico no nulo se obtiene (35).

$$j = nFk_{q,an} a_D e^{\frac{(1-\beta)nFE}{RT}} - nFk_{q,cat} a_A e^{\frac{-\beta nFE}{RT}} \quad \text{Ec. 35}$$

Ecuación 35. Densidad de corriente fuera del equilibrio desarrollada

Aplicando la definición de sobrepotencial y separando factores se obtiene (36).

$$j = nFk_{q,an} a_D e^{\frac{(1-\beta)nFE_{j=0}}{RT}} e^{\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}} - nFk_{q,cat} a_A e^{\frac{-\beta nFE_{j=0}}{RT}} e^{\frac{-\beta nF\eta}{RT}} \quad \text{Ec. 36}$$

Ecuación 36. Densidad de corriente en función del sobrepotencial y el potencial de equilibrio.

Por último, aplicando la definición de corriente de intercambio se llega a la ecuación de Butler-Volmer, también conocida como ecuación fundamental de la electródica (37) [15], [17].

$$j = j_0 \left(e^{\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\beta nF\eta}{RT}} \right) \quad \text{Ec. 37}$$

Ecuación 37. Ecuación de Butler - Volmer.

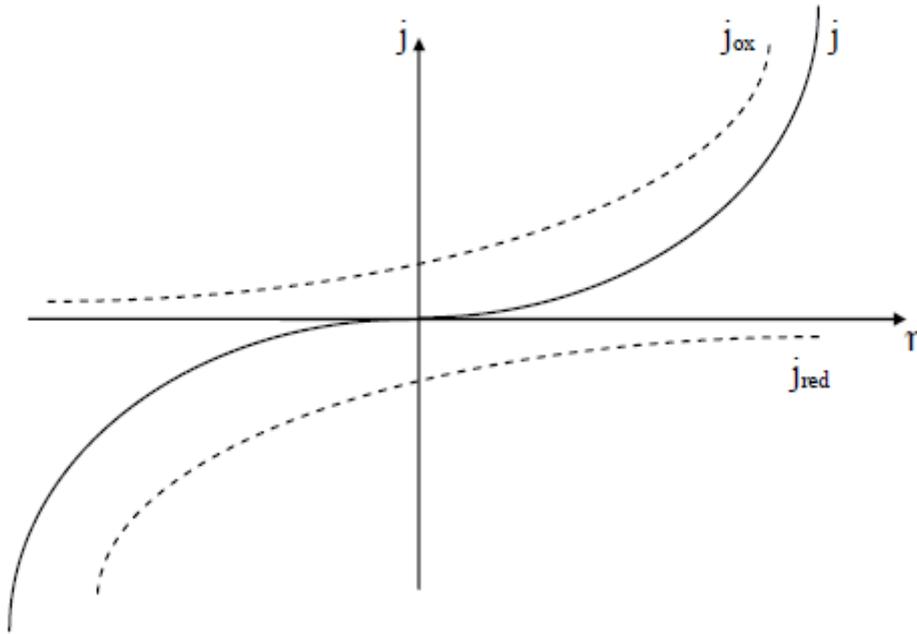


Figura 4. Representación gráfica de la ecuación de Butler-Volmer de la densidad de corriente en función del sobrepotencial [15].

La expresión de la ecuación 37 tiene la representación gráfica mostrada en la figura 4 con los términos de la j de cada electrodo en línea punteada. En ella se expone la relación entre densidad de corriente y sobrepotencial y se puede observar que a valores distintos del equilibrio $j=0$, predomina alguna de las reacciones de oxidación o reducción, provocando que el electrodo se pueda comportar como ánodo o cátodo dado que predomina uno de los dos términos. Los términos hacen referencia a corrientes de oxidación y reducción, por lo que el sobrepotencial es el mismo en ambos [15].

1.2.5. Casos especiales de la ecuación de Butler – Volmer

En particular, cuando no hay corriente neta circulando $j=0$, es posible ver que el sobrepotencial η es nulo dado que el resto de los coeficientes son distintos de cero y sustituyendo en la ecuación general se puede obtener la ecuación de Nernst.

Luego, para sobrepotenciales bajos, $|\eta| < 10$ mV, con intercambio de $1 e^-$ en la reacción, se puede realizar una aproximación lineal de la forma $\lim_{x \rightarrow 0} e^x = 1 + x$ (38).

$$j \cong j_0 \left(1 + \frac{(1-\beta)nF\eta}{RT} - \left(1 - \frac{\beta nF}{RT} \right) \eta \right) = \frac{j_0 nF \eta}{RT} \quad \text{Ec. 38}$$

Ecuación 38. Ecuación de Butler-Volmer para bajos sobrepotenciales.

En este caso se puede expresar el factor de resistencia de transferencia de carga como el factor que multiplica j_0 .

$$R_{CT} = \frac{RT}{j_0 nF} \quad \text{Ec. 39}$$

Ecuación 39. Resistencia a la transferencia de carga en caso de sobrepotenciales bajos.

Por último, para sobrepotenciales altos, $|\eta| > 120$ mV, uno de los términos se hace despreciable frente al otro. Tomando logaritmo base 10 en la ecuación y reagrupando se deduce la ecuación de Tafel (ec. 40 y ec. 41) mostrada para la oxidación y reducción respectivamente [15]. La ecuación de Tafel entonces describe la relación entre la velocidad de una reacción electroquímica, expresada como densidad de corriente, y el sobrepotencial que experimenta el electrodo. En su forma logarítmica se obtiene una recta que depende de constantes del sistema y de la corriente de intercambio j_0 . La pendiente de la recta muestra detalles del mecanismo de reacción y sus etapas determinantes mientras que la corriente de intercambio muestra la capacidad del electrodo de llevar la reacción al equilibrio. Experimentalmente la linealidad se pierde a bajas corrientes porque las reacciones inversas no son despreciables y a muy altas corrientes se pierde la linealidad por efectos de transferencia de masa [15], [19], [20].

$$\eta = a_{an} + b_{an} \log j \quad \text{Ec. 40}$$

Ecuación 40. Ecuación de Tafel para el ánodo en caso de sobrepotencial alto.

$$\eta = a_{cat} - b_{cat} \log j \quad \text{Ec. 41}$$

Ecuación 41. Ecuación de Tafel para el cátodo en caso de sobrepotencial alto.

Con parámetros de la siguiente representación (ec. 42, a ec. 45) [15], [17]:

$$b_{an} = \frac{RT \ln 10}{(1-\beta)nF} \quad \text{Ec. 42}$$

Ecuación 42. Pendiente de la ecuación de Tafel para el ánodo.

$$a_{an} = \frac{RT \ln 10}{(1-\beta)nF} \log j_0 = -b \log j_0 \quad \text{Ec. 43}$$

Ecuación 43. Corte con eje vertical de la ecuación de Tafel para el ánodo.

$$b_{cat} = \frac{RT \ln 10}{\beta nF} \quad \text{Ec. 44}$$

Ecuación 44. Pendiente de la ecuación de Tafel para el cátodo.

$$a_{cat} = \frac{RT \ln 10}{\beta nF} \log j_0 = b \log j_0 \quad \text{Ec. 45}$$

Ecuación 45. Corte con el eje vertical de la ecuación de Tafel para el ánodo.

1.2.6. Sobrepotenciales y control mixto

Como fue mencionado en (1.1.3) y puede verse reflejado en la ecuación (ec. 29), los sobrepotenciales son las irreversibilidades producidas por cualquier tipo de mecanismo que pueda estar presente en la operación [17].

1.2.6.1. Sobrepotencial de transferencia de masa

Para una reacción $A^{+z}(ac) + ne^- \leftrightarrow D^{+(z-n)}(ac)$ se puede plantear la ecuación de equilibrio (ec. 46) y fuera del equilibrio (ec. 47) donde $x = 0$ representa la interfase y el superíndice 0 al seno de la disolución. Tomando en cuenta la definición de sobrepotencial (8), el sobrepotencial de transferencia de masa resulta de la diferencia de los potenciales (ec. 48) [17].

$$E_{j=0} = E^0_{j=0} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a^0_A}{a^0_D} \right) \quad \text{Ec. 46}$$

Ecuación 46. Potencial de equilibrio para la reacción $A^{+z}(ac) + ne^- \leftrightarrow D^{+(z-n)}(ac)$.

$$E_j = E^0_{j=0} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a^0_{A,x=0}}{a^0_{D,x=0}} \right) \quad \text{Ec. 47}$$

Ecuación 47. Potencial fuera de equilibrio para la reacción $A^{+z}(ac) + ne^- \leftrightarrow D^{+(z-n)}(ac)$.

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a^0_D a_{A,x=0}}{a^0_A a_{D,x=0}} \right) = \frac{RT}{nF} \left(\ln \left(\frac{a^0_A}{a^0_D} \right) - \ln \left(\frac{a^0_{A,x=0}}{a^0_{D,x=0}} \right) \right) \quad \text{Ec. 48}$$

Ecuación 48. Sobrepotencial de transferencia de masa [17].

Luego el sobrepotencial de transferencia de masa puede incluir mecanismos de difusión pura, de difusión en conjunto con migración, sobrepotencial por transferencia de masa difusional-convectiva que a su vez pueden agregarse a otros mecanismos de producción de sobrepotenciales. A continuación, se muestra la deducción de las expresiones de la densidad de corriente transferencia de masa en el caso de difusión pura [17].

1.2.6.2. Sobrepotencial de difusión

Para la difusión pura, el flujo de materia (J_i) se puede calcular mediante la ley de Fick, la que para estado estacionario y difusión en dirección unidimensional se muestra en (ec. 49). Donde D_i es la difusividad o coeficiente de difusión para la especie i [17].

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad \text{Ec. 49}$$

Ecuación 49. Primera ley de Fick para difusión unidimensional.

La densidad de corriente resulta proporcional al flujo y los electrones transferidos (Z_i) en el caso de transferencia de iones (ec. 50) [17].

$$|j_i| = Z_i F J_{i,dif} \quad \text{Ec. 50}$$

Ecuación 50. Densidad de corriente para transferencia de iones.

Sustituyendo el flujo de difusión con la ley de Fick se obtiene el flujo de difusión sobre la superficie del electrodo (ec. 51) [17].

$$|j_i| = Z_i F D_i \left(\frac{dc_i}{dx} \right)_{x=0} \quad \text{Ec. 51}$$

Ecuación 51. Densidad de corriente en sistema controlado por difusión [17].

1.2.6.3. Densidad de corriente límite

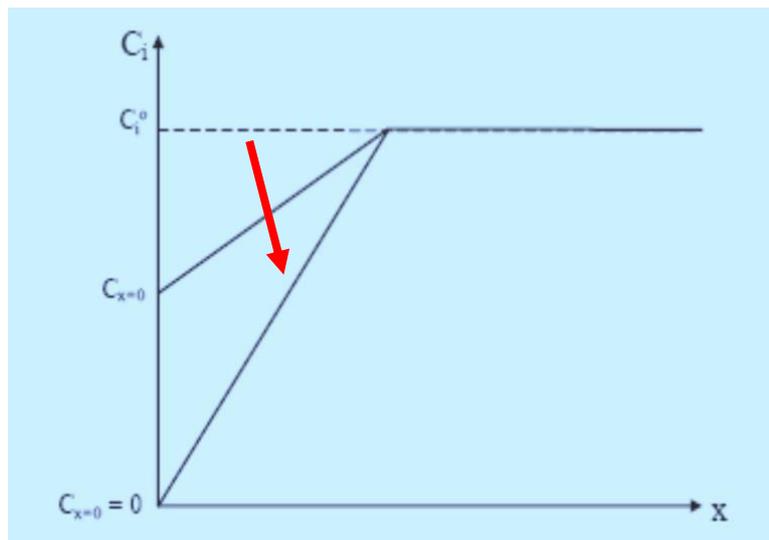


Figura 5. Concentración de reactivo en la proximidad de la interfase electrodo [17].

Como se puede ver en la figura 5, existe un perfil de concentración con un correspondiente gradiente de concentraciones en la proximidad de la interfase entre el electrodo y la solución dado por el consumo de reactivo en la interfase. La flecha roja indica como varía el perfil de concentraciones mientras avanza la reacción, en la que se observa que a partir de cierto avance de reacción la concentración de reactivo sobre la interfase es nula. Este efecto se manifiesta por la resistencia a la transferencia de masa en el medio, el flujo de materia llega a un valor límite, lo que finaliza restringiendo la densidad de corriente. De esta forma, existe una densidad de corriente límite en el medio de reacción [17].

Siguiendo con el ejemplo de la reacción $A^{+z}(ac) + ne^- \leftrightarrow D^{+(z-n)}(ac)$ la expresión del sobrepotencial se puede determinar con respecto a las actividades de las especies en el medio (48). Al estudiar la dependencia de j en función de η se observan dos corrientes límite $j_{L,A}$ y $j_{L,D}$, las que se relacionan con las actividades de las especies (ec. 52 y ec. 53). Por lo que el sobrepotencial de transferencia de masa

por difusión se puede calcular en base a las densidades de corrientes límite y la densidad de corriente operativa (ec. 54) [17].

$$\frac{a_{A,x=0}}{a^0_A} = 1 - \frac{|j|}{|j_{Lim.A}|} \quad \text{Ec. 52}$$

Ecuación 52. Relación de la densidad de corriente y la densidad de corriente límite en función de la actividad de la especie A.

$$\frac{a_{D,x=0}}{a^0_D} = 1 - \frac{|j|}{|j_{Lim.D}|} \quad \text{Ec. 53}$$

Ecuación 53. Relación de la densidad de corriente y la densidad de corriente límite en función de la actividad de la especie D.

$$\eta_{TM} = \frac{RT}{nF} \left(\ln \left(\frac{a^0_A}{a^0_D} \right) - \ln \left(\frac{a^0_{A,x=0}}{a^0_{D,x=0}} \right) \right) \quad \text{Ec. 54}$$

Ecuación 54. Sobrepotencial de transferencia de masa por difusión [17].

1.2.6.4. Control mixto: Transferencia de carga y masa

El control mixto por transferencia de carga y transferencia de masa se da en una situación en la que la velocidad de la etapa de transferencia de carga no tiene diferencia significativa de órdenes de magnitud con la de transferencia de masa. En el caso de la reacción $A^{+z}(ac) + ne^- \leftrightarrow D^{+(z-n)}(ac)$ pueden escribirse las expresiones de las densidades de corriente de reducción (ec. 55) y oxidación (ec. 56) [17].

$$\xrightarrow{j_{red}} = nF k_{q,red} a_{A,x=0} e^{\frac{-\beta nFE}{RT}} \quad \text{Ec. 55}$$

Ecuación 55. Expresión de la densidad de corriente de reducción para la reacción $A^{+z}(ac) + ne^- \leftrightarrow D^{+(z-n)}(ac)$.

$$\xleftarrow{j_{ox}} = nF k_{q,ox} a_{D,x=0} e^{\frac{(1-\beta)nFE}{RT}} \quad \text{Ec. 56}$$

Ecuación 56. Expresión de la densidad de corriente de oxidación para la reacción $A^{+z}(ac) + ne^- \leftrightarrow D^{+(z-n)}(ac)$.

Luego, se sustituyen las expresiones a partir de la ecuación (ec. 57), en una situación de equilibrio sin existir una reacción neta las concentraciones en la superficie del electrodo y en el seno de la disolución tienen igual valor absoluto (ec. 30) y además la corriente es igual a j_0 (ec. 31) [17].

$$j_0 = nF k_{q,ox} a^0_D e^{\frac{(1-\beta)nFE_{j=0}}{RT}} = nF k_{q,red} a^0_A e^{\frac{-\beta nFE_{j=0}}{RT}} \quad \text{Ec. 57}$$

Ecuación 57. Expresión de la densidad de corriente estándar para la reacción $A^{+z}(ac) + ne^- \leftrightarrow D^{+(z-n)}(ac)$.

Luego se sustituye la expresión de j_0 (ec. 31) la expresión de j (ec. 34) sustituyendo las actividades de la constante de equilibrio de la manera mostrada en (ec. 2).

$$j = j_0 \left(\left(\frac{a_{D,x=0}}{a^0_D} \right) e^{\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}} - \left(\frac{a_{A,x=0}}{a^0_A} \right) e^{\frac{-\beta nF\eta}{RT}} \right) \quad \text{Ec. 58}$$

Ecuación 58. Expresión de la densidad de corriente para la reacción $A^{+z}(ac) + ne^- \leftrightarrow D^{+(z-n)}(ac)$.

Por existir control por transferencia de masa la fracción entre j y j_{Lim} se puede relacionar con la fracción de la actividad en la interfase entre la actividad en la interfase estándar.

Sustituyendo las expresiones se obtiene la ecuación general de la electródica [17].

$$j = j_0 \left(\left(1 - \frac{|j|}{|j_{\text{Lim.A}}|} \right) e^{\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}} - \left(1 - \frac{|j|}{|j_{\text{Lim.D}}|} \right) e^{\frac{-\beta nF\eta}{RT}} \right) \quad \text{Ec. 59}$$

Ecuación 59. Ecuación general de la electródica [17].

1.3. Tipos de baterías

Las baterías se clasifican en primarias si no pueden ser utilizadas nuevamente luego de la primer descarga o secundarias cuando es posible volver a almacenar energía nuevamente luego de una descarga, para repetir ciclos de carga y descarga, proceso al que se le denomina ciclado de la misma [21]. Como las baterías primarias redundan en mayor residuo para el ambiente, sus usos se han visto disminuidos a causa de la mayor conciencia al respecto y se suelen reservar para casos en los que la necesidad de corriente es muy baja y el uso de una batería secundaria no es económico [21].

1.3.1. Baterías primarias

Una celda primaria es aquella fuente de energía eléctrica obtenida por la conversión directa de energía química cuyo diseño no admite la capacidad de ser cargada por una fuente eléctrica externa. En consecuencia, una batería primaria es aquella constituida por una o más celdas primarias. Algunos ejemplos de este tipo de baterías incluyen las de zinc-carbón, en la que la reacción electroquímica es la de Zn con MnO_2 , en electrolito de NH_4Cl , con ánodo de zinc y cátodo de carbono. Estas fueron desplazadas por las pilas denominadas comúnmente como alcalinas que se sustituyen el NH_4Cl por un electrolito alcalino de potasio, de todas maneras, es necesario hacer la aclaración que existen baterías secundarias que utilizan electrolito alcalino. En las formas comerciales comunes estas baterías funcionan a un voltaje aproximado de 1,5 V [2], [22].

1.3.2. Baterías secundarias

Las baterías secundarias son aquellas que pueden volver a almacenar energía una vez finalizada la primera descarga. Esto funciona aplicando con una fuente externa de carga un voltaje mayor o igual al voltaje de circuito abierto de la batería cuando su estado de carga es menor a 100%. La cantidad de veces que puede ser reiterado este ciclo varía según el tipo de batería. Por ejemplo, las baterías de plomo-ácido pueden soportar 500 ciclos mientras que existen baterías de flujo que soportan 10000 ciclos. Por esta función de ser recargadas para almacenar energía eléctrica, las baterías secundarias también son denominadas acumuladores [2].

Por orden cronológico de aparición en el mercado, las baterías secundarias más comunes comercialmente son: plomo-ácido, níquel-cadmio, níquel-metal hidruro (NiMH por *nickel-metal hydride*) y litio-ion. De ellas, las tres primeras utilizan electrolito acuoso (ácido sulfúrico, hidróxido de potasio y electrolitos alcalinos respectivamente) y la última contiene un electrolito orgánico. En la tabla 1 se incluye, para cada tipo de batería, un ejemplo voltaje, química de los electrodos y electrolito para cada una de ellas [2].

Sistema	Voltaje promedio (V)	Ánodo	Cátodo	Electrolito
Plomo-ácido	2,0	Plomo	PbO ₂	H ₂ SO ₄ (ac)
Níquel-cadmio	1,2	Cadmio	NiOOH	KOH (ac)
Níquel-metal hidruro	1,2	MH	NiOOH	KOH (ac)
Litio-ion	4,0	C grafito	LiCoO ₂	LiPF ₆

Tabla 1. Comparación de propiedades de baterías secundarias comunes comercialmente [2].

1.4. Baterías de litio

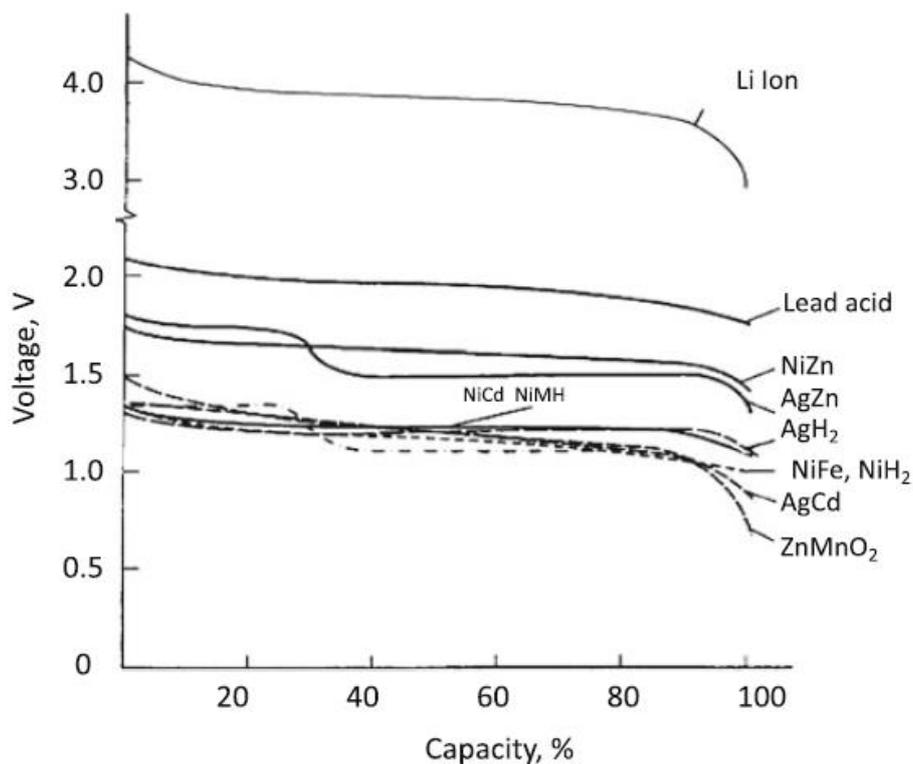


Figura 6. Voltaje en función de la capacidad para distintos tipos de batería secundaria [2].

El Premio Nobel de Química de 2019 fue entregado por el desarrollo de las baterías de litio-ion (Li-ion, o LIB por *lithium ion battery*), también llamadas de manera más simple baterías de litio, aunque existen otros tipos de baterías que contienen litio como reactante. Diversas razones, han hecho que la LIB, a pesar de haberse desarrollado con un mercado de baterías establecido haya tenido una amplia adopción en el mercado. Por mencionar los principales motivos: Las LIB poseen mayor voltaje de celda que otras baterías, como puede observarse en la figura 6. Además, son superiores a las baterías de otros materiales en cantidad de ciclos utilizables y costo de uso. Por último, pueden duplicar o incluso cuadruplicar en densidad energética a baterías de otros materiales como pueden ser las de Ni-Cd, Ni-MH o plomo-ácido. Con respecto a la densidad energética, la primera generación de LIB fueron las primeras baterías desarrolladas por SONY en 1991 con 90 Wh/kg, este parámetro evolucionó

progresivamente hasta las baterías modernas de litio ternario de entre 200 y 300 Wh/kg. A pesar de tener la mayor densidad energética dentro de las baterías de uso comercial, las baterías de litio aún deben aumentar dicho índice para mejorar su adopción en vehículos eléctricos y almacenamiento de energía eléctrica. Por dichas razones, no se ha detenido la búsqueda de maneras de aumentar su densidad energética. Con este fin, distintos gobiernos de países como EE. UU., Japón y China tienen metas a corto y mediano plazo, para lograr alcanzar los 500 Wh/kg o incluso 700 Wh/kg [1]. Es posible ver en un diagrama de Ragone (figura 7) que otras fuentes energéticas pueden entregar tanto mayor energía como potencia por unidad de masa, pero a pesar de esa desventaja, las superioridades de la batería de litio en comparación a otras baterías secundarias y frente a otras fuentes de energía han provocado su uso tan extendido en diversas aplicaciones [2].

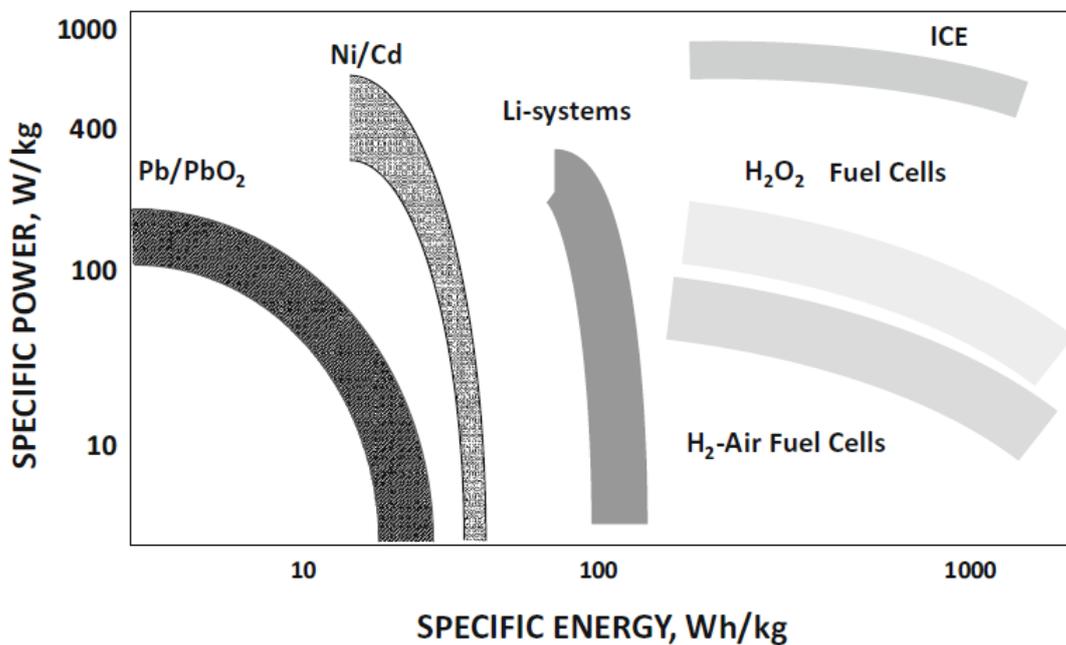


Figura 7. Distintas fuentes de energía ubicadas en un diagrama de Ragone [2].

En la figura 8 se puede observar una representación esquemática de una batería de litio moderna con ánodo compuesto de grafito y SiO_x y un cátodo de metal de transición LiTMO₂, siendo TM un metal de transición como Ni, Mn o Co entre otros, en un electrolito orgánico mixto entre dimetil carbonato y etilen carbonato con LiPF₆ como sal conductora [10].

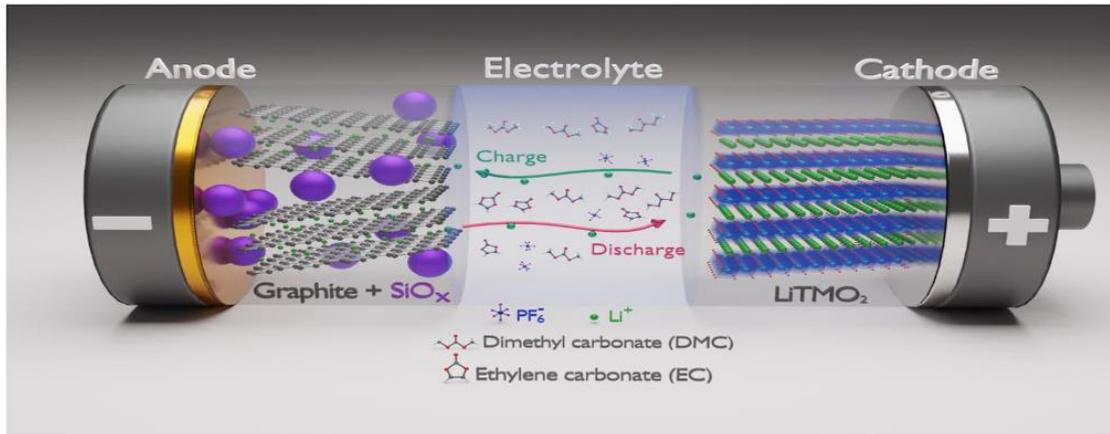


Figura 8. Representación esquemática de una batería de litio moderna [10].

Las ventajas que muestra la LIB frente los demás tipos de batería, en adición a los avances recientes en tecnologías para los electrodos y otros componentes de la batería, han redundado en que la investigación vinculada a baterías en los últimos años se componga de una amplia mayoría de publicaciones sobre baterías de litio, pero sin repercutir en un abandono de las otras tecnologías [3]. La LIB es por una amplia diferencia, el tipo de batería más investigado en la actualidad, y se puede encontrar un amplio abanico de investigación al respecto y en el período 2015-2023 ha tenido una tendencia creciente el número de publicaciones anuales al respecto desde doce mil en el año 2015 hasta superar los veinte mil todos los años a partir del año 2020. A modo de comparación, en el mismo período las baterías de NiMH no llegan al ciento de publicaciones y las de plomo-ácido no alcanzaron las mil publicaciones en ningún año de dicho período, salvo por el 2020 [3].

Se puede decir que hay cuatro clasificaciones de baterías de litio: litio metálico, litio-ion, polímero de litio y electrolito sólido de litio. Las primeras dos se basan en la naturaleza del material activo del ánodo mientras que las otras dos involucran el reemplazo de un electrolito líquido por un sólido. La elección del sistema radica fundamentalmente por el costo asumible, requerimientos de energía y potencia, la logística de materiales, la vida útil objetivo y el nivel de seguridad que busque la aplicación [2], [23].

Las baterías de litio-ion son actualmente las más utilizadas para movilidad y aplicaciones estacionarias. Es posible destacar entre otros usos: teléfonos celulares, relojes inteligentes, laptops, drones, bicicletas eléctricas, vehículos eléctricos, dispositivos de iluminación, equipamiento militar, sistemas de almacenamiento de datos masivo y aplicaciones aeroespaciales [1].

Respecto al litio-ion, que es el tipo más extendido, existen diversas configuraciones para sus electrodos y, hasta ahora, ninguna de las configuraciones ha tomado un rol definitivo en el mercado debido a que no existe uno que tenga una ventaja clara en todas las especificaciones (como se puede ver luego en la figura 9), por lo que la elección de electrodos se realiza según restricciones del servicio/producto a utilizar [10].

1.4.1. Ánodos de baterías de litio

Los materiales anódicos de mayor popularidad en el mercado se podrían categorizar entre intercalación/inserción y materiales de aleación; los más comunes en los primeros son grafito y $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y los segundos incluyen Silicio y SiO_2 . Un resumen de las características de estos tres materiales anódicos se incluye en la tabla 2 [10].

En el caso del grafito, este es el material anódico más extendido en la industria y también existen formulaciones de materiales carbonosos con propiedades similares. Una característica del ánodo de grafito es la formación de la interfase electrolito-sólido (SEI, por *solid-electrolyte interface*). Cuando la SEI tiene buen funcionamiento es permeable únicamente a los iones Li^+ pero impermeable a otros componentes presentes en el electrolito. La capa se forma a la vez que comienza el ciclado, donde el electrodo sólido reacciona con el electrolito líquido en la interfase dando como resultado una capa incipiente pasiva sobre la superficie. La formación de la SEI, su tamaño y su permeabilidad son fuertemente influidas por las distintas condiciones de operación posibles, no solo de corriente y voltaje, sino de otras como la temperatura y composición del electrolito [9], [10], [24].

El $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, a veces referido como LTO (por *lithium titanium oxide*), se muestra como una alternativa de mayor seguridad para baterías de alta potencia para evitar sobrepotenciales y deposición de litio, (fenómeno comúnmente denominado como *Li plating*) que se podrían dar en ánodos de grafito en las cargas rápidas. A su vez, el titanato muestra menor cambio de volumen que el ánodo de grafito. Por otra parte, una desventaja en la comparación con el grafito es tener aproximadamente la mitad de la capacidad específica (175 mAh/g frente a 372 mAh/g). Otra desventaja de este material es la posibilidad de desprendimiento de gas en el electrodo [9], [10].

Respecto a los materiales de aleación de Silicio, estos no han tenido adopción significativa en el mercado todavía, estos muestran resultados promisorios como una alta capacidad volumétrica y gravimétrica además de un costo menor. Aunque, por el contrario, su ciclabilidad es pobre frente a otros materiales anódicos por tener un cambio de volumen muy alto, además de tener mala eficiencia coulombica por tener una SEI inestable [10].

	Electrochemical properties	Mechanical properties
Graphite	Poor, it is easy to drive SEI side reaction and Lithium plating resulting in LLI	Relatively poor, the volume expansion is approximately 9%, it is easy to accelerate graphite and SEI cracking resulting in LLI and LAM
Si	Relatively poor, it is easy to drive SEI side reaction and Lithium plating resulting in LLI	Particularly poor, the volume expansion is approximately 300%, it accelerates Si particle and SEI cracking resulting in severe LLI and LAM
LTO	Good, basically no LLI	Good, basically no volume expansion and LAM

Tabla 2. Comparativa de propiedades mecánicas y electroquímicas de materiales anódicos [8].

1.4.2. Cátodos de baterías de litio

Existe una mayor diversidad en el mercado respecto a los electrodos positivos. Se pueden clasificar en: fosfatos de litio metal de transición y óxidos de litio metal de transición. Dentro de los electrodos de óxidos de litio metal de transición, incluye los óxidos de metales de transición en capas comunes, óxidos en spinel de alto voltaje y óxidos de transición enriquecidos en litio [10]. La tabla 3 incluye valores típicos de potencial, capacidad y energía específicas y el tipo de estructura tridimensional para diversas estequiometrías comprendidas en las clasificaciones mencionadas.

El más extendido en la actualidad es el LiFePO_4 , también referido como FePO_4 o LFP aludiendo a los elementos que componen el electrodo. Este usualmente tiene recubrimiento de carbono para aumentar su conductividad, y se produce a partir de diversas rutas de síntesis tanto en estado sólido como en solución. Si bien se destaca principalmente por tener buena ciclabilidad entre otras ventajas, una de sus principales limitaciones es su baja densidad energética [10].

Los óxidos de transición en capas comunes incluyen diversas alternativas populares a la batería LFP, ya que junto a éstas son las más establecidas en el mercado. La primera batería de litio comercial por Sony en 1991 entra en esta categoría producida con un cátodo de LiCoO_2 (LCO). Luego fue introducido el LiMn_2O_4 seguidos por $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NCA) y $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC). El LCO aún es un jugador relevante en electrónicos portables, el LMO ha perdido importancia, pero es utilizado en blends. La introducción del NCA llevó a un aumento de la energía específica y el NMC inicialmente trajo consigo un acrecentamiento de la vida útil y seguridad a expensas de una densidad energética menor frente a las NCA. Las baterías NMC incluyen una diversa variedad de formulaciones, en las que el índice señala su proporción estequiométrica, para dar dos ejemplos NMC₁₁₁ ($\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$) y NMC₆₂₂ ($\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$) [10].

Código	Estequiometría	Estructura	Capacidad específica práctica (mAh/g)	Potencial promedio (V vs Li ⁺ /Li)	Energía específica (Wh/kg)
LFP	LiFePO_4	Fosfo olivina	165	3,45	379
LFMP	$\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{PO}_4$	Fosfo olivina	155	3,90	412
LCP	LiCoPO_4	Fosfo olivina	150	4,75	492
LCO	LiCoO_2	Óxido en capas	150	3,90	402
NMC ₁₁₁	$\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$	Óxido en capas	160	3,70	399
NMC ₅₃₂	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	Óxido en capas	165	3,70	407
NMC ₆₂₂	$\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	Óxido en capas	170	3,70	416
NCA	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$	Óxido en capas	188	3,70	445
NMC ₈₁₁	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$	Óxido en capas	190	3,70	448
LNO	LiNiO_2	Óxido en capas	240	3,75	526
LRLO	$\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6-x}\text{M}_x]\text{O}_2$	Óxido en capas	280	3,75	575
LMO	LiMn_2O_4	Spinel	110	4,10	337
LMNO	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	Spinel	140	4,70	464
L ₂ MNO	$\text{Li}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	Spinel (tetragonal)	280	3,70	567

Tabla 3. Comparación entre distintos cátodos de baterías de litio [10].

	Electrochemical properties	Mechanical properties
LFP	Good, but Fe ²⁺ cross-talk tends to occur at high temperatures	Relatively good, the volume expansion is approximately +6.77%
LCO	Relatively good, high potential above 4.3V, Co ⁴⁺ reacts with the electrolyte and oxidizes the lattice	Relatively poor, the volume expansion under 4.7V upper cut-off voltage is approximately -1.9%
LMO	Relatively poor, Mn ²⁺ cross-talk accelerates the SEI growth and LLI	Relatively good, the volume expansion is approximately +7.3%
NCM	Poor, Mn ²⁺ cross-talk and lattice phase transition accelerates LLI and LAM	Poor, the volume expansion is approximately +2%~+8%, especially Ni-rich cathode fatigue degradation serious

Tabla 4. Comparativa de propiedades electroquímicas y mecánicas de materiales catódicos [8].

En contraste, los óxidos de spinel de alto voltaje y los óxidos de metales de transición en capas enriquecidas en litio cuentan con menor adopción en el mercado, pero con potencial para tener mayor influencia en el mediano o largo plazo.

Los óxidos en spinel de alto voltaje (LiMn_{2-x}Ni_xO₄ con $x \leq 0,5$, comúnmente abreviados como LMNO) incluyen formulaciones con contenido de manganeso como pueden ser LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ (LMNO) o LiCo_{1,0}Mn_{1,0}O₄. Es posible la sustitución parcial del manganeso por elementos con actividad redox M tal que la contribución estequiométrica x resulta en una fórmula Li[Mn_{2-x}M_x]O₄ siendo x un número entre 0,5 y 1,0. Los pares de oxidación-reducción citados para la sustitución incluyen Ni²⁺/Ni⁴⁺ (4,7 V), Cu²⁺/Cu³⁺ (4,9 V), Cr³⁺/Cr⁴⁺ (4,8 V), Fe³⁺/Fe⁴⁺ (4,9 V) y Co³⁺/Co⁴⁺ (entre 5,0 V y 5,1 V). De ellos, los sustituyentes que logran un mejor plateau de voltaje son el níquel y el cobalto, siendo más prometedor el LMNO por sus costos razonables y una buena disponibilidad, dadas las desventajas mencionadas del cobalto. Uno de los mayores desafíos para la masificación de estas baterías es la inestabilidad de los electrolitos a los altos voltajes de trabajo.

Los óxidos de metales de transición en capas enriquecidas en litio (LRLO por *Li-rich layered oxides*) tienen fórmula general Li[Li_xM_{1-x}]O₂ con iones litio en exceso sobre posiciones de metales de transición (M=Ni, Co, Mn, etc.). Actualmente existen problemas para una mayor adopción de los LRLO, entre ellos destacan: (a) La pérdida de capacidad en pocos ciclos. (b) Las cinéticas lentas impiden la carga rápida. (c) Hay una histéresis de voltaje pronunciada que limita la eficiencia. (d) Existen reacciones secundarias con los electrolitos causadas por el alto voltaje del sistema. (e) Pérdida de voltaje luego del ciclado que se atribuye a formación de fases distintas [10].

La tabla 4 compone una comparativa de materiales catódicos en base a propiedades mecánicas y electroquímicas mientras que la figura 9 resume la comparativa de los distintos materiales catódicos bajo diversos criterios. En sentido horario empezando por la dirección vertical: costo, madurez tecnológica, materiales, durabilidad, desempeño, seguridad, potencia y energía específica [23]. A través de la tabla 4 y la figura 9 es posible ver como el LFP es altamente estable, durable y capaz de lograr desempeños destacables, lo que explica su amplia adopción en movilidad eléctrica. Además, se observa como la química NMC es una alternativa con buen desempeño, densidad energética y menor costo que la LFP, lo que explica su adopción en la movilidad eléctrica.

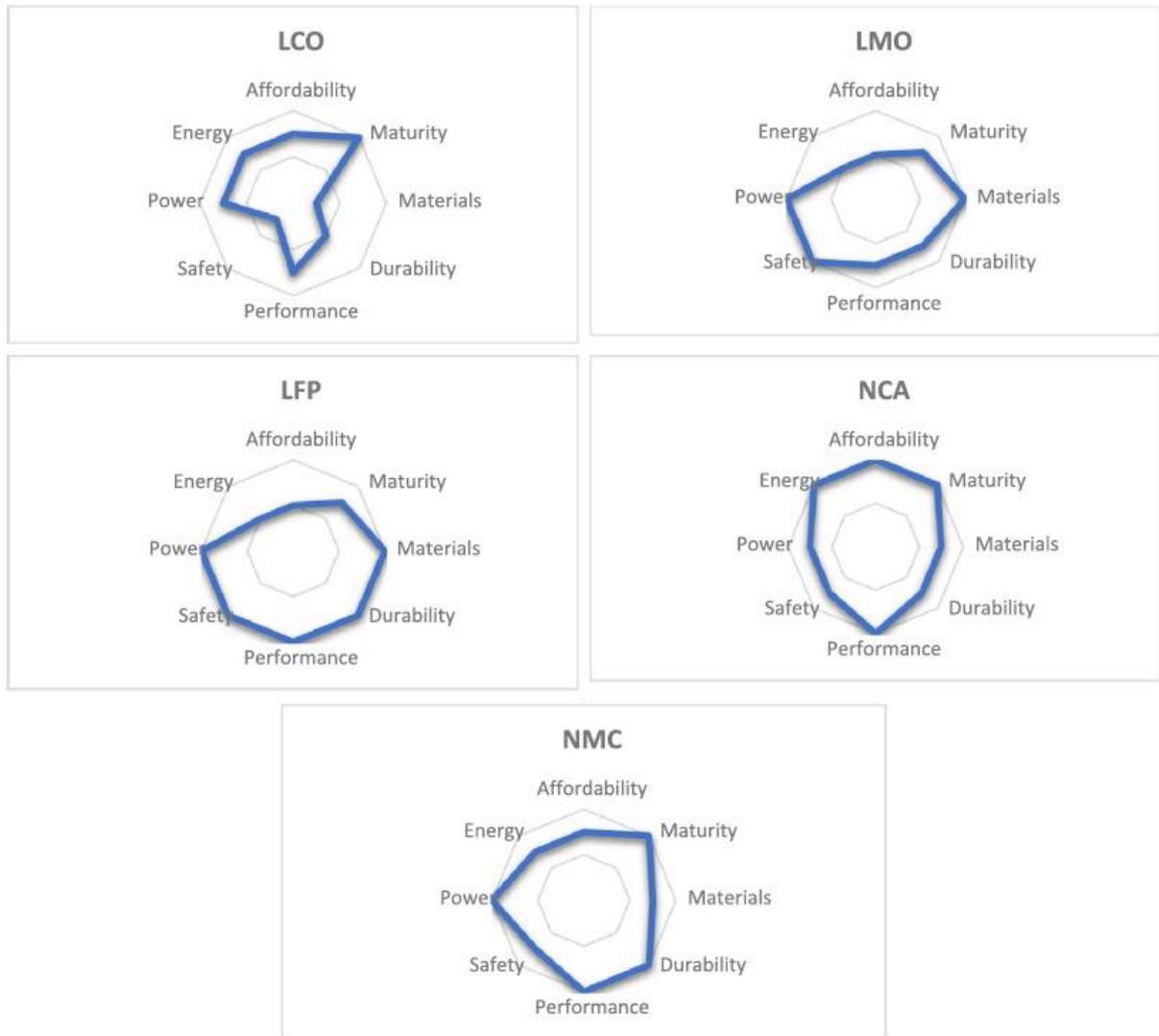


Figura 9. Comparativa de materiales catódicos [23].

1.5. Degradación de baterías de litio

1.5.1. ¿Qué es la degradación?

La degradación de las baterías comprende todos los fenómenos físicos y químicos que redundan en pérdida de capacidad máxima de la batería. Estos procesos ocurren ante las cargas y descargas sucesivas, a lo que se suele llamar ciclado de la batería y se dan en todas las formas de baterías secundarias desarrolladas sin diferencia de los electrodos u otros componentes. Su estudio se ha entendido como un instrumento fundamental para poder desarrollar baterías con mayor capacidad de ciclado y mejorar los modelos de predicción de la vida útil remanente (RUL, por *remaining useful life*). En la figura 10 puede verse un resumen de mecanismos comunes de degradación y el componente que afectan en la batería[2], [10], [25].

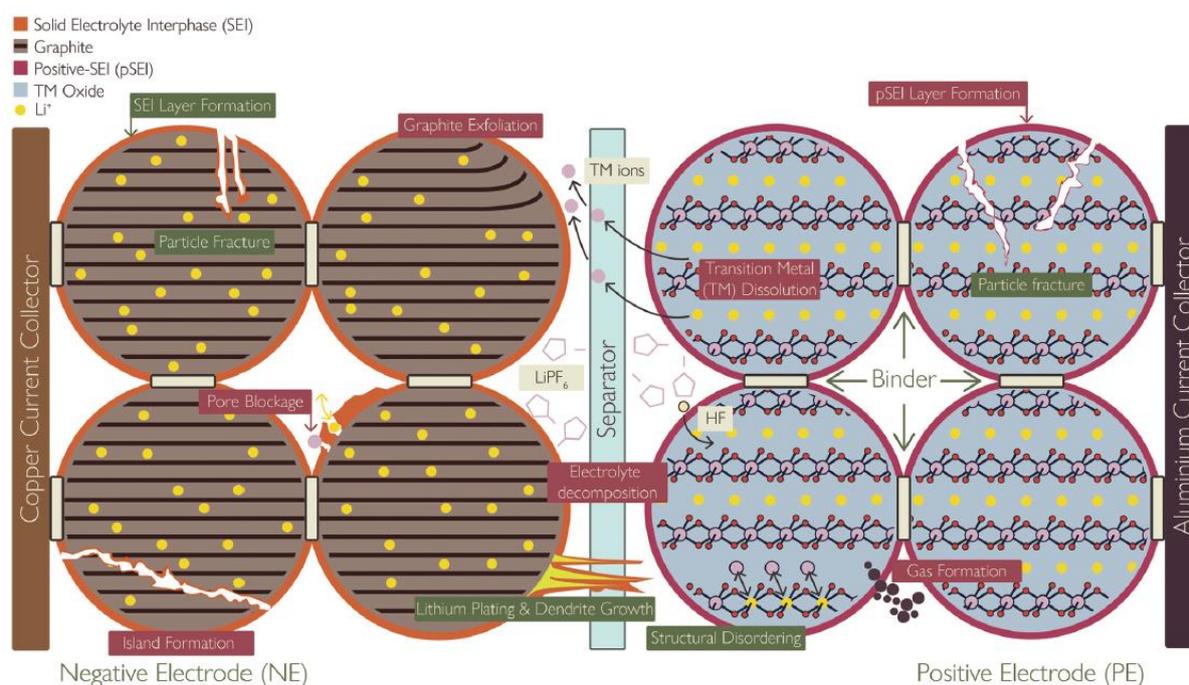


Figura 10. Resumen de los mecanismos más comunes de degradación en los electrodos, electrolito y separador [26].

Una de las clasificaciones más utilizadas de los métodos de degradación separa a los métodos de degradación en tres tipos: Pérdida de conductividad (CL, por *conductivity loss*), asociada a daño a los colectores de corriente y degradación y descamación del aglutinante (típicamente denominado *binder*). Pérdida de inventario de litio (LLI, por *loss of lithium inventory*) se produce por la formación, crecimiento y degradación de la interfaz sólido-electrolito, descomposición del electrolito y deposición de litio. Pérdida de material activo (LAM, por *loss of active material*), que se vincula al daño físico en la estructura de alguno de los electrodos, reacciones químicas de descomposición y aislamiento de piezas en contacto [9], [25], [27], [28]. La figura 11 es una infografía que muestra cómo actúan dichos mecanismos sobre cada componente de la batería además de clasificarlos en LLI, LAM o CL mientras que la figura 12 muestra mecanismos de degradación típicos, su clasificación y su efecto en el desempeño de la batería.

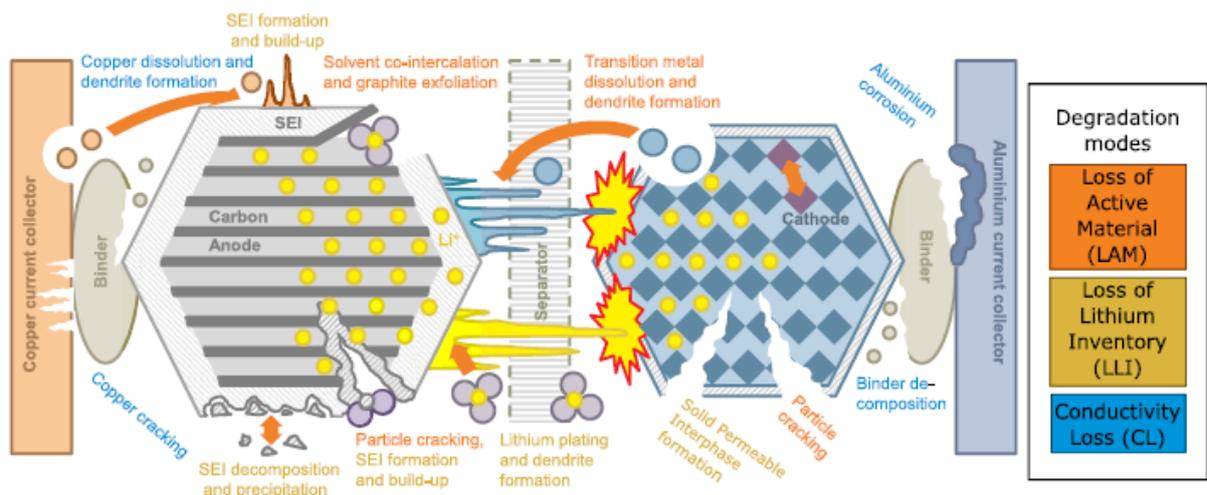


Figura 11. Infografía de los mecanismos de degradación y su clasificación [29].

Un riesgo común a distintos tipos de degradación en varios componentes en baterías de litio de cualquier química es la fuga térmica o *thermal runaway*. Este fenómeno consiste por una reacción química exotérmica descontrolada que no está relacionada a las de carga o descarga de la batería. El calor generado en la reacción provoca un aumento de temperatura en el sistema que comienza a ocurrir cuando liberación de calor es mayor a la capacidad de disipación de calor del sistema de administración térmico de la batería. Dicho aumento de temperatura resulta en aumento de la presión interna por evaporación o descomposición de electrolito, llevando al riesgo de fuga gases, de aparición de fuego o explosión. Principalmente ocurre cuando la batería es sobrecargada, cortocircuitada, o dañada físicamente de alguna manera (por ejemplo, en colisiones de EV) [30], [31].

Aunque las reacciones con materiales inactivos como colectores de corriente, *binders* y separadores son posibles y es beneficioso evitarlas, su influencia en la pérdida de capacidad de la batería es mínima en comparación con los mecanismos que ocurren en el electrolito y los materiales activos del ánodo y el cátodo [9].

La degradación impacta en parámetros de uso de la batería, por lo que existen indicadores medibles que permiten conocer el avance de la degradación y su impacto. El principal indicador al realizar análisis de degradación, tanto en pruebas de laboratorio como en el seguimiento llevado por los sistemas de administración de la batería (BMS, por *battery management system*) es el estado de salud (SOH, por *state of health*), que mide la fracción o el porcentaje de capacidad que puede entregar la misma batería en el comienzo de su ciclado expresado en la ecuación 60. Otros indicadores relevantes incluyen: parámetros vinculados a la potencia entregada, voltaje de circuito abierto, potenciales de cada uno de los electrodos, entre otros [32], [33].

$$SOH_{ciclo\ n} = \frac{C_{ciclo\ n}}{C_{inicial}} \quad \text{Ec. 60}$$

Ecuación 60. Definición de estado de salud (SOH) [32].

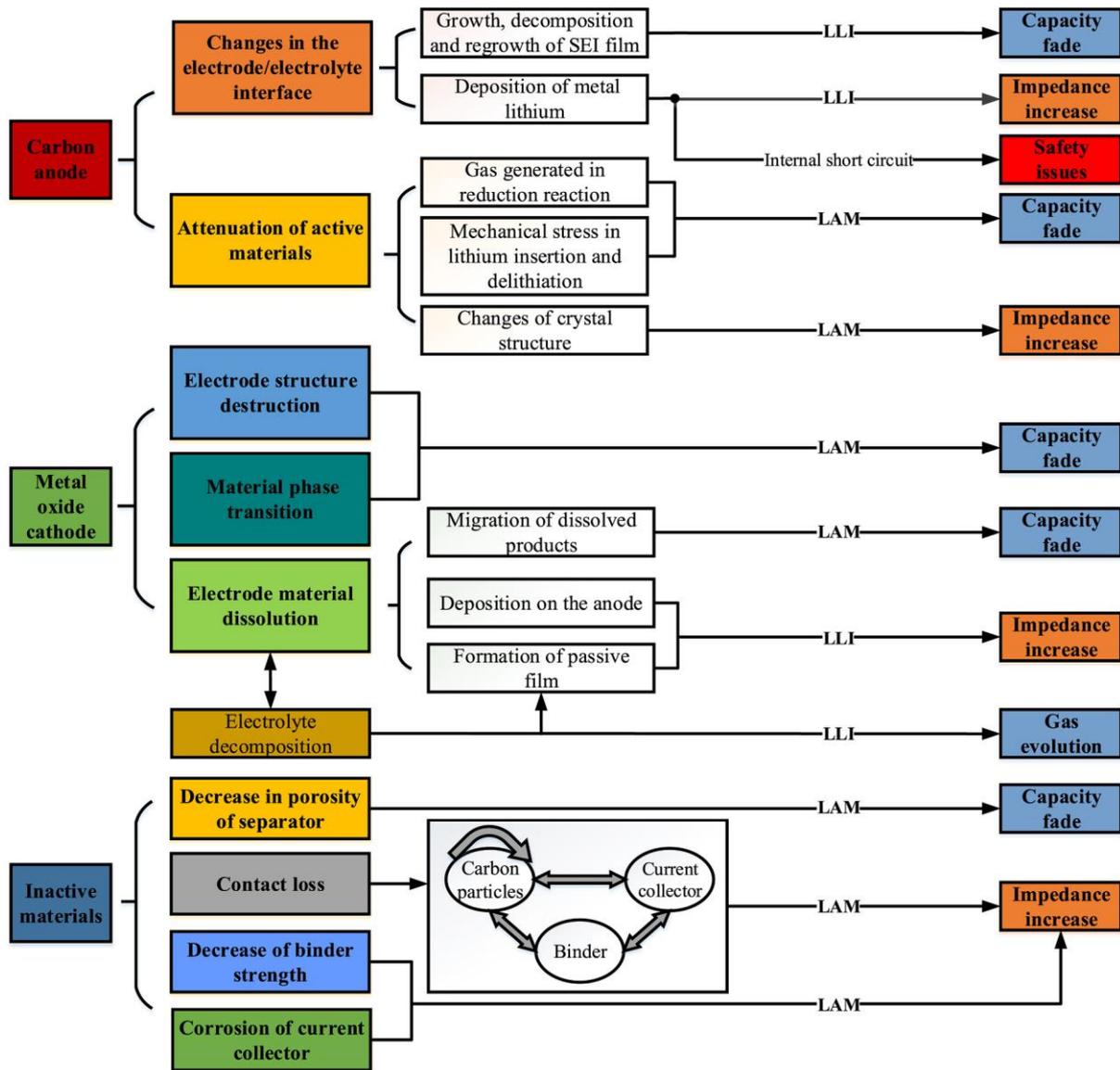


Figura 12. Ejemplos de formas de degradación en baterías de litio según componente afectado y clasificados en LLI o LAM [9].

Un indicador relevante en los estudios de degradación es el C rate. Este funciona como un indicador de la velocidad de carga/descarga de la batería, siendo a la vez, el inverso del tiempo de descarga a corriente constante (ecuaciones 61 a 63). Para un caso de corriente de operación en mA y capacidad de la batería expresada en mAh el tiempo de descarga a corriente constante se obtiene de la división entre la capacidad y la corriente en unidad de h, mientras que el C rate es la división de la corriente entre la capacidad con unidades h^{-1} , unidad a la que también se suele hacer referencia simplemente como C [2], [34].

$$t_{des\ CC}(h) = \frac{C\ (mAh)}{I_{des\ CC}\ (mA)} \quad \text{Ec. 61}$$

Ecuación 61. Tiempo de descarga a corriente constante.

$$C \text{ rate } (h^{-1}) = \frac{I_{des \text{ CC}} (mA)}{C (mAh)} \quad \text{Ec. 62}$$

Ecuación 62. Definición de C rate.

$$C \text{ rate } (h^{-1}) = (t_{des \text{ CC}} (h))^{-1} \quad \text{Ec. 63}$$

Ecuación 63. Relación entre el C rate y el tiempo de descarga [34].

1.5.2. Efectos de la degradación en el ánodo

Los mecanismos más comunes de degradación anódica son los cambios de la capa pasiva SEI, la deposición de litio metálico y la atenuación de materiales activos [9].

El *Li plating*, es generalmente referenciado como el origen principal de degradación a bajas temperaturas, velocidades de descarga de batería rápidas, baterías de alta densidad energética y en altos estados de carga. La fuerte reactividad del litio metálico provoca reaccione el electrolito, lo que no solamente reduce la eficiencia culómbica del proceso de carga, sino que también agota el electrolito acarreando un crecimiento de la impedancia y cambios de volumen en la batería. El litio depuesto también puede generar sobrepotenciales en el ánodo, afectando su desempeño [9], [35], [36].

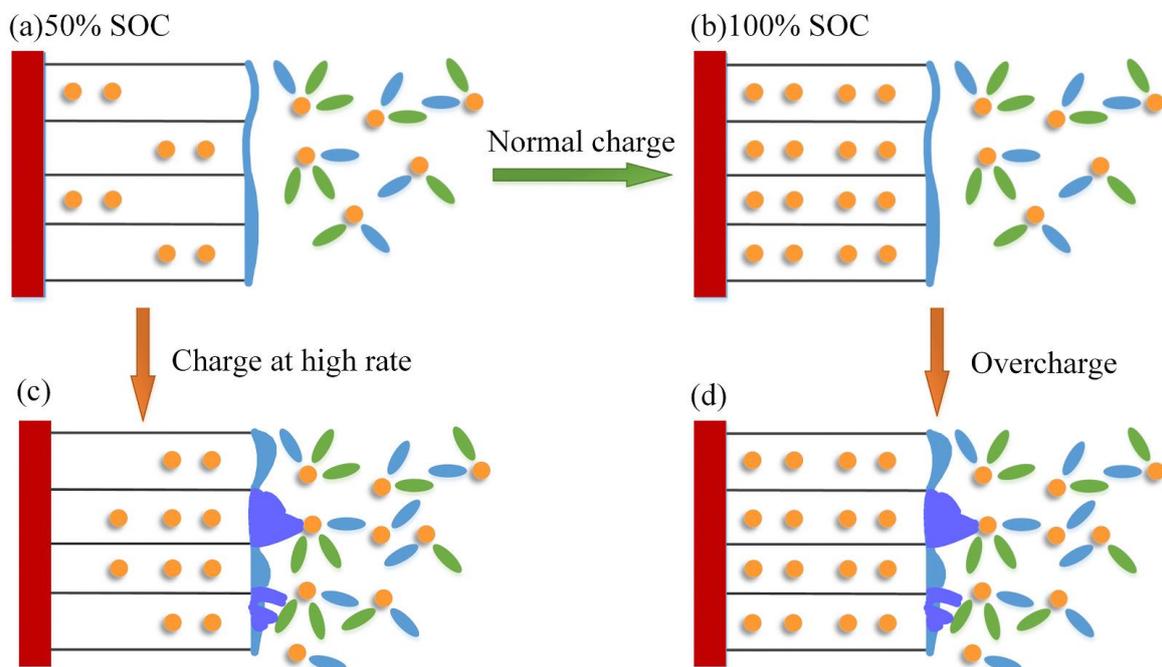


Figura 13. Representación de la aparición de *Li plating* por sobrecarga o carga a alta corriente [9].

El *Li plating* suele verse como el principal desafío a resolver en la tecnología de ánodos. En la figura 12 se ejemplifican las maneras de aparición del *Li plating*: por carga a alta corriente, de (a) hacia (c), y por sobrecarga de baterías con alto estado de carga, de (b) hacia (d) [9]. Esta forma de degradación puede ser gestionada y mitigada siguiendo dos parámetros: el estado de carga (SOC, por *state of charge*) y la temperatura [9], [28], [35].

La deposición de litio es un inconveniente para la seguridad de la batería, dado que puede formar lo que se conoce como dendritas, que son largos cúmulos de litio metálico. Estas pueden provocar un corto circuito en la batería si la dendrita avanza sobre toda la zona anódica y perfora el separador o contribuir a mecanismos que originen un *thermal runaway*, más que nada en el ciclado bajo condiciones extremas de temperatura y sobrecarga o sobredescarga [28], [35], [37].

Algunos autores no consideran a las dendritas como un peligro serio, en cuanto se pueden subrayar tres razones por las que este riesgo puede ser sobrestimado: en primer lugar, alcanzar 100% SOC en carga rápida es difícil por los sobrepotenciales presentes mientras que en ciclos de carga CCCV (por *constant current – constant voltaje*, que indica una etapa de carga a corriente constante hasta un voltaje específico y luego se continúa la carga con voltaje constante) normales el *Li plating* ocurre mientras el potencial del cátodo es menor al de la celda, lo que se puede percibir en la figura 13, con la gráfica de potenciales de cátodo (E_+), ánodo (E_-) y celda (U). Segundo, mientras el ajuste de temperatura del sistema de administración de la batería funcione apropiadamente, el aumento de temperatura causado por efecto Joule es poco probable que sea suficiente para desencadenar un *thermal runaway*. Tercero, la chance de formar dendritas de litio que puedan perforar el separador es baja debido a que el Li depuesto puede reintercalarse luego en el grafito. Por el contrario, el mayor problema relacionado al *Li plating* son las reacciones entre el litio depuesto y el electrolito que no solamente consume iones Li^+ disponibles, sino que resulta en incrementos de la impedancia de la batería, aumentos de volumen del medio y engrosamiento del electrodo [28], [31], [35], [37].

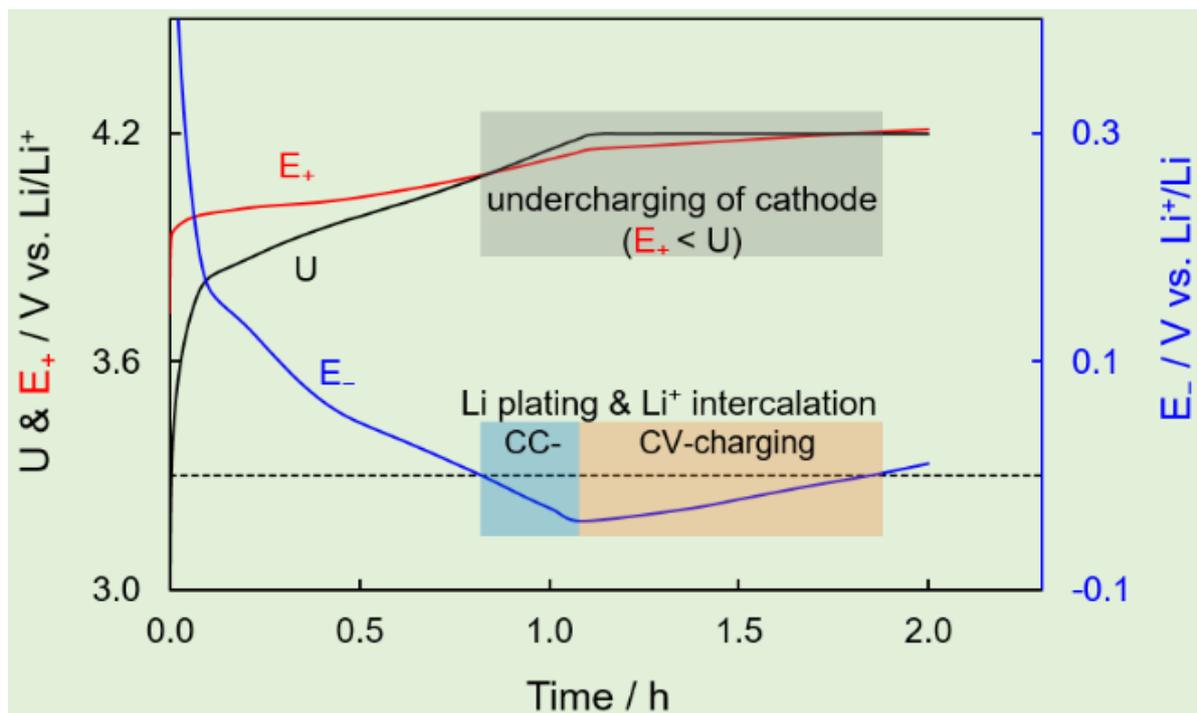


Figura 14. Ejemplo de *Li plating* en una carga CCCV. [35].

Si bien el *plating* es uno de los mecanismos principales de degradación en baterías retiradas de operación en diversos tipos de funcionamiento, el Li depuesto puede llegar a reintercalarse. Esto hace que sea una tarea difícil realizar su estimación a tiempo real, por lo que las estimaciones basadas en voltaje o voltaje diferencial luego de la relajación poscarga y técnicas análogas centradas en la capacidad acaban en resultados inexactos. Incluso en un caso en el que el litio depuesto pudiera llegar a reintercalarse, es conveniente prevenir que se manifieste debido a que el *plating* tiende a debilitar a la

SEI, además de cambiar su forma redundando en un peor performance del ánodo, debido a que desestabiliza la capa primaria de la SEI, es decir, aquella capa se forma al comenzar el ciclado [24], [35], [38].

El litio depuesto puede sufrir mecanismos de roturas mecánicas en forma de exfoliación o fractura. Alternativamente, se puede formar una capa SEI secundaria, recubriendo al litio depuesto por completo e impidiendo su capacidad para reaccionar. A este fenómeno se lo conoce como “litio muerto” e implica una pérdida irreversible de litio ciclable. Este mecanismo se representa en la figura 14 [24], [38].

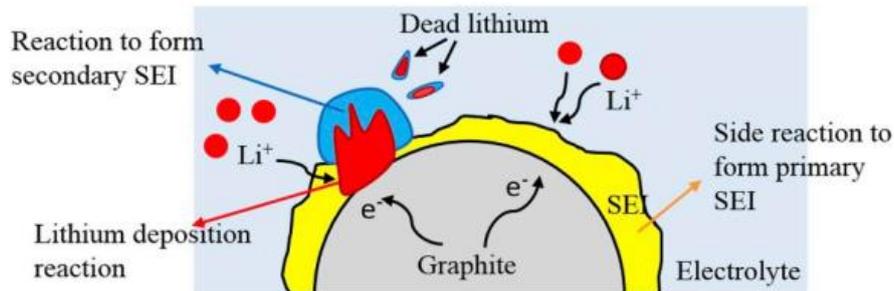


Figura 15. Esquema de la deposición de litio en el electrodo, la formación de SEI secundaria y la aparición de litio muerto [38].

El *Li plating* compite con la intercalación iones Li^+ en el grafito mientras el potencial del ánodo es menor a 0V Li/Li^+ , mientras que a potenciales de entre $0,005\text{ V}$ y $0,300\text{ V}$, se puede asumir que ocurre únicamente la intercalación. Es normal que dichos potenciales bajos pueden darse por la polarización producida durante la etapa de carga, por lo que evitar dicho fenómeno es un factor principal para mitigar el LLI [35].

Es necesario aclarar que a pesar de que controlar el potencial del ánodo es efectivo para disminuir la deposición de litio, se han visto casos en los que manteniendo el potencial del electrodo mayor a 0V en toda la operación a carga rápida (10C) en baterías de grafito-NCA no se logra evitar que ocurra deposición. De manera parecida, en baterías grafito-NMC₁₁₁ cargadas a 4C se observó el desprendimiento de grandes cantidades de gas en conjunto con exfoliación del grafito. Ambos ensayos fueron realizados en condiciones de carga rápida por lo que se puede mencionar que el agotamiento de electrolito, el aumento de impedancia y el aumento de volumen de celda es efecto de esta manera de operar la batería [24], [39].

En lo que respecta a los materiales que componen el ánodo se han observado estrategias que asisten en la mitigación del *plating*. Reducir el espesor y la tortuosidad del ánodo de grafito mejora el transporte de iones en el electrodo y por tanto mitiga el *Li plating*. Otra estrategia es el aumento de temperatura en la carga para mejorar la cinética por la diferencia entre energías de activación entre ambos procesos, demostrado para una batería grafito-NMC₅₃₂. Una perspectiva alternativa es el dopaje con heteroátomos y la hibridación física con otros materiales anódicos que soportan mejor la litiación o con mejor *rate capability* (capacidad de descarga a distintas corrientes) en comparación con el grafito. En ese sentido se ha logrado disminuir el *plating* con adición de Si amorfo, SiO o materiales carbonosos [35].

A pesar de todos los riesgos que conlleva la presencia del *Li plating*, en operaciones a temperaturas cercanas al ambiente, el engrosamiento de la SEI es el mecanismo dominante en las LIB comerciales. Este se puede presentar tanto en el ánodo como en el cátodo, aunque el del ánodo suele ser el de

mayor influencia. Este proceso es intrínseco al funcionamiento del electrodo y la capa puede perder espesor y ganarlo nuevamente, pero luego de un ciclado extenso el espesor de la capa aumenta globalmente resultando en pérdida de capacidad dada por la pérdida de litio disponible en adición a la resistencia a la transferencia de masa que supone en la interfase [9], [24].

No es posible establecer una composición típica ni su estabilidad o tamaño de la SEI para cualquier batería de litio debido a que esta depende del electrolito y el ánodo en cuestión. Se conoce que puede estar compuesta tanto por componentes orgánicos provenientes de los solventes o inorgánicos provenientes de las sales presentes. También es conocido que las propiedades de la SEI pueden variar por la temperatura o la corriente de trabajo [9]. A través de ensayos post-mortem en baterías de ánodo de grafito, con electrolito LiPF_6 y solvente EC/DMC (carbonato de etileno y dicarbonato de etileno), fueron encontrados como productos de descomposición de la SEI: fluoruro de litio (LiF), carbonato de litio (Li_2CO_3), carbonato de metilo de litio ($\text{LiOCO}_2\text{CH}_3$), dicarbonato de etileno y litio ($\text{LiOCO}_2\text{CH}_2$)₂ y óxido de litio (Li_2O) [38], [40].

Si bien el crecimiento de la SEI se suele aproximar a una caída lineal de la capacidad, la velocidad de degradación no es constante a lo largo de la operación de la batería como fue visto en ensayos sobre baterías de grafito/NMC₆₂₂ representados en la figura 15 cargadas en ciclos CCCV a 1C en la etapa de corriente continua con voltaje de corte de 4,2 V sometidas a descarga constante de 2C. Concluyeron que en el ciclado temprano el envejecimiento se puede aproximar a una caída lineal de capacidad y el mecanismo es el aumento de espesor de SEI en el ánodo, hasta un momento en el que la pendiente cambia fuertemente y el mecanismo deja de ser único. Aparece entonces a la deposición de litio debido a que el voltaje de electrodo empieza a ser menor a 0 V Li/Li⁺, el *plating* tiende a aumentar su velocidad de aparición conforme avanza el ciclado, dando como resultado que el envejecimiento pasa a tener mayor velocidad global y deja de ser lineal debido a que el *plating* disminuye la porosidad del ánodo y este mecanismo entra en un ciclo de feedback positivo. Por otra parte, este equipo ensayó otras corrientes de trabajo y concluyó que la coexistencia de los mecanismos a otras corrientes de trabajo observando que el punto de quiebre en que los dos mecanismos empiezan a coexistir se puede dar tanto a corrientes mayores como menores [39].

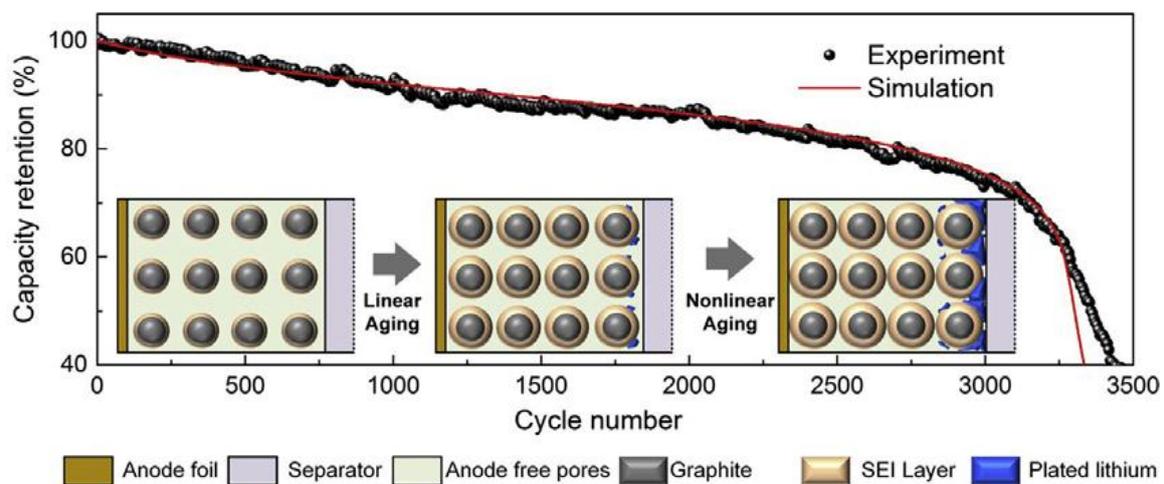


Figura 16. Transición de envejecimiento lineal a envejecimiento no lineal por aparición de Li plating [39].

Estas etapas de envejecimiento no lineal han sido descritas en la bibliografía para diversas químicas catódicas, entre ellas, NMC₁₁₁, NMC₆₂₂, LiFePO₄, LiCoO₂ y blend LiMn₂O₄/NMC₁₁₁, por lo que se asume que la transición de lineal a no lineal está asociada a procesos que ocurren en el ánodo. También se sabe que este cambio en la velocidad de degradación está vinculado a tres factores: la velocidad de carga y/o descarga de la batería (usualmente cuantificada por el indicador C rate cuya definición se incluye en 2.5.2.), el voltaje de corte o también nombrado voltaje de *cut-off* y la composición química del electrolito [39].

Por último, es de orden mencionar la atenuación de materiales activos que incluye la falla mecánica de partículas de grafito y cambios en la estructura cristalina debidos principalmente a la carga a altas corrientes y a un diseño de la distribución del tamaño de partícula inadecuado. La falla mecánica se atribuye a stress mecánico producido en la litación y delitación que naturalmente produce cambios de volumen en el material activo. Dicha expansión genera fracturas en la capa SEI que luego puede dar lugar a generación de una nueva capa SEI. Otra fuente de cambio de volumen es el gas producido en reacciones secundarias en el ánodo (por ejemplo, CO, H₂, C₂H₄) con la posibilidad de producir resquebrajamiento y rotura en el grafito [9], [37].

1.5.3. Efectos de la degradación en el cátodo

Se encuentran numerosas razones para la degradación del cátodo en la bibliografía. Una lista de los factores más nombrados se compone por: compuestos residuales de litio en la interfase (principalmente Li₂CO₃, LiOH y Li₂O), reacciones de Li⁺ con metales de transición, producción de oxígeno, transformaciones de estructura irreversibles de las especies presentes, disolución de metales de transición, fractura de la estructura secundaria de partículas y reacciones parásitas con el electrolito. De los mecanismos mencionados los principales suelen ser la disolución de material del electrodo, la destrucción de la estructura y la transición de fase [9], [35].

La disolución de metales en el electrolito varía según material catódico pero los electrodos con mayor dificultad frente a este inconveniente son los basados en Mn mientras que los basados en Ni presentan este mecanismo en menor medida [9].

Excepto por la aparición de compuestos alcalinos de Li que provocan texturas viscosas o de gel en el recubrimiento y pueden generar gas únicamente al inicio del proceso, el resto de los mecanismos descritos están vinculados a la pérdida de oxígeno. Este puede ser liberado como oxígeno molecular, formar compuestos de litio como los mencionados o sales organometálicas u otros productos gaseosos como CO₂ o CO. Esto redundará en LAM y LLI, llevando a una pérdida en la relación de capacidad cátodo-ánodo (C/A) acompañado por agotamiento del electrolito, crecimiento de la impedancia y aumento de volumen [35].

Un mecanismo hallado de destrucción estructural de material catódico es la mezcla de cationes y vacantes de litio en la estructura. Esto se facilita dado que algunos metales de transición (Ni²⁺, Mn³⁺, Fe²⁺ o Co²⁺) tienen radio similar a los iones litio. No solo reduce la capacidad de la batería dado que

inhabilita la reintercalación de los iones litio, sino que también acrecienta el espacio entre capas del material limitando el paso de los iones y aumentando la polarización [9].

Los cambios de fase irreversibles avanzan con el envejecimiento. Algunas de estas transiciones pueden causar stress mecánico llevando a pérdida de capacidad. Se conoce que los electrodos de Ni tienen facilidad para cambiar de fase monoclinica a hexagonal mientras que los de Mn forman superestructuras y estructuras doble hexagonales [9].

Como fue mencionado anteriormente, los cátodos también presentan una capa pasiva SEI, a veces referida como CEI (por *cathode-electrolyte interface*) para distinguirla de la del ánodo. Esta aparece por oxidación del electrolito y descomposición de LiPF_6 a medida que avanza el ciclado; a su vez, suele incluir productos de reacciones de compuestos de litio con compuestos orgánicos, policarbonatos producto de polimerización y LiF formado a través de HF producido de la descomposición del electrolito [9]. En condiciones de sobrecarga el electrolito se vuelve inestable, hecho que provoca la aparición de reacciones entre electrolito y cátodo que pueden aumentar la temperatura de la celda y liberar oxígeno gaseoso [37].

El principal reto de los materiales catódicos es la estabilidad estructural frente a cambios repentinos del volumen de celda y stress mecánico en la carga rápida. Usualmente la estructura secundaria esférica de estos se compone de cuantiosos agregados de nanopartículas, las cuales no soportan la rapidez de los cambios mencionados esencialmente a potenciales 4,14 V vs Li/Li^+ o a SOC mayores de 74% que simboliza SOC altos en la operación normal de la batería. Dichas condiciones operativas producen micro roturas en la partícula esférica por donde puede infiltrarse la solución. Bajo esas circunstancias, ocurren en las fracturas reacciones entre los materiales activos y el electrolito o el solvente que forma generación de gas y crecimiento perjudicial de la SEI. Ensayos en cátodos de NMC_{532} han mostrado que una manera de aplacar dicho efecto es la utilización de materiales monocristalinos [35].

Otra complicación para señalar es que la baja movilidad de los iones Li^+ en la zona catódica limita la capacidad de carga rápida de la batería. En NCA fue determinado un coeficiente de $\sim 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ mientras que en el grafito esta se encuentra entre 10^{-7} y $10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$. Esta limitación cinética se puede observar por lo menos en las etapas tempranas de uso de la batería hasta que la degradación del ánodo de grafito a través de los mecanismos de envejecimiento aludidos hace que la impedancia en la zona anódica crezca velozmente. Dicha complicación se puede sortear en cierta medida con estrategias como reducir el tamaño de partícula de los materiales, o el espesor y la tortuosidad de los electrodos, aunque puede resultar en un *trade-off* de capacidad y/o de costo [35].

1.5.4. Efectos de la degradación en otros componentes

Así como la degradación afecta los electrodos y algunos mecanismos se llevan a cabo en simultáneo con el electrolito, este puede sufrir degradación de manera independiente. De igual manera también pueden ser afectados por la degradación el separador, los conectores, *binder*, entre otros. El *binder* y los colectores suelen ser susceptibles a la corrosión, lo que produce aumento de resistencia interna y pérdida de contacto entre materiales activos. Además, el colector de corriente de cobre del lado del

ánodo puede llegar a disolverse en casos de sobredescarga, luego de que suficiente cobre se disuelve puede llevar a un cortocircuito de la batería. Si bien los BMS pueden evitar la sobredescarga, eventos como la autodescarga de largos períodos de almacenamiento pueden provocar un evento de este modo [9], [37].

El separador funciona como canal para el pasaje de iones, por lo que cambios en su porosidad pueden cambiar la velocidad de transporte redundando en pérdida de capacidad. En casos extremos en los que se vulnera la integridad del separador, los electrodos pueden tomar contacto y causar cortocircuito en la batería con posibilidad de generación de calor y *thermal runaway*. Las causas químicas son una fuente posible de cortocircuito, a través de una pinchadura o quebradura del separador. Dichas causas incluyen contaminantes, dendritas de litio o disolución de cobre del colector de corriente. Alternativamente, pueden presentarse causas térmicas ya que a altas temperaturas la estabilidad mecánica del separador se ve empobrecida. En resumen, las causas de un posible cortocircuito son la formación de puentes ánodo-cátodo por partículas exista un tipo de bypass [9], [37].

Como fue mencionado previamente, el electrolito se compone por un solvente orgánico y una sal de litio. Los solventes utilizados con mayor frecuencia son basados en carbonatos como el EC (etil carbonato) y DMC (dimetil carbonato). Un problema con la seguridad de estos es que son altamente inflamables y cualquier escape de solvente puede causar fuego en el dispositivo [35], [37].

El electrolito de las baterías de litio hace posibles las reacciones mediante el transporte de iones Li^+ entre electrodos o dentro de los electrodos. En lo que respecta a mecanismos de degradación: por una parte, el electrolito juega un rol sustancial en el *Li plating* y el rate capability por polarización óhmica mientras que, por otra parte, interviene en la cinética de reacción del electrodo en conjunto con la energía de activación de la solvatación del ion Li^+ . La conductividad iónica puede limitar la carga rápida en algunos tipos de batería, por lo que se busca mejorar este parámetro a futuro. Las estrategias para mejorar la conductividad iónica se centran en la búsqueda de solventes o mezclas de solventes con mejores propiedades fisicoquímicas (viscosidad, polaridad, y punto de ebullición) en adición a la búsqueda de sales de litio con mejor capacidad de disociación. La adición de aditivos en el electrolito mejora el rate capability de dos maneras: le da mejor conductividad iónica a la SEI y disminuye el crecimiento perjudicial de la SEI [35], [37].

Es conocido que a condiciones de alta temperatura o altos voltajes el electrolito tiene mayor facilidad para su descomposición [37]. Al respecto, se observa que algunas de las reacciones que ocurren con el electrolito en la celda están vinculados a litio metálico presente en la superficie del ánodo, este aumenta con el C rate y, por lo tanto, se incrementa la posibilidad de que ocurran reacciones con Li como agente reductor. Para el caso en particular de celdas de grafito/NMC₅₃₂ ensayadas entre 1C y 8C la producción de LiF se vio altamente correlacionada con el menor tiempo de carga, siendo el LiF un posible producto intermedio para otros compuestos de descomposición. Los productos de descomposición posterior son organofosfatos policíclicos con P y F como heteroátomos, y a pesar de que varía el ciclo en el que se pueden empezar a producirse, se forman de manera independiente a la velocidad de carga [36].

1.5.5. Variables operativas y condiciones que afectan la degradación

A pesar de que la química y el diseño de los electrodos en conjunto con la elección del electrolito tienen una clara incidencia en la capacidad de la batería para resistir la degradación, ciclando baterías de igual química producen resultados distintos al variar las condiciones de funcionamiento. Algunos ejemplos de ello pueden ser: baterías operadas de la misma forma en países distintos o épocas del año distintas pueden tener resultados de degradación distintos, o que a igual cantidad de ciclos y tiempo de reposo una batería que se carga a corrientes mayores a otra envejece más rápido, o que no es lo mismo trabajar con todo el rango de SOC de la batería que trabajar en valores cercanos a su capacidad media. Por lo que la degradación no está únicamente dada por la fisicoquímica de sus componentes y existen más factores para tener en cuenta al evaluar su envejecimiento [9]. En la tabla 5 se expone un resumen de propiedades que afectan la degradación, sus efectos en la batería y el mecanismo de degradación al que se asocian [33].

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

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

Tabla 5. Resumen de condiciones de operación que afectan a la degradación. NE, PE, CF, PF indican: electrodo negativo, electrodo positivo, pérdida de capacidad y pérdida de potencia respectivamente [33].

1.5.5.1. Temperatura

Un factor para destacar en la incidencia en los mecanismos de degradación es la temperatura. A temperaturas cercanas a los 25°C los mecanismos de envejecimiento asociados tienen su menor influencia, y en principio, sería un óptimo para la operación [41]. La figura 17 muestra los mecanismos principales de envejecimiento y su velocidad para una batería ensayada a distintas temperaturas, mostrando que hay mecanismos que cinéticamente se ven favorecidos por las temperaturas altas como disolución de material catódico o engrosamiento del SEI y también por las temperaturas bajas como el *plating* [41]. La figura 18 muestra la evolución de la capacidad (expresado como porcentaje de la capacidad inicial), mostrando que se obtiene un mínimo de degradación a 25 °C y que a temperaturas mayores y temperaturas menores se obtiene una degradación mayor, la que se ve incrementada por disminuir la temperatura [31].

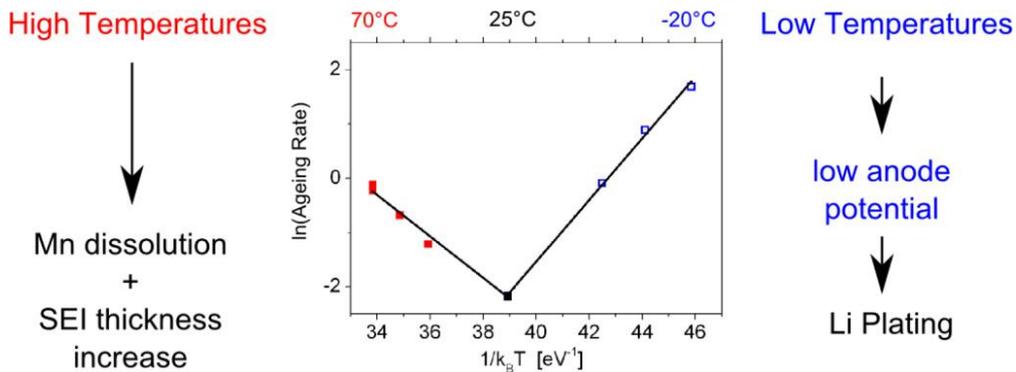


Figura 17. Resumen de los mecanismos y las constantes cinéticas involucradas en la degradación de baterías de litio a distintas temperaturas [41].

A temperaturas menores a 25 °C se ve favorecida la velocidad de *plating* de litio en el ánodo mientras se ve disminuida la dinámica de intercalación de litio, provocando que la deposición sea un mecanismo competitivo. Esto también provoca que la SEI deba reformarse en la zona del litio depositado, resultando en un engrosamiento neto de la capa [25], [31], [35]. En la figura 19 se pueden observar mecanismos de degradación típicos de temperaturas bajas.

En el caso de las temperaturas mayores a 25 °C, la causa más notable de degradación es la descomposición del electrolito consumiendo iones litio en el electrodo negativo provocando engrosamiento de la SEI con disminución del movimiento de iones. En ocasiones extremas la SEI se puede descomponer contribuyendo a formación de gas y *thermal runaway*. Otra forma de degradación relevante a altas temperaturas es la degradación del cátodo. También hay que destacar que suele ser mayor el envejecimiento por temperaturas bajas que por temperaturas altas [9], [28], [37]. En la figura 20 se pueden observar mecanismos de degradación típicos de temperaturas altas.

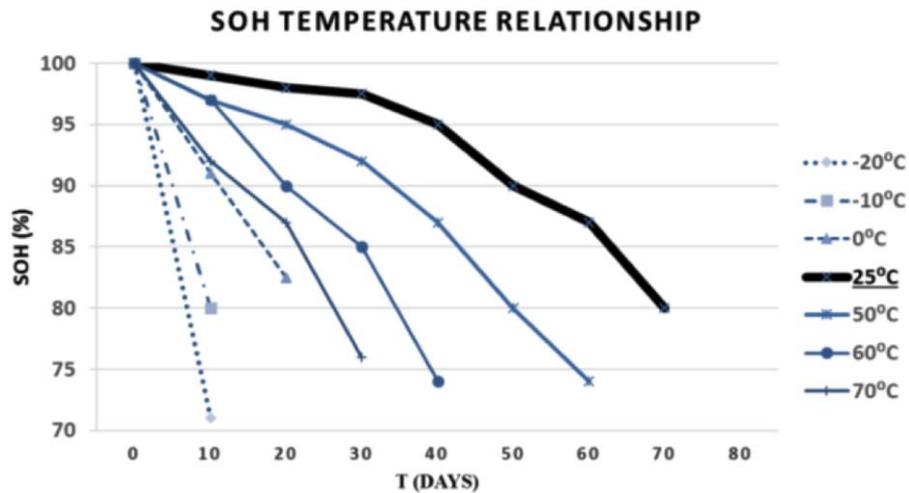


Figura 18. Evolución del SOH para baterías ensayadas a distintas temperaturas de una batería grafito / NMC:LMO (1:1) cargada y descargada a 1C nueve veces por día entre 4,2 V y 2,0 V [31].

La incidencia de la temperatura alta es observada por ensayos en grupos de baterías de grafito / NCA a 25°C y 45°C a distintas corrientes y luego análisis de impedancia espectroscópica electroquímica (EIS por *electrochemical impedance spectroscopy*) a distintos SOC de la batería. En base a los resultados de los ensayos, se clasifica la degradación según los posibles aportes en LLI, LAM y CL en las que los aportes de LLI y LAM son los factores dominantes mientras que CL tiene el menor aporte en la degradación, a la vez que los tres aportes no pierden la tendencia creciente con el avance del ciclado. El LLI ocurre por crecimiento continuo de SEI mientras que el LAM ocurre por cracking de partículas y pérdida de material litiado producido por el stress mecánico. De la comparación de las distintas condiciones ensayadas, el LLI se acrecienta a 45°C mientras que el LAM se acrecienta a mayores corrientes, en un rango de corrientes en el que no se detecta plating (C rate de 1,0 o menor). En lo que respecta al ensayo de EIS, la frecuencia de estudio no impacta significativamente en el espectro obtenido, aunque es recomendable evitar frecuencias bajas para salvar ruido en la curva resultante. El efecto del SOC al momento de realizar el ensayo EIS solo es notorio en niveles bajos, no existe diferencia apreciable a SOC medios o altos [25].

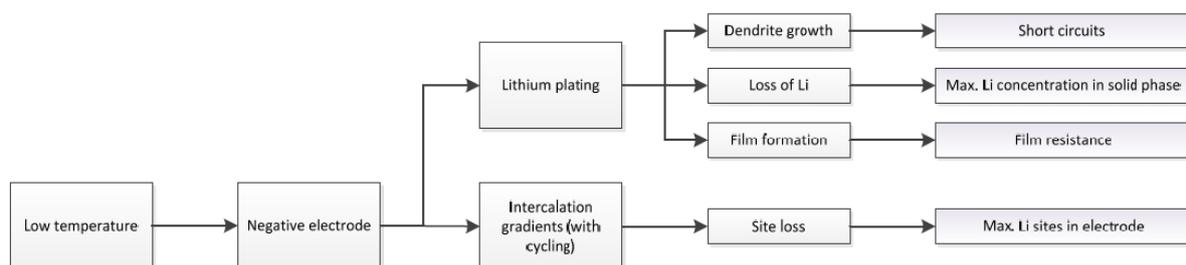


Figura 19. Diagrama de flujo de los mecanismos de degradación posibles en operación a baja temperatura [28].

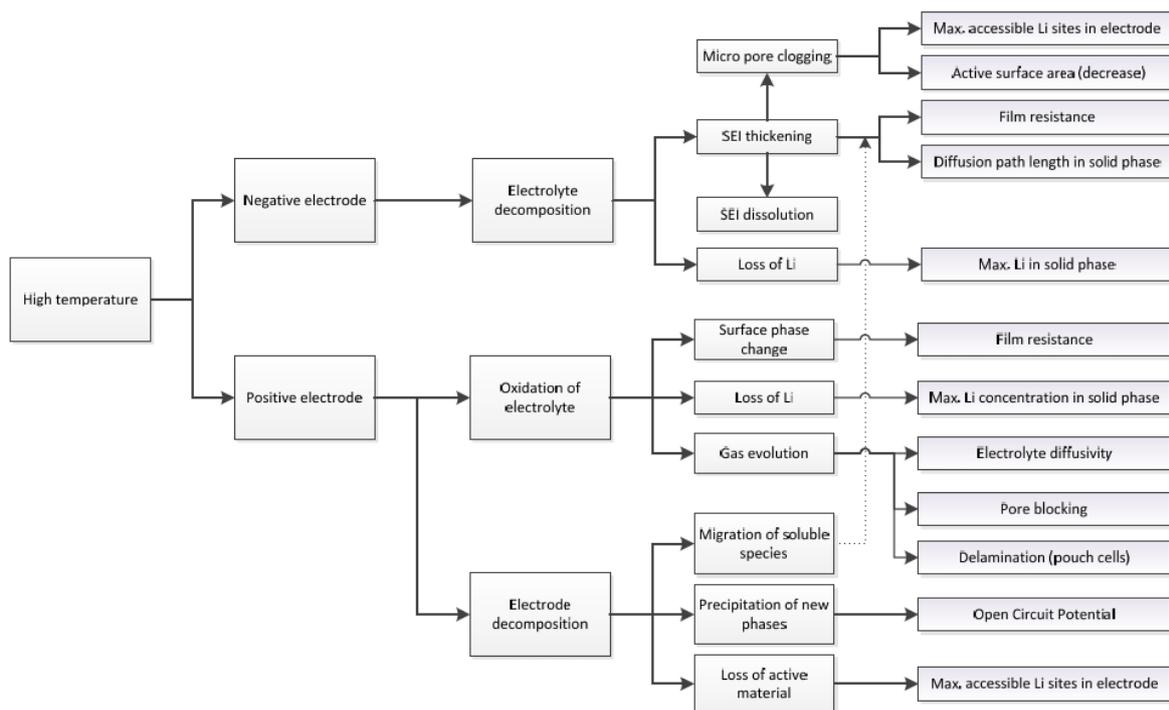


Figura 20. Diagrama de flujo de los mecanismos de degradación posibles en operación a alta temperatura [28].

1.5.5.2. Velocidad de carga y descarga (C rate) y carga rápida

Otro factor con incidencia en el envejecimiento para destacar es el C rate, que es proporcional a la corriente de operación y da una medida de la velocidad de descarga de la batería, a mayor C rate se obtiene una mayor velocidad de degradación, tanto para la carga como la descarga, aunque hay trabajos que muestran que la contribución no sería igual y la carga es un factor más determinante en este sentido. Algunos de los efectos de trabajar a corrientes altas ya fueron expuestos en secciones anteriores y es un aspecto especial para tener en cuenta al definir las especificaciones del lado del fabricante del dispositivo ya que a corrientes altas se afectaría gravemente la vida útil de la batería [9], [35] En la tabla 6 se muestra una recopilación de ensayos en los que se evalúa el efecto de la corriente de la carga y la descarga en conjunto o por separado. En la figura 21 se incluye el efecto de la corriente de operación en la degradación dada por el ciclado de la batería y se desagrega la pérdida de capacidad por mecanismo. En la figura 22 se puede ver un diagrama de los principales mecanismos de degradación promovidos por la operación a altos C rate para ánodo, cátodo y electrolito. En adición, en la figura 23 se recopila los efectos físicos y químicos de la operación a alta corriente para el ánodo.

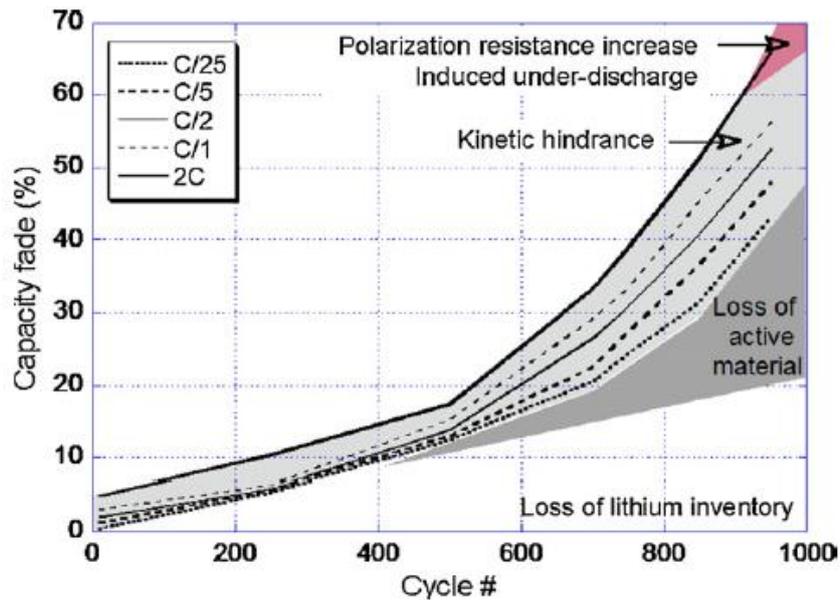


Figura 21. Gráfica de la contribución de cada mecanismo al envejecimiento según ciclo y con distinción por C rate [42].

C rates	Experimental conditions	Observation	Mechanisms
Charge/ discharge rate	LiCoO ₂ /graphite battery@0.6C/1.2C/ 1.8C/3.0C	C > 1.8C: a new peak occurs in the voltage range of 4.1V–4.2 V	Uneven lithium deposition Reaction between deposited lithium and electrolyte
Charge rate	LiCoO ₂ /MCMB battery@0.6C/1.2C/ 1.5C/1.8C/2.4C/3C	C > 1.5C: slower cathode degradation as C rate increases	Irreversible loss of lithium ions Battery polarization
	NiMnCo/graphite battery@ 0.7C/2C/ 4C/6C	C > 6C: further increase in battery resistance More obvious film growth along the middle of the electrode	Transformation of SEI composition Temperature rise of the middle strip due to the unevenly wetted electrode
Discharge rate	LiCoO ₂ /C battery@ 1C/2C/3C	3C: 27.7% increase of battery surface film resistance and ohmic resistance Disappearance of carbonate components in SEI	Decay of anode carbon material Cracks in the SEI Electrode rupture
	NCA battery: 1C/25C/PWM(10 kHz@50%@83C)	Increase of impulsive discharge rate is more significant for battery aging	Electrode damage New surfaces for SEI growth Less available position for lithium ion insertion

PWM (10 kHz@50%@83C): pulse width modulated discharge mode (frequency@ duty cycle@ peak current).

Tabla 6. Distintos ensayos realizados en baterías de litio para estudiar la influencia del C rate [9].

El protocolo de carga estándar para baterías de Li-ion es la corriente constante - voltaje constante (CCCV) con la intención de lograr una carga rápida sin promover una aceleración de la degradación de la batería. Se han propuesto nuevos protocolos para las baterías de litio en general, pero sin estudios específicos por química de la batería y los resultados hallados no podrían trasladarse de una química de electrodo a otra [35].

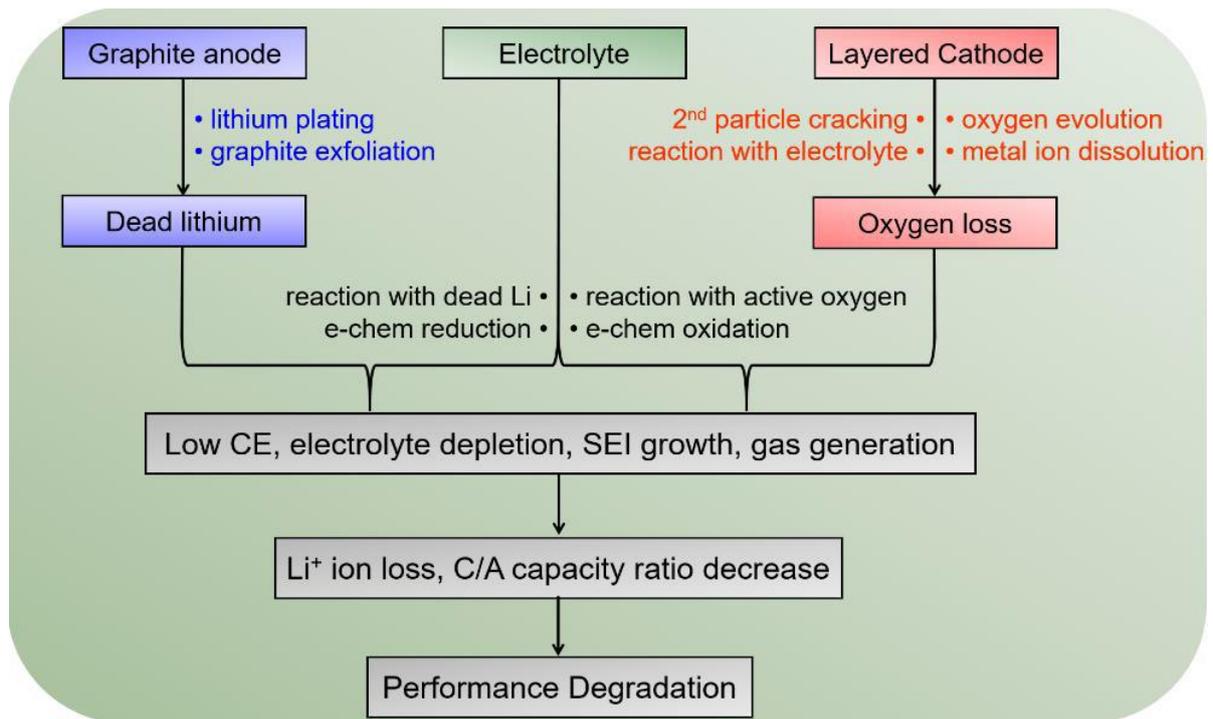


Figura 22. Resumen de los mecanismos de envejecimiento presentes en la carga rápida en baterías de litio con ánodo de grafito [35].

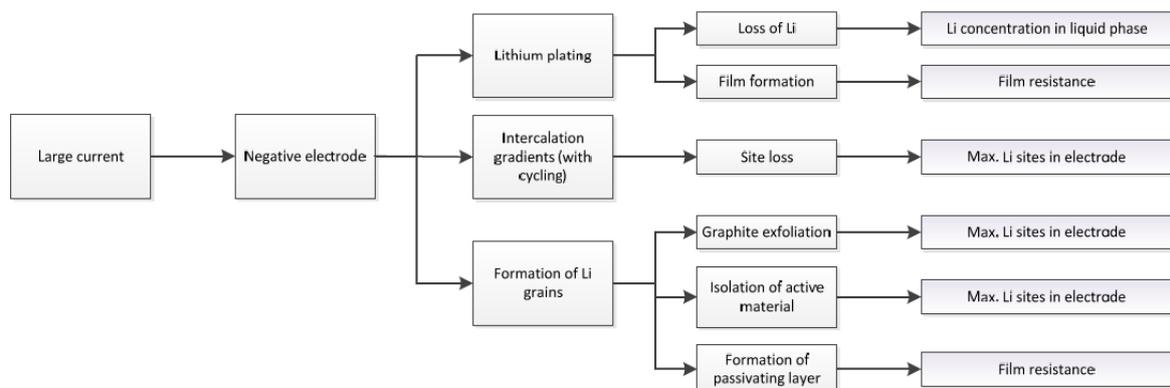


Figura 23. Diagrama de flujo de los mecanismos de degradación posibles en operación a alto C rate [28].

Sobre los protocolos de carga o estrategias de carga, diversos estudios han mostrado que la pérdida de capacidad bajo régimen de carga rápida suele darse en dos etapas con una caída pronunciada en los primeros ciclos y luego una desaceleración en ciclos posteriores. En todos los casos, la primera etapa es acompañada por bajas eficiencias coulombimétricas incluso cuando no hay *Li plating* presente. La resistencia interna en SOC bajos (< ~20%) es mayor que en el resto del rango, por lo que se ha visto en pilas grafito/NCA que cargar a menor corriente (1C y luego 2C) hasta que esta resistencia baja logra mejor retención de capacidad y estabilidad mecánica que cargar a 2C por todo el período CC (*constant current*), sin aumentos drásticos del tiempo de carga. Con relación a los SOC altos, los materiales catódicos pueden sufrir retracción del tamaño de celda para diversos materiales catódicos, entre ellos formulaciones de NMC además de NCA, en los que la proporción de Ni se halló irrelevante, a partir de 74% SOC. Se concluye que, si bien el potencial es una forma simple de seguir la etapa de carga, un

seguimiento por SOC parece mejor para controlar la etapa de carga y que terminar la carga antes de SOC = 75% puede llegar a ser una alternativa a considerar para aumentar la vida útil de la batería. También otro aspecto para tener en cuenta en los protocolos de carga es el *Li plating*. Al respecto, se propone como mecanismo añadir una etapa cuyo potencial anódico es de 0V vs Li/Li⁺, que funciona como etapa intermedia entre el CC y la etapa CV. Tomando en consideración el *plating*, en baterías de grafito/NCA con carga CC a 10C, cambiando el voltaje de corte de la carga (*cut-off*) de 4,2 V a 4,0 V es muestra una mejora en la retención de capacidad. De manera similar, en celdas *pouch* de grafito/NMC₅₃₂ se retuvo un 91,7% de la capacidad luego de 2500 ciclos parando la carga en 80% SOC [35].

Un estudio de carga rápida en pilas Panasonic NCR 18650B [35] (3,2 Ah, NCA) mostró una caída abrupta de la capacidad y roturas de sus carcasas luego de 60 ciclos de cargas CCCV a 2C. El análisis post-mortem mostró numerosos quiebres y residuos sólidos blancos (polímeros orgánicos y sales de Co y Ni de la forma MCO₂ o MF₂) tanto en el ánodo de grafito como en el cátodo NCA. Para celdas de otras especificaciones, pero mismos electrodos también se observó disolución de metales y formación de oxígeno después de 200 ciclos a 10C CCCV, lo que es un serio riesgo a la seguridad dado que el calor y la liberación de gases puede resultar en un incendio si hubiese una fuente de ignición en las cercanías [35].

Al respecto, se puede tomar el ejemplo [36] de un estudio centrado en los efectos de los mecanismos de envejecimiento sobre el ánodo y el electrolito. Por un lado, una conclusión relevante es que algunas reacciones son sensibles a la cantidad de litio metálico (al que se puede nombrar litio libre) presente en la superficie del electrodo negativo. Por dicha razón, al aumentar el C rate, el litio disponible en la superficie del electrodo crece y causa que los procesos dependientes de litio se favorezcan, lo que se puede verificar con la cantidad de litio y LiF en el medio aumenten.

Otro resultado a destacar [43] es un estudio de la incidencia de las químicas de los electrodos en su ciclabilidad a bajas temperaturas y el efecto de características constructivas sobre el estado de salud bajo carga rápida con protocolos CCCV. Para llevar a cabo la comparativa se realizan ensayos en once tipos de celda distintas a tres niveles de temperatura y en cinco distintos C rate mostrados en la tabla 7. En general, la razón principal de pérdida de capacidad es LLI dado por *plating* en conjunto con el crecimiento de SEI y la exfoliación del grafito. De los ensayos a bajas temperaturas se establece que la química del cátodo no es un parámetro definitorio para permitir la ciclabilidad en carga rápida y de manera análoga, del lado del ánodo, el tipo de grafito no es un factor que predice la ciclabilidad.

Cell type	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11
Capacity (Ah)	3.5	3.45	3.2	3	2.95	2.8	2.6	2.6	2.2	1.5	1.1
Chemistry	NMC811 NG+SiO ₂	NCA NG+SiO ₂	NMC811 NG	NMC811 NG+SiO ₂	LCO Gr	NCA AG+NG	NCA NG+SiO ₂	NCA NG	NMC532 NG	NMC532 NG	LFP AG
C/5	82%	89%	87%	93%	79%	96%	93%	94%	91%	93%	94%
C/4	79%	86%	83%	91%	76%	94%	92%	92%	91%	92%	96%
C/3	75%	82%	79%	87%	72%	92%	91%	91%	89%	91%	95%
C/2	70%	78%	74%	80%	64%	87%	88%	87%	84%	88%	95%
1C	57%	67%	61%	71%	29%	77%	82%	81%	70%	82%	93%
2C	36%	50%	38%	57%	0%	58%	71%	70%	25%	75%	90%
C/5	67%	73%	74%	81%	64%	85%	83%	78%	80%	84%	90%
C/4	63%	71%	71%	78%	59%	83%	81%	76%	77%	82%	90%
C/3	59%	68%	68%	75%	48%	80%	79%	75%	75%	80%	89%
C/2	55%	64%	62%	71%	14%	76%	76%	73%	70%	77%	87%
1C	46%	52%	48%	62%	0%	65%	71%	67%	56%	69%	84%
2C	14%	19%	13%	46%	0%	46%	64%	57%	0%	55%	74%
C/5	58%	61%	65%	67%	23%	73%	70%	73%	64%	72%	80%
C/4	53%	52%	59%	65%	2%	71%	66%	71%	63%	72%	80%
C/3	48%	42%	58%	61%	1%	67%	62%	70%	59%	68%	77%
C/2	43%	30%	50%	58%	0%	60%	54%	67%	55%	65%	74%
1C	33%	0%	38%	50%	0%	51%	43%	59%	43%	60%	66%
2C	0%	0%	0%	39%	0%	0%	1%	51%	0%	54%	5%

Colour code : > 80% ; 60-80% ; <60%

Tabla 7. Retención de capacidad a distintas temperaturas y distintos C rate en ensayos de celdas simples [43].

Respecto a los efectos constructivos en la carga rápida se señala que: Los colectores de corriente y separadores no juegan un papel relevante, sin embargo, puede preferirse un mayor espesor de colector de corriente para extraer calor de manera eficiente y no dar lugar a reacciones secundarias. En principio son preferibles ánodos de menor espesor, pero es más importante la formulación del material activo para mejor desempeño en carga rápida, surtiendo efecto favorable la adición de materiales conductores como nanofibras o nanotubos de carbono. Se recomienda que el tamaño de partícula del material carbonoso sea tan pequeño como sea posible. De manera análoga, en el cátodo en principio son preferibles menores espesores, pero la formulación del material activo y la presencia de aditivos para aumento de conductividad tienen mayor influencia en la ciclabilidad [43].

En adición a lo anterior, otra forma de estudio de las reacciones secundarias de litio provocadas por la carga rápida puede ser en un modelo pseudo bidimensional de una batería NCA [24]. Se comprueba que el *plating* de litio es favorecido a temperaturas bajas y a su vez, se recomienda la posibilidad de integrar sistemas de aumento de temperatura en los sistemas de control para evitar el deterioro en dichas condiciones. A pesar de atenuarse el efecto a medida se acerca la temperatura a una temperatura media, para temperaturas mayores no se continúa la tendencia y el *plating* es similar al de la temperatura ambiente. En adición, se observa que a temperatura constante este fenómeno se ve favorecido a C rate mayores y el tamaño de la SEI no se ve drásticamente afectado con dicha variación. Al analizar la evolución de la degradación a lo largo de la totalidad del ciclado otra conclusión es que la pérdida de capacidad observada fue por *plating* en los ciclos iniciales y en etapas posteriores por crecimiento del SEI.

Respecto al aporte de cada mecanismo de degradación [42], se analiza a través capacidad incremental en baterías de grafito y cátodo con mixtura de NMC₁₁₁ y LiMn₂O₄, descargando a 2C con pausas de 4h entre etapas. A velocidades de carga menores a 5C se observa que la degradación empieza con una caída que se puede aproximar a lineal y luego se acelera a una altura alrededor de 500 ciclos. A través de capacidad incremental, se detectan mecanismos de LLI en todo el ciclado y LAM en ambos

electrodos después de que la degradación aumenta su velocidad, a la vez que se descarta un aumento de resistencia interna como causante del EOL, pero se puede notar una aparición luego del envejecimiento severo. [42], [44].

En la misma línea, otro resultado para tener en cuenta [45], cuyos hallazgos se esquematizan en la figura 23, consta en el estudio del efecto de la carga rápida a temperaturas bajas y altas por IC y EIS. Por una parte, a bajas temperaturas, se observa *Li plating* y crecimiento de la SEI en la parte del ánodo y el proceso tiene energía de activación negativa, por lo que se favorece al bajar la temperatura. La explicación de dicho signo de la energía de activación está vinculada con procesos exotérmicos de adsorción y desorción de moléculas de electrolito en el litio depositado. Por otra parte, para altas temperaturas, se observa un crecimiento del SEI catódico con energía de activación positiva, por lo que el proceso se favorece al aumentar la temperatura además de observarse roturas en el material mientras que el ánodo no presenta cambios significativos. En comparación entre ambos casos, el envejecimiento fue significativamente mayor a temperaturas bajas.

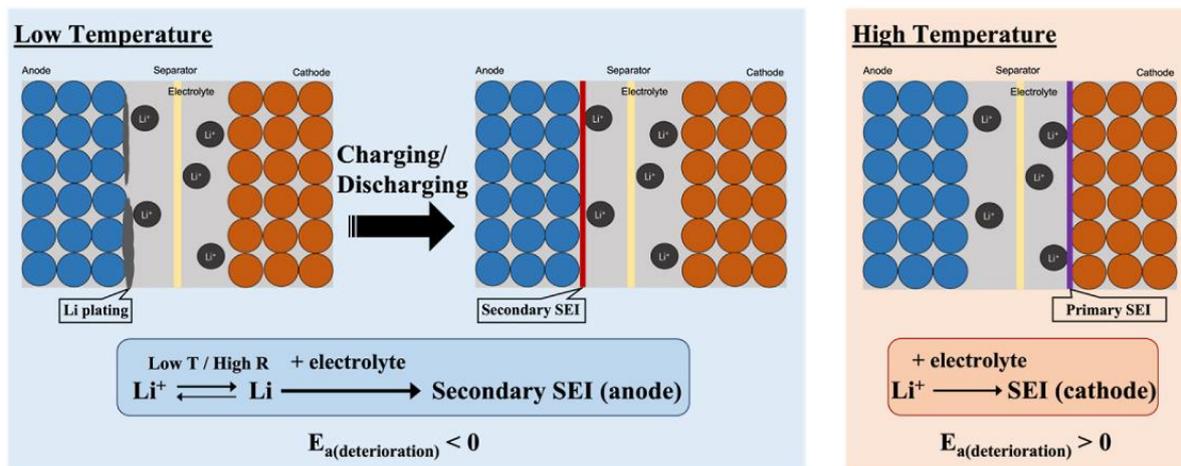


Figura 24. Procesos que ocurren en carga rápida a baja temperatura y alta temperatura [45].

1.5.5.3. Gestión del SOC y DOD

La profundidad de descarga (DOD por *depth of discharge*) es influyente en el desempeño de las baterías de litio, pero dicha influencia es variable según el material catódico. En comparación con el LFP y las NMC, las baterías NCA sufren mayor influencia con el rango de DOD. Es destacable que el rango de intervalo de descarga es el factor que acelera la degradación en mayor medida respecto al límite inferior o el límite superior, aunque se suele recomendar evitar los extremos, la figura 25 muestra efectos de trabajar con SOC excesivamente bajo. Por ejemplo, limitando el DOD entre 10% y 70% la degradación es más lenta que con DOD 0% a 100%, los efectos de un DOD alto se resumen en la figura 26. De todas maneras, para baterías LFP y NMC este factor es despreciable frente al impacto de la temperatura y el C rate [9], [28].

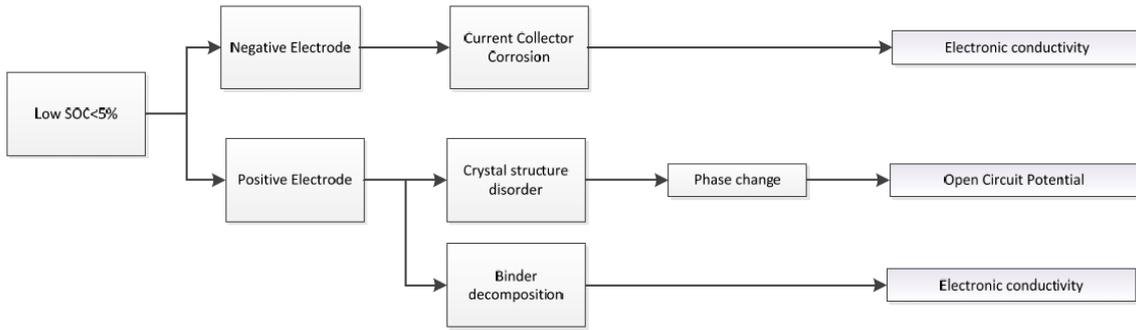


Figura 25. Diagrama de flujo de los mecanismos de degradación posibles en operación en SOC bajos [28].

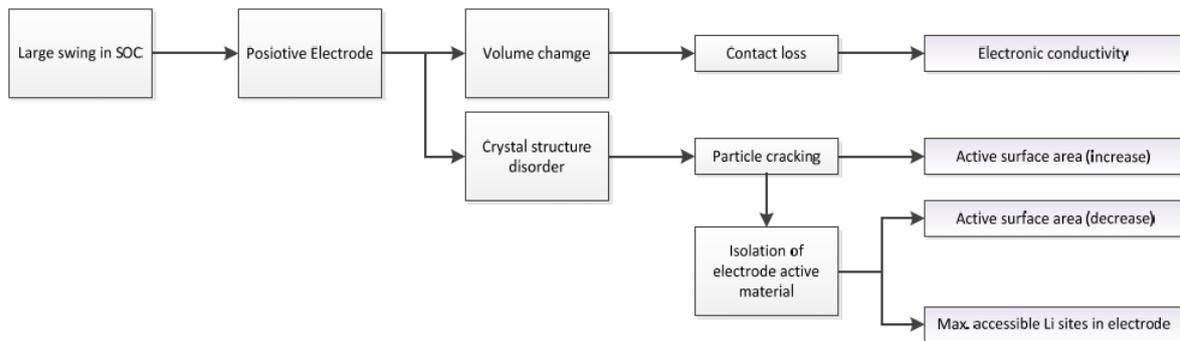


Figura 26. Diagrama de flujo de los mecanismos de degradación posibles en operación con rangos amplios de SOC [28].

Experiment factors	Conclusions	Mechanisms
NCA battery: DOD Temperature	Narrow-band DOD suppresses the adverse influence of high temperatures on battery capacity degradation	Micro cracks on the cathode
LFP battery: DOD Temperature Discharge rate Cycle time	Aging effect at C/2: Temperature > DOD Cycle time > DOD	Loss of active lithium ions Cathode degradation
NCM battery: DOD Temperature Power Average SOC	Aging effect: power > cycle time > DOD > average SOC High power: resistance decrease	High power: Formation of lithium dendrite Micro short circuits Removal of resistive layers

Tabla 8. Comparación entre efectos de degradación sobre distintos tipos de química del cátodo [9].

1.5.5.4. Autodescarga y envejecimiento calendario

Además de todas las variables individuales nombradas, se han detectado otros factores que hacen a la degradación que son la autodescarga y el envejecimiento calendario o *calendar aging*, los que luego en conjunto con otros factores como C rate de carga y descarga, la temperatura, gestión de SOC y DOD terminan determinando la dependencia de la trayectoria.

La batería sufre degradación a través del ciclado, pero también sufre degradación en períodos de inactividad. Estas reacciones de degradación sin estar siendo ciclada pueden ser reversibles (autodescarga) e irreversibles (que conforman el envejecimiento calendario y están ligados a la temperatura de almacenamiento, nivel de SOC al inicio del período y el tiempo total de inactividad). Se han reportado diversas causas de la autodescarga, que pueden ser: fuga de electrones interna o externa, fuga de electrolito, reacciones entre electrodo y electrolito, disolución de material activo, pasivación de electrodo y descomposición mecánica. Entre dichos factores, la pérdida de iones de litio activos es la principal causa de degradación durante el almacenamiento de la batería. Con relación a la gestión antes nombrada del SOC, esto también es relevante debido a que existen sugerencias o directamente protocolos a seguir para tiempos de larga inactividad dados por los fabricantes, por lo que entender y predecir dichos mecanismos se hace primordial ya que según se estima, en EV aproximadamente el 90-95% de la vida de la batería es inactividad [9], [46], [47].

El *calendar aging* depende de distintos factores y no es el mismo para cualquier química ni cualquier condición de operación. No hay un consenso final sobre la dependencia de este fenómeno con la variable tiempo, si bien la mayoría de los estudios sugieren una dependencia con $t^{1/2}$, existen reportes de dependencia con $t^{3/4}$ e incluso lineal con t . La comparación arroja que, las baterías de litio-cobalto tienen mejor resistencia a aplicaciones en las que no se podría evitar la alta temperatura, para aplicaciones que requieren largos períodos a alto SOC las que tienen mejor performance son LFP o NCA y los ánodos de LTO resiste mejor el envejecimiento calendario que el grafito sobre todo en SOC medios y altos [46].

1.5.5.5. Dependencia de la trayectoria

Por último, otro aspecto a destacar es la dependencia de la trayectoria o *path dependency*. En resumen, es el estudio de cómo el envejecimiento por calendario, el tiempo de inactividad, la naturaleza del ciclado o la temperatura intervienen en la degradación. Previamente, se estudiaban el *calendar aging* y el *cyclic aging* como mecanismos independientes y en los modelos que los combinaban simplemente añadía la contribución de cada uno por separado. Hoy en día se conoce que esto puede dar resultados imprecisos para el modelado y la predicción. Si bien no siempre se cuantifica el efecto de igual forma, se puede decir que en todos los casos períodos de carga/descarga rápidos pueden ver su efecto de acelerar la degradación disminuido por períodos de carga/descarga lentos o de inactividad. Esta rama de los estudios de la degradación puede aportar considerablemente para la predicción del RUL de baterías de litio en general, pero en particular en el caso de los EV, sabiendo que

la trayectoria puede ser beneficiosa para prevenir el envejecimiento porque, como se ha nombrado, la gran mayoría de la vida útil de la batería la misma está en reposo [26], [46], [47].

En particular, en ensayos sobre baterías de grafito/NCA, se observó que en ensayos a igual temperatura la mayor influencia está dada por el C-rate. A alta C-rate la diferencia en degradación entre tiempos de inactividad cortos y largos es alta y se observa mayor retención de capacidad cuando los descansos son más largos, pero a bajas C rates dicha diferencia no es considerable y puede valer la suposición que los mecanismos se suman de manera independiente. En estos análisis, la diferencia de degradación específicamente relacionada al *path dependency* puede ser atribuida a una pérdida de material activo que, a su vez, podría ser causado por cracking del electrodo y pérdida de contacto eléctrico [47].

1.6. Análisis de la degradación

El diagnóstico de los métodos de degradación de las baterías de litio incluye tres principales categorías: basados en desensamble o post-mortem, análisis basado en curva, o análisis basado en modelo. De ellas, el análisis post-mortem necesita que la batería sea retirada de la operación, por lo que suele ser denominado también como técnica destructiva y, por consiguiente, no puede ser utilizada en línea. Los análisis basados en curva o basados en modelo se basan en mediciones externas, por lo que pueden servir para estimar la degradación en simultaneo con el funcionamiento por lo que constituyen una técnica no destructiva [9], [32].

Al respecto, resulta esencial contar con un valor preciso del estado de salud para entender los posibles cambios en los mecanismos de degradación o la aparición de mecanismos nuevos. Con ese objetivo, las formas de estimar el SOH se dividen principalmente en tres categorías: mediciones directas, métodos basados en modelo y aproximaciones dirigidas por datos. Las mediciones directas suelen ser resultados de experiencias como ciclos de carga y descarga completa, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por *electrochemical impedance spectroscopy*), caracterización por pulsos de potencia híbridos (HPPC, por *hybrid power pulse characterization*) son relativamente simples de implementar, pero por sus características son difíciles de practicar en un EV [9], [32]. Por fuera de estas tres categorías, también es de orden destacar que tanto con los modelos como las aproximaciones dirigidas por datos se suele usar distintos tipos de inteligencia artificial (AI, por *artificial intelligence*) en combinación con cualquiera de ellos, ya sea para filtrar y corregir datos o para entrenar redes neuronales que lleven a cálculos más precisos. Por otra parte, también existen aproximaciones que utilizan herramientas de AI sin tener en cuenta los mecanismos de degradación para construir su diagnóstico y luego predicción únicamente a base de datos operativos recabados [32], [48].

Los análisis a través de modelo emplean circuitos equivalentes o modelos físicos y/o electroquímicos para la estimación del SOH. Sus principales dificultades son que algunos de los modelos electroquímicos o físicos suelen contener ecuaciones diferenciales de derivadas parciales llevando a un costo computacional alto y que la obtención de datos requeridos por los modelos puede ser compleja. [32], [49].

Las aproximaciones dirigidas por datos se basan en mediciones de la mejor calidad posible de variables relacionadas a la degradación y aplican algoritmos para llegar a los resultados. En principio tienen menor cantidad de cálculo por no depender de modelos, pero la obtención de datos y su manejo puede ser un reto importante en la aplicación [32], [49].

1.6.1. Análisis post-mortem

El análisis post-mortem consiste en desensamblar baterías ya envejecidas en un ambiente controlado y observar componentes y propiedades de las baterías para determinar los mecanismos de degradación por análisis materiales. Se necesitan tomar recaudos para la seguridad y evitar la contaminación en el desensamblado que principalmente incluyen: En primer lugar, la prevención del cortocircuito interno y el testeo no destructivo con tecnologías como tomografía computarizada o

rayos X para determinar la posición de corte antes de abrir la batería. Segundo, trabajar en un ambiente de gas inerte y humedad controlada para asegurar que el desensamblado es seguro y libre de contaminación. Una opción común es una cámara de guantes rellena de argón, y a veces, el gas puede ser nitrógeno, aunque este puede llegar a reaccionar con litio para dar Li_3N . Por último, se debe evitar la contaminación cruzada de componentes por contacto al desensamblar. Las muestras de componentes extraídos deben ser enjuagadas con solventes orgánicos como dimetil carbonato, dietil carbonato o etil metil carbonato antes de llevar a cabo el análisis. Basado en el tipo de análisis fisicoquímico se pueden distinguir tres tipos de análisis post-mortem: análisis morfológico, análisis de composición y análisis estructural. Cabe destacar que ningún método abarca la totalidad de las reacciones de degradación y los métodos suelen ser combinados para dar una visión más acabada de la influencia de los mecanismos presentes [9].

El análisis morfológico consiste en el uso de microscopía para analizar la superficie de los componentes. Los métodos incluyen microscopía óptica, microscopía de escaneo de electrones (SEM por *scanning electron microscopy*), y microscopía de transmisión de electrones (TEM por *transmission electron microscopy*). De ellas, la óptica tiene la menor resolución y se pueden divisar detalles a la escala micrométrica como *cracks* en el recubrimiento de los electrodos. Tanto TEM como SEM tienen altas resoluciones con capacidad de diagnosticar el envejecimiento de partículas de material activo y su selección depende del tipo de muestra y resolución deseada dado que la SEM requiere ambientes de vacío y la TEM tiene mejor resolución, pero requerimientos más estrictos de tamaño de muestra y pureza limitando su aplicación [9].

El análisis de composición incluye la determinación de composición y elementos, concentración de distribución de elementos sobre las superficies e interiores y la valencia química de los elementos. Los métodos frecuentemente usados son análisis de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX, por *energy dispersive X-ray spectroscopy*), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por *X-ray photoelectron spectroscopy*) y los de plasma acoplado inductivamente (ICP, por *inductively coupled plasma*) atómica de emisión u óptica de emisión (ICP-AES e ICP-OES, por *inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy* e *inductively coupled plasma optical emission spectroscopy* respectivamente). EDX puede caracterizar la composición elemental de materiales activos y detectar la concentración de masa de los distintos elementos. XPS puede observar cambios de composición elemental a diferentes profundidades. Por último, el ICP-AES puede demostrar la presencia de metales de transición en la disolución y detectar el crecimiento de la capa SEI a través de las diferencias de concentración de litio en los electrodos [9].

El análisis estructural se basa en la recolección de la información de la estructura cristalina en la superficie como puede ser el arreglo de los átomos, el tamaño de cristal y su orientación. El método utilizado principalmente es la difracción de rayos X (XRD, por *X-ray diffraction*). Del análisis de su espectro, la intensidad y la cantidad de los picos de XRD se puede dilucidar la degradación de los electrodos y cambios en la capa SEI y parámetros reticulares de materiales activos [9].

1.6.2. Métodos basados en curvas

El análisis de capacidad incremental (ICA, por *incremental capacity analysis*) y el análisis de voltaje diferencial (DVA, por *differential voltage analysis*) basados en batería en curvas de potencial de circuito abierto y son ampliamente adoptados en análisis de degradación. La curva de OCV puede presentar fuertes variaciones frente a cambios en la operación de la batería y a cambios ambientales. Por lo que, mediante transformaciones matemáticas de esta, amplifican la influencia de la degradación llevando a la adopción del ICA y DVA. La figura 27 muestra una curva IC y una DV del ciclado de la misma batería.

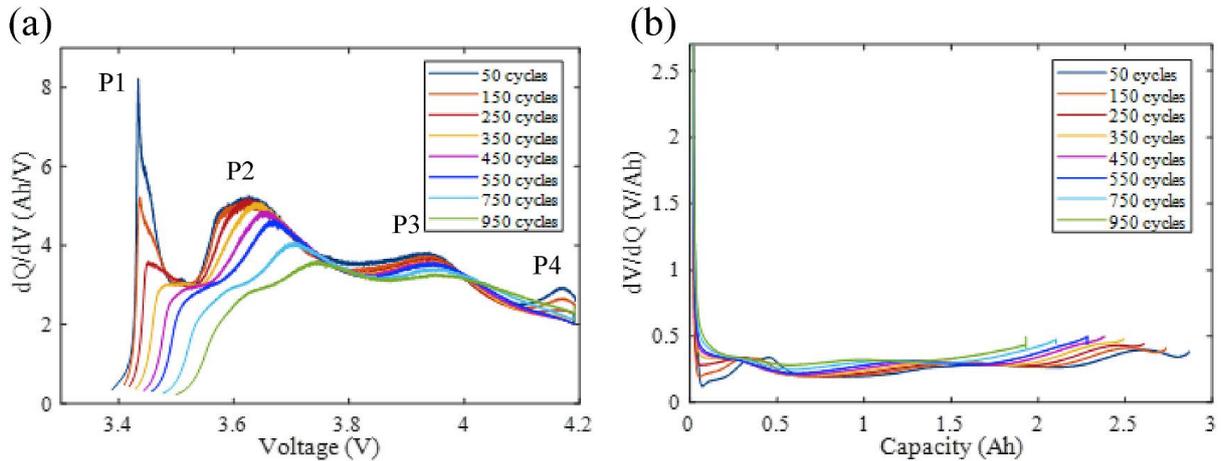


Figura 27. Evolución a través del ciclado de la curva IC (a) y DV (b) de una batería NCA/grafito [9].

1.6.2.1. Capacidad incremental (IC)

La capacidad incremental (IC, por *incremental capacity*) y el voltaje diferencial (DV, por *differential voltage*) son llamados métodos diferenciales por basar su análisis en el estudio de derivadas de determinadas variables respecto a otras. Algunos autores recomiendan evitar el análisis a través de voltaje diferencial prefiriendo el de capacidad incremental porque el primero genera una curva más plana y sensible a ruido [9], [50]. Existen ensayos en baterías de vehículos eléctricos comerciales con resultados concordantes de curva IC a nivel celda y nivel batería de EV [51]. La figura 28 muestra como a partir de las curvas se pseudo-OCV y las medidas de capacidad se construyen las curvas IC experimental, de la que luego se identifican los mecanismos de degradación y se puede cuantificar su efecto en el funcionamiento de la batería.

El estudio de la capacidad incremental sigue el diferencial de la capacidad de carga (q) respecto al voltaje de la batería (v) de la forma $IC = \frac{dq}{dv} \approx \frac{\Delta q}{\Delta v}$. Con esto, si la capacidad está medida en Ah y el voltaje en V se analiza la curva IC (Ah/V) en función del voltaje (V). Tiene las ventajas de tener una relativa baja complejidad de cálculo con la contrapartida de tener peor precisión que otros métodos. Por lo general, requiere la aplicación de filtros para lograr una curva suavizada por el ruido que pueden llegar a tener los datos experimentales [9], [32], [50], [51].

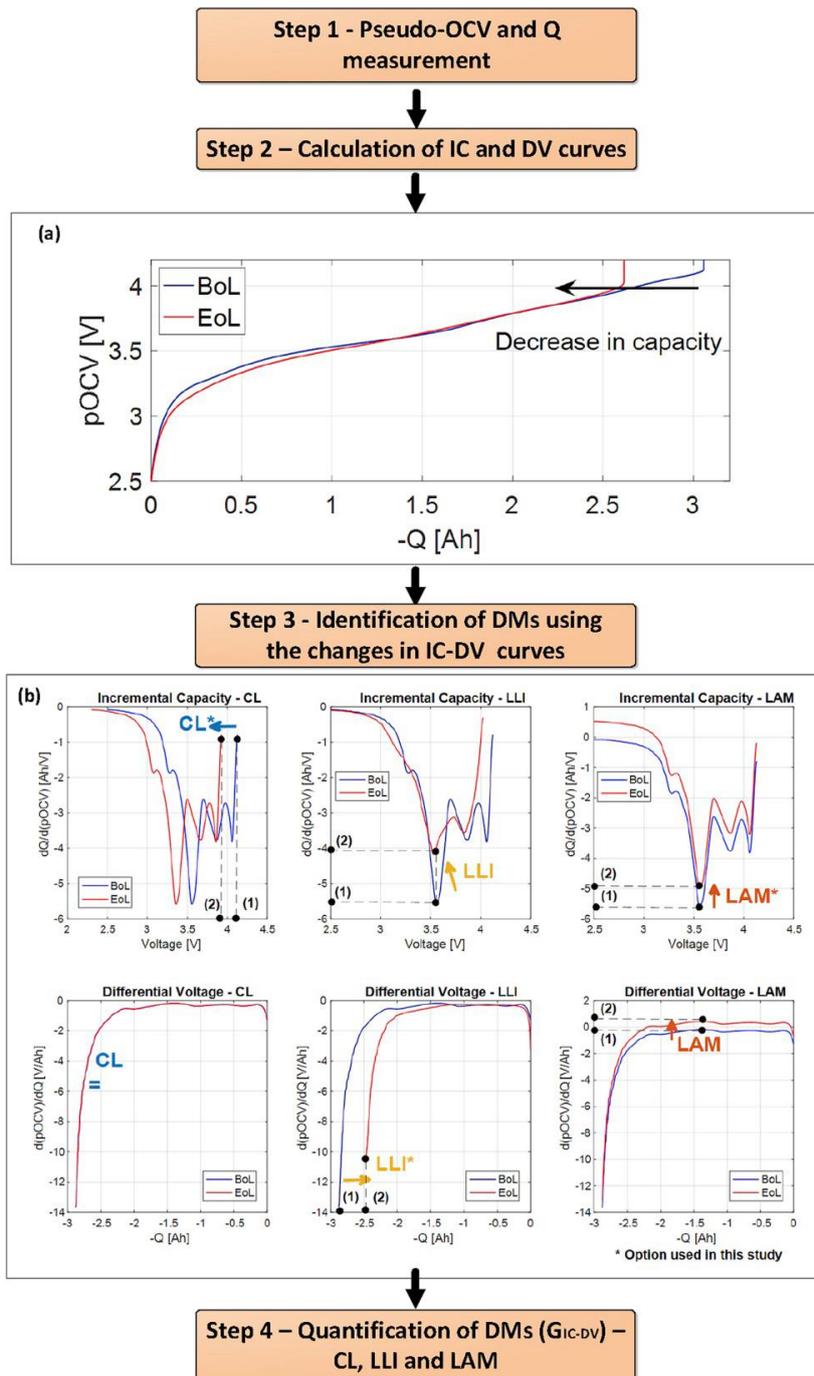


Figura 28. Esquema de procesamiento de datos, construcción y análisis de curvas IC descrito por Pastor-Fernández, et al, con ejemplos de detección de los tres modos de degradación comunes [29].

En un IC cada pico tiene una forma única, una determinada intensidad y posición y muestran un proceso electroquímico que transcurre en la celda. En particular, los picos representan equilibrios de fase en el ánodo y el cátodo. La altura del pico describe la velocidad de transferencia de carga para un determinado valor de voltaje, el área debajo del pico muestra la cantidad de carga transferida en un rango de voltajes. Diversas investigaciones han demostrado que estas características de los picos o los valles observados en la curva IC pueden ser utilizados para estimar la capacidad de la batería [51], [52]. Una caída en la altura de un pico a medida que se cicla la batería puede estar asociado a LLI y/o LAM y un corrimiento de su posición a potencial mayor refleja un aumento de su resistencia interna. Otra

deducción de la curva es que si no llega a cero en el voltaje de cut-off, existe aumento de resistencia interna que produce subdescarga [32], [42], [52].

La naturaleza química de los electrodos define el tipo de curva a esperar. Un cátodo NCA puede tener tres transiciones de fase, pasando de hexagonal a monoclinico, luego a otra hexagonal y por último a otra hexagonal distinta (H1-M-H2-H3) mientras que el ánodo puede tener cuatro transiciones de fase (C6-C72-C36-C18-C12). Con las transiciones de fase superpuestas, la curva IC resultante puede mostrar cuatro picos como se ven en la figura 27. Otro ejemplo puede ser una batería LFP que tiene tres picos por cambios de fase en el ánodo y uno por el cátodo [9].

Existen diversos ensayos de estimación de SOH a partir de curvas IC, aplicando diversa cantidad de filtros o con métodos de AI para construir las correlaciones que luego se aplican a los datos recolectados. Dado que en la operativa de las baterías puede no ser realizable un ICA a baja corriente, diversos autores han ensayado la exactitud de modelos construidos a partir de la curva con corrientes más comunes en la práctica. Teniendo en cuenta lo indicado, el estudio de una curva IC a C rate bajos muestra picos mejor definidos y con menor influencia de la polarización. Al aumentar el C rate los picos se pueden fusionar y la pérdida de exactitud es más notoria para baterías LFP que NMC/LTO por tener los primeros picos más angostos, lo que limitaría su aplicación en EV. Hay estudios que han demuestran que el IC no pierde exactitud en cargas parciales a pesar de que no se puede construir la curva completa (DOD < 100%), lo que apoya su implementación en EV. En aplicaciones en línea otro aspecto a cuidar es la temperatura, ya que variaciones de algunos grados pueden comprometer seriamente los resultados dada la naturaleza de altura y posición de los picos [51], [53], [54]. Al respecto, también es posible plantear un método a través de AI con filtro Kalman (KF, por *Kalman filter*) para corregir la curva parcial y con los datos de dicha curva, construir la curva completa [54]. La tabla 9 muestra el error RMSE (*root-mean-square error*) o MAPE (*mean average percentage error*) para distintas químicas catódicas y C rate de trabajo.

Una herramienta para construir las correlaciones a partir de los resultados de la curva IC que se ha popularizado es la de entrenar un modelo de regresión de vectores de soporte (SVR por *support vector regression*, también referido como *support vector machine*, SVM). Weng et al [50], constuyó un modelo de este estilo entrenado con información de los picos de la curva IC para estudiar la degradación de baterías LFP y predecir con un máximo de 1% de error el SOH a la vez que recomienda utilizar programación lineal (LP-SVR) para entrenar el modelo en vez de programación cuadrática (QP-SVR) por su costo computacional. Respecto a la exactitud de los distintos de métodos de AI para estimar el SOH a partir de puntos característicos de la curva IC, se conoce una comparativa en base a datos experimentales de baterías NCA. Los métodos evaluados fueron *long short-term memory* (LSTM), *artificial Neural Network* (ANN) y SVM. Los resultados obtenidos son satisfactorios para los tres métodos, alcanzando los menores valores de porcentaje de error medio (MAPE, por *mean absolute percentage error*) y error cuadrático medio (RMSE, por *root-mean-square error*) a través del LSTM [32].

Existen diversos registros en la literatura de la relación entre puntos de interés en la curva IC y el SOH para el caso de celdas NMC. A través de estudios de ciclado a distintas condiciones en celdas NMC, fue encontrado que con la información de dos picos y un valle se puede estimar con errores menores o iguales al 2,5%, con pruebas con rango de DOD entre 60% y 100% [53]. En experiencias semejantes, se ha obtenido un r^2 mayor a 0,95 entre la altura de determinados picos y el SOH con el agregado de haber comprobado la robustez del método con SOC inicial menor al 60% [54]. En la misma línea, para

ver si la temperatura incide en los resultados, a través de ensayos ciclando a distintas temperaturas entre 0 °C y 45 °C el error máximo de estimación fue de 1%, por lo que se puede afirmar que se puede construir una correlación que se ajuste a distintas temperaturas [55]. Otro resultado similar se obtuvo ciclando baterías LiFePO₄ además de las NMC ciclando entre 150 y 400 veces. De los puntos notables de la curva IC generada como alturas de pico, posición y área se entrena un modelo SVR consiguiendo un error máximo menor al 3% con MAE (*mean average error*) de 1,64% y RMSE de 1,89% [56]. En la misma línea, en ensayos llevados a cabo a diferentes temperaturas y extremos de SOC en los que se extrajeron 12 distintos indicadores correspondientes a las alturas de cuatro picos y dos valles de sus curvas y sus correspondientes voltajes. Se pusieron a prueba todos los indicadores derivados de puntos de interés de la curva observándose que, mientras que algunos no lograban ajuste satisfactorio otros alcanzaron un r² de 0,99 y 3% de RMSE [57]. Un estudio en paralelo de baterías cicladas y con envejecimiento calendario fue realizado sobre celdas NMC/LMO con el objetivo emular las celdas de la batería del EV BMW i3 para posteriormente poner a prueba el modelo resultante en vehículos de dicho modelo con historia de kilometraje. Se realizaron ensayos a temperaturas distintas, con C rate entre 0,5 C y 1,5 C para construir una correlación lineal con el voltaje del segundo pico extraído de la curva IC. Luego, mediante una regresión múltiple lineal la estimación de SOH en los vehículos en circulación el error mayor observado en la estimación fue de 5,75% con un RMSE de 2%, con magnitudes de error similares en los ensayos de celda y de vehículo, observando que el error aumenta a mayor degradación [52].

Error	Relevant Features	Chemistry
0.85% RMSE		Rate C/3
1.58% RMSE	IC curve smoothed with moving average filter and Gaussian filter. Peak area as FOI. Second-degree polynomial curve fitted to the data to model the correlation.	Rate 1C
1.57% RMSE		Rate 2C
1.37% RMSE		Rate C/3
1.60% RMSE		Rate 1C
4.72% RMSE		Rate 2C
2.12% RMSE		Rate C/3
2.33% RMSE		Rate 1C
1.33% RMSE 4.25% MAE	Comparison between cell and vehicle levels (battery pack). Rate C/2, position of peaks and valleys used as FOIs.	NMC
2.92% RMSE 8.54% MAE		LMO
<2.5% MAPE	Rate C/2. Linear regression function, established by using the Matlab curve fitting toolbox, used for associating FOIs (monotonic trends in the positions of peaks and valleys) with capacity fading.	NMC
2.69% RMSE	Filtering with a robust cubic smoothing spline method. Robust linear regression with bisquare method used for associating FOIs with capacity fading.	Peak height ratio as FOI. RMSE of peak height ratio is 0.49% if low noise is introduced and 1.55% if high noise is introduced.
4.44% RMSE		Peak height value as FOI.
8.69% RMSE		Peak area as FOI.
<1% MAPE (except for a few outliers)	SVR used for associating FOIs (peak heights) with capacity fading.	LFP
1.41% RMSE	OLS method used for associating FOIs (peak height and peak area) with capacity fading.	
1.08% RMSE	Ridge regression used for associating FOIs (peak height and peak area) with capacity fading.	LFP
2.78% RMSE	Linear regression with Pearson's product-moment correlation-based peak area selection method used for associating FOIs with capacity fading.	

Tabla 9. Error de estimaciones de SOH por modelos construidos a través de datos obtenidos de la curva IC [51].

En ensayos con baterías NCA/grafito y baterías LFP/grafito se diferenci6 la ca6da de picos de la curva IC entre LLI y LAM seg6n la forma de la ca6da y su correspondencia en la curva DV, adem6s de ver una forma de interpretar el CL. Por un lado, la ca6da de los picos IC con movimiento hacia voltaje mayor en conjunto con movimiento a capacidades menores en la curva DV la atribuye a LLI. Mientras que una ca6da de pico IC a voltaje constante con decrecimiento de la profundidad de los valles DV a capacidad constante se deduce como LAM [29], [33], [58]. La tabla 10 muestra el mecanismo de degradaci6n asociado al comportamiento de los picos observado en las curvas IC.

Change in IC curve	Unit	Change in DV curve	Unit	Most pertinent DM	Potential ageing mechanisms	Most pertinent observed effects
Shifting toward lower voltages.	[V]	Lack of change.	[Ah]	CL	Current collector corrosion. Binder decomposition.	PF CF
Decrease of the height of the peaks and shift toward lower or higher voltages.	[Ah V ⁻¹] and [V]	Shifting toward lower capacities.	[Ah]	LLI	Electrolyte decomposition. Oxidation of electrolyte. Lithium plating. Formation of Li grains. Solvent co-intercalation.	CF & PF PF CF & PF CF & PF CF & PF
Decrease of the height of the peaks at approximately constant voltage.	[Ah V ⁻¹]	Decrease of the depth of valleys at approximately constant capacity.	[V Ah ⁻¹]	LAM	Electrode decomposition. Oxidation of the electrolyte. Intercalation gradient strains in the active particles. Formation of Li grains. Crystal structure disordering. Transition metal dissolution. Solvent co-intercalation.	CF & PF CF & PF CF & PF CF CF & PF PF CF & PF

Tabla 10. Efectos sobre las curvas IC y DV de los modos de degradaci6n y sobre la capacidad y la potencia extra6ble [33].

1.6.2.2. Voltaje diferencial (DV)

De manera complementaria al IC, el DV se obtiene a través del diferencial de voltaje respecto a la capacidad (dV/dQ) y también puede utilizarse para identificar procesos de degradación en la batería.

Como se puede ver en la figura 29, la curva DV se relaciona con la curva IC. Los valles de la curva DV representan los picos de la IC, siendo las transiciones de fase y los picos de la curva DV coinciden con los valles de la curva IC que simbolizan las fases únicas. Por lo tanto; los efectos del envejecimiento son consistentes entre una curva y la otra, pero algunos efectos pueden distinguirse mejor en una de ellas como la pérdida de capacidad de cada transición de fase que se puede obtener midiendo la distancia entre cada pico de la curva DV. Por otra parte, $\frac{dV}{dQ}$ puede ser transformado (46):

$$\frac{dV}{dQ} = \frac{d(V_{\text{cátodo}} - V_{\text{ánodo}})}{dQ} = \left(\frac{dV}{dQ}\right)_{\text{cátodo}} - \left(\frac{dV}{dQ}\right)_{\text{ánodo}}$$

Ecuación 64. Voltaje diferencial por electrodo [9].

Por lo que siguiendo el voltaje de ánodo y cátodo por separado, al analizar cada curva se puede distinguir la pérdida de capacidad en un electrodo u otro para saber cuál de ellos tiene mayor aporte en la degradación [9].

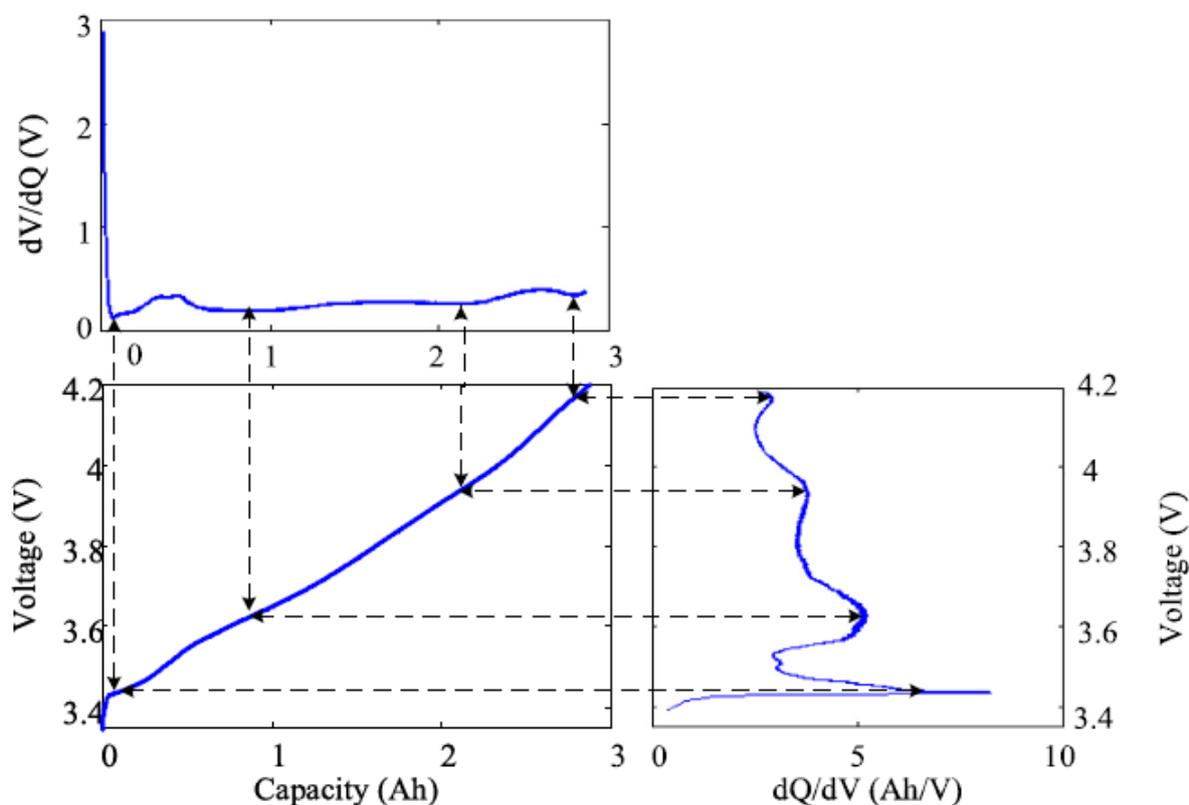


Figura 29. Relación entre curvas IC y DV [9].

1.6.3. Métodos basados en modelos

Los métodos basados en modelos ajustan parámetros medidos en base a ecuaciones teóricas o empíricas e incluyen al método de espectro de impedancia electroquímica (EIS, por *electrochemical impedance spectrum*) y al modelo de identificación de parámetros electroquímicos, también referido como modelo electroquímico (EM, por *electrochemical model*).

1.6.3.1. Espectro de impedancia electroquímica (EIS)

El espectro de impedancia electroquímica consiste en estudiar la respuesta de la batería a estímulos de baja intensidad a corriente alterna (AC, por *alternating current*) estando la batería en estado de circuito abierto o bajo una polarización estable de corriente directa (DC, por *direct current*). La respuesta a la señal inicial es una corriente sinusoidal con un cambio de fase eléctrica. La respuesta armónica del sistema puede ser utilizada para calcular la impedancia AC electroquímica. Este procedimiento se resume en la figura 30 [9], [51]. La tabla 11 muestra el mecanismo de degradación asociado a los efectos observados en las gráficas de EIS.

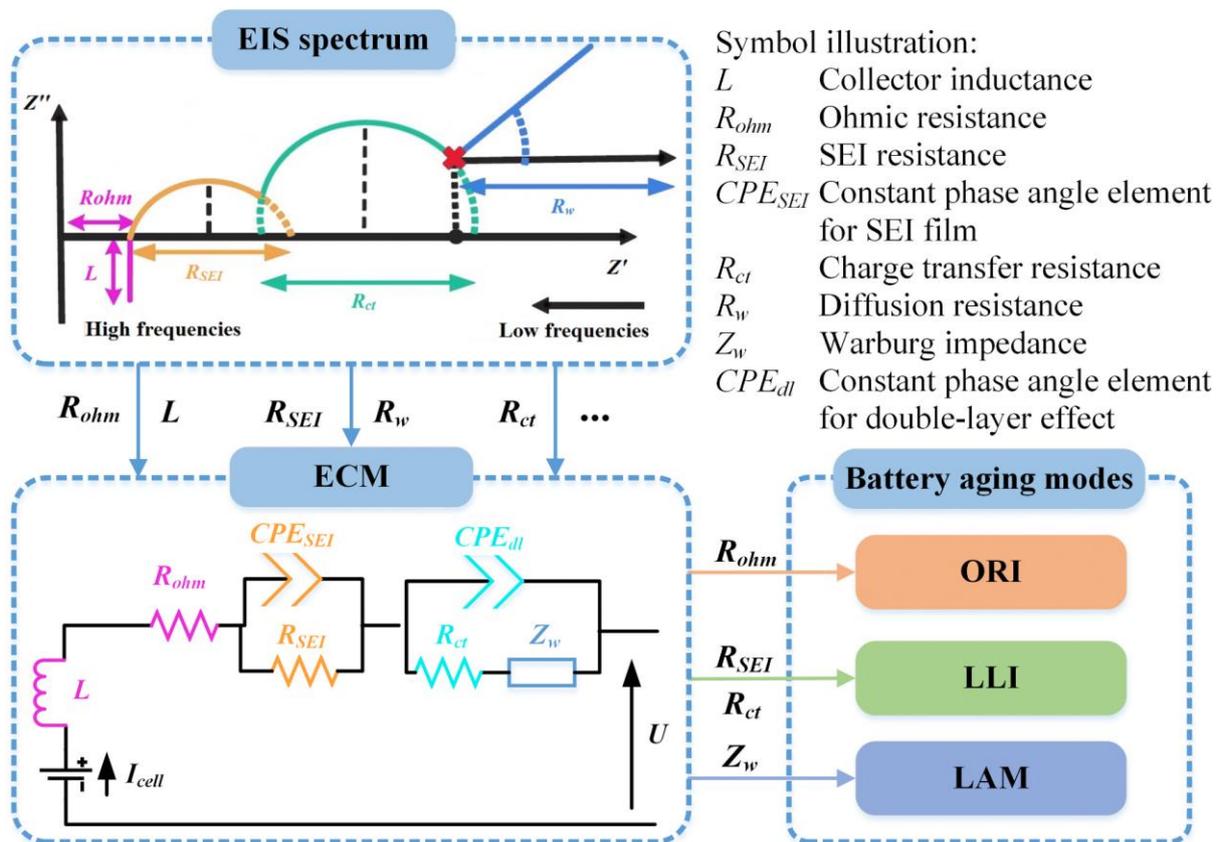


Figura 30. Aplicación del método EIS y posterior determinación de los modos de degradación [9].

El espectro EIS a partir de datos experimentales se representa por un gráfico de Nyquist, como en la figura 30, o de Bode a los que luego se les ajusta un circuito eléctrico equivalente (ECM, por *equivalent circuit model*). En el gráfico de Nyquist, el eje horizontal representa componentes resistivos o parte real, mientras que en el eje vertical se muestran los componentes reactivos o parte imaginaria [9], [51].

A modo de ejemplo, tomando el circuito mostrado en la figura 30: La primera parte en magenta la conforman R_{ohm} y L representando el aumento de resistencia interna, donde R_{ohm} es la suma de la resistencia óhmica del *binder*, colectores de corriente, electrodos y electrolito, mientras que L indica la inducción que ocurre en el colector. R_{ohm} se calcula resolviendo la intersección del espectro con el eje real de la gráfica Nyquist y L se determina como la parte imaginaria de la impedancia a altas frecuencias. La segunda parte en anaranjado se compone por CPE_{SEI} y R_{SEI} que se relaciona al crecimiento, descomposición y nueva formación de capa SEI. R_{SEI} se puede calcular como el diámetro del primer semicírculo desde las altas frecuencias. La última parte en tonos de azul reúne en paralelo a CPE_{dl} y una serie de R_{ct} y Z_w . De manera análoga a R_{SEI} , R_{ct} es el diámetro del círculo de las frecuencias bajas y representa resistencia a transferencia de carga. CPE_{dl} muestra el efecto de la doble capa en la descarga de la batería que se correlaciona con la porosidad y la curvatura del electrodo. Por último, Z_w muestra la difusión de partículas activas entre electrolito y electrodo en las bajas frecuencias. Cada semicírculo indica un proceso electroquímico ocurriendo en interfases con naturaleza resistiva o capacitiva, por lo que su impedancia asociada es la combinación de ambos efectos. En este caso, R_{SEI} y R_{ct} reflejan el LLI por representar mecanismos en los que interviene el litio, y Z_w refleja el LAM [9], [51], [59].

AR-ECM component	Unit	Most pertinent DM	Potential ageing mechanisms	Most pertinent observed effects
Increase in R_{ohm}	[Ω]	CL	Current collector corrosion. Binder decomposition.	PF CF
Increase in R_{SEI} & R_{ct}	[Ω]	LLI	Electrolyte decomposition. Oxidation of electrolyte. Lithium plating. Formation of Li grains. Solvent co-intercalation.	CF & PF PF CF & PF CF & PF CF & PF
Increase in R_w	[Ω]	LAM	Electrode decomposition. Oxidation of the electrolyte. Intercalation gradient strains in the active particles. Formation of Li grains. Crystal structure disordering. Transition metal dissolution. Solvent co-intercalation.	CF & PF CF & PF CF & PF CF CF & PF PF CF & PF

Tabla 11. Posible explicación y mecanismo asociado para los parámetros que arroja el modelo EIS de una batería [9].

El análisis del EIS permite investigar la ocurrencia de fenómenos físicos o químicos dentro de un rango de frecuencias que previamente definido. Usualmente este método se usa como apoyo en medidas *offline*, ya que la toma de medidas *online* y los cálculos posteriores pueden tener una instrumentación e implementación compleja. Otra dificultad que puede tener la interpretación del gráfico es la posible superposición de semicírculos distintos que puede aparentar ser un círculo de mayor tamaño [9], [51].

La degradación actúa aumentando las resistencias y las componentes de impedancia, por lo tanto, conforme avanza el ciclado se va corriendo el arco hacia los extremos superior y derecho del gráfico de Nyquist. En casos de envejecimiento severo el gráfico se ve fuertemente distorsionado [51], [60].

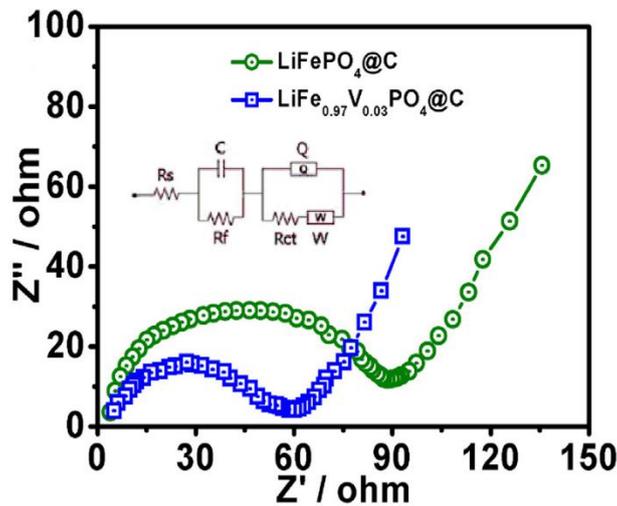


Figura 31. Gráficas de Nyquist de baterías de ánodo de grafito y cátodo de LFP (verde) y $\text{LiFe}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{PO}_4$ (azul) [60].

En línea con lo anterior, en el diagrama de Nyquist, lo que se observa en frecuencias medias a altas es el control cinético de los procesos mientras que a bajas frecuencias el control difusional. En la figura 31 se pueden observar dos gráficos de Nyquist experimentales de baterías con ánodo de grafito y cátodo LFP (verde) y $\text{LiFe}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{PO}_4$ (azul), mostrando como la adición de vanadio disminuye la resistencia a la transferencia de carga [60].

A pesar de estar reportado que este método puede brindar estimaciones de igual precisión o mayor que otros nombrados, la instrumentación para su aplicación en dispositivos en funcionamiento es compleja, sobre todo en dispositivos con alto voltaje o alta energía como los EV, por lo que no suele utilizarse para estimar degradación en línea y suele utilizarse como método de apoyo para aplicaciones fuera de línea [51].

1.6.3.2. Modelo electroquímico (EM)

Los modelos electroquímicos describen procesos físicos y químicos como reacciones electroquímicas, difusión, migración de litio y resistencia óhmica dentro de la batería. A partir de parámetros medibles en el funcionamiento de la batería, el EM permite seguir las reacciones específicas vinculadas a mecanismos de degradación específicos [9].

Algunos de estos parámetros incluyen, la fracción volumétrica de material activo, la velocidad de inserción de litio, el coeficiente de difusión de la fase sólida o líquida y propiedades de la capa SEI a medida que avanza el envejecimiento. La cantidad de reacciones secundarias o mecanismos posibles de algunos modelos provocan que el costo computacional sea elevado por la cantidad de variables y operaciones que realiza [8], [9]. En ese sentido se puede destacar que la evolución de algunos parámetros resulta un buen indicador de determinados mecanismos. Algunos ejemplos incluyen: La densidad de corriente de intercambio de la reducción del solvente es un aporte importante a la degradación. Cuando esta aumenta la pérdida de capacidad tiende a agravarse si las demás variables permanecen constantes. La pérdida de potencia entregable se puede determinar por el aumento de la resistencia de la capa SEI. La baja de coeficiente de difusión de electrolito refleja su consumo, por lo que seguir la conductividad del electrolito puede indicar su aporte a la degradación [9].

1.6.4. Comparación y perspectivas

La comparación de exactitud y aplicabilidad de estos métodos en el diagnóstico y pronóstico de la salud de las baterías depende de un análisis multifactorial. Dado que el objetivo principal es el seguimiento durante la operación, es necesario entender las limitaciones de las técnicas no destructivas en EV, dado que la degradación en estos puede ser un proceso muy lento que muestra efectos apreciables en meses o años. En primer lugar, a pesar de que se puede estimar la degradación desde lo cuantitativo, no siempre se puede alcanzar en detalle a conocer lo que se puede observar en las técnicas destructivas. Por diversos motivos no siempre se puede distinguir la degradación entre LLI o LAM, o si es LAM en cuál electrodo o si esta ocurre en la litiación o delitiación. Segundo, las condiciones de ensayo al validar estos métodos a veces distan bastante del uso a nivel usuario en varios parámetros como temperatura, C rate, Δ SOC, entre otros. Tercero, tanto la capacidad de reproducir a bordo el ensayo como su escalabilidad puede ser compleja. Por último, existe una falta de implementación de los modelos a nivel de hardware [29].

Technique	Advantages	Disadvantages
EIS	(a) Quick test duration (25 min/cell). (b) Possible for on-board implementation subject to SNR and time invariance. (c) Enable measurements at particular frequencies and SoC.	(a) Accuracy dependent on different sources: measurements and model. (b) Complex computation (requires fitting a model). (c) Not universal (model dependent).
IC-DV	(a) Accuracy dependent mostly on the measurement (C-rate used). (b) Possible for on-board implementation subject to charge/discharge C-rate. (c) Simple calculation. (d) Universal (model independent).	(a) Long test duration (10 h/cell). (b) Do not enable measurements at particular frequencies and SoC. (c) The effect of some DMs can be neglected (e.g. CL).

Tabla 12. Comparativa entre ICA-DVA y EIS [33].

Mediante ensayos de IC y EIS al mismo set de baterías existen comparaciones de ambos métodos concluyendo que su exactitud es similar, pero con la salvedad de que la naturaleza de cada técnica es distinta y cada una tiene ventajas y desventajas para su incorporación a un BMS mostradas en la tabla 12 [33].

Methods	Advantages	Disadvantages
Disassembly-based post-mortem analysis	Intuitive observation of the inside aging reactions	Irreversible destruction to batteries Complicated operation High experimental cost
Curve-based analysis	Non-destructive diagnosis Good versatility Low computational burden	Cross-validation required Noise handling trouble Restricted current rate to obtain the curves Sensitive to battery polarization
Model-based analysis	Non-destructive diagnosis Good versatility High accuracy	Heavy computational burden Interference by irrelevant parameters in the EM Hard to measure EIS Interference by contact resistance in EIS measurement

Tabla 13. Comparación de los métodos de diagnóstico de la degradación con ventajas y desventajas [9].

Se puede ver un resumen en la tabla 13. El análisis post-mortem tiene la ventaja de observar la degradación de manera intuitivamente, pero su principal desventaja es que se puede realizar solo una vez porque involucra el desensamble de la misma. Este método requiere operación compleja, los análisis tienen alto costo y dependencia de la precisión del equipamiento; por lo que se restringe a laboratorios especializados [9].

El método basado en curva suele ser combinado con el análisis post-mortem para obtener resultados más confiables. Desde el punto de vista computacional no tiene altos requerimientos, pero puede ser complicado el tratamiento de datos para que el ruido no perjudique los resultados de la curva IC y DV. En adición, el armado de la curva IC o DV requiere corrientes bajas, que puede ser difícil de lograr en aplicaciones prácticas [9].

Por otro lado, los métodos basados en modelos tienen versatilidad y alta exactitud, aunque se logran a través de un alto costo de cálculo. Dichos modelos tienen embebidas numerosas variables de las que no todas están vinculadas directamente con la degradación, lo que aumenta la posibilidad de errores de cálculo e interferencia de valores irrelevantes en resultados. El ensayo EIS requiere equipamiento especial y el resultado puede tener interferencias por los contactos en el circuito [9].

Los métodos mencionados permiten medir el SOH y estimar el RUL, además de brindar información sobre los mecanismos de degradación y su efecto. En el caso de los EM, algunos modelos se basan en mecanismos de reacciones químicas reales con parámetros con sentidos electroquímicos claros, por lo que se puede esperar que mejore su exactitud a expensas de una alta complejidad y su aplicabilidad puede ser limitada dado que puede ser sumamente específico del sistema. En contraste, los métodos basados en datos son independientes de modelos específicos, por lo que sus algoritmos y ajustes extraen la información de degradación de datos históricos. Entonces se trata de métodos de mayor flexibilidad y aplicabilidad que compensa la complejidad de los métodos EM. Se puede esperar que se construyan modelos con una hibridación entre estos y el *deep learning* u otros algoritmos inteligentes pueden aportar nuevas maneras de llegar al diagnóstico y pronóstico [9].

Más allá del método elegido también debe desarrollarse la comunicación y resolución del BMS. El diagnóstico a bordo está usualmente diseñado para sistemas de baterías específicos y la investigación futura en este sentido sigue siendo requerida. Por ejemplo, para que los modelos no pierdan exactitud frente a cambios de temperatura a la hora de realizar la extracción de puntos del ICA o DVA [9].

Las técnicas a base de *big data* están en desarrollo y existen aplicaciones ya implementadas. Una fuerte desventaja de estos es el tiempo y costo computacional que implica, por lo que una perspectiva de avance puede ser métodos de ahorro de cálculo sin perder precisión. También hay desarrollos de métodos basados en cálculos por nube y esto podría funcionar en *feedback* con el BMS del EV para luego ejecutar las acciones necesarias. Esto podría funcionar con los modelos vistos o con otros más complejos e integrados que podrían ser parte de los BMS de futuras generaciones [9].

1.7. Vehículos eléctricos (EV)

En la operación de las baterías en los vehículos eléctricos, los sistemas de administración de la batería siguen diversos indicadores como el estado de carga y el estado de salud (SOC y SOH, respectivamente). El estado de carga es el porcentaje de carga remanente respecto al total posible, mientras que el estado de salud mide en porcentaje la capacidad máxima actual respecto a la capacidad nominal de la batería para cuantificar el efecto de la degradación [9].

1.7.1. Mercado de EV y perspectiva de los consumidores

En lo que refiere específicamente a vehículos con propulsión parcial o total a electricidad, por tamaño de vehículo, existe un dominio claro de los vehículos livianos de pasajeros, pero está previsto a corto y mediano plazo mayor adopción de transporte de dos o tres ruedas, buses y transporte de carga [4]. Respecto a las zonas geográficas, el mercado de EV en países en desarrollo muestra crecimiento, pero relativamente atrasado respecto a los grandes mercados y las encuestas muestran a los potenciales consumidores dispuestos a evaluar hacer el cambio a EV [61]. En la figura 32 se puede ver la evolución de ventas por región y tipo de vehículo eléctrico distinguiendo entre vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV, por *plug-in hybrid electric vehicle*) y vehículo eléctrico a batería (BEV) [4].

Global electric car stock trends, 2010-2023

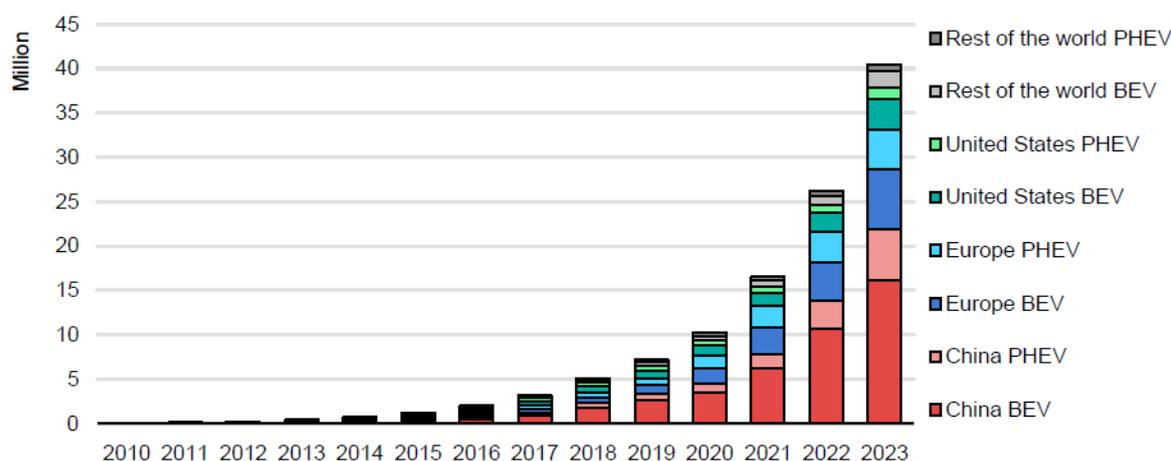


Figura 32. Ventas totales de PHEV y BEV distinguiendo por región [4].

En condición independiente a la etapa de desarrollo del mercado de EV en la que se encuentra el mercado regional en estudio, en las encuestas a potenciales consumidores se suelen observar preocupaciones e inconvenientes similares que obstaculizan la masificación de dichos vehículos. Entre ellos se destacan principalmente el precio del vehículo, aspectos sociales y psicológicos, la infraestructura de carga y preocupaciones vinculadas a la batería. En primer lugar, el precio es un factor determinante al comparar vehículos de similar tamaño y prestaciones, el eléctrico es sensiblemente

más costoso que el vehículo de combustión interna (ICE, por *internal combustion engine*); a pesar del costo inicial elevado en el ciclo de vida puede ser competitivo porque la carga eléctrica es un costo variable menor frente al combustible derivado de petróleo y en las ocasiones que existen subsidios u otros tipos de incentivos de parte de los gobiernos puede ser influyente en la evaluación del consumidor. Luego, los aspectos sociales y psicológicos incluyen, entre otros, la falta de conocimiento respecto a los EVs y la preocupación sobre la baja autonomía de los EV frente a los ICE comúnmente denominada *range anxiety*. Por otra parte, principalmente para los países en desarrollo, la infraestructura de carga es escasa con pocas estaciones de carga a distancias extensas, en ocasiones sin posibilidad de realizar carga rápida y la carga a nivel residencial muestra inconvenientes respecto a su costo, inversión requerida y habilitaciones por entes reguladores. En ciudades densamente pobladas la instalación de infraestructura de carga puede resultar compleja sobre todo teniendo en cuenta que dichas ciudades podrían tener una flota de EV relativamente numerosa por tener mayor población. Por último, la batería del vehículo eléctrico es un factor que arroja incertidumbre respecto al diseño de las baterías, su carcasa, e incluso respecto a los materiales utilizados en ella. Otra preocupación vinculada a la carga y a las baterías proviene de la falta de estandarización de los conectores de carga que provoca que, en adición a la búsqueda de estaciones de carga sea necesaria una estación con cargador compatible al EV [61].

Paralelamente, la transición hacia los EV tiene numerosas ventajas. En primer lugar, no hay emisiones de combustión a nivel del vehículo, previniendo la formación de gases y material particulado. A su vez, si la energía eléctrica de la red es de matriz renovable, el proceso neto no tiene emisiones. El hecho de funcionar por energía eléctrica da como resultado que la eficiencia energética global del proceso es significativamente mayor en los EV que en los ICE, además de implicar menor costo variable por kilómetro recorrido y, en un panorama de energía renovable disminuyendo los costos de generación, puede redundar en costos variables aún menores. En el aspecto de los costos, la menor cantidad de piezas móviles provoca que los EV requieran menor mantenimiento, con lo que el costo anual finaliza siendo menor. También se puede destacar que los EV son prácticamente silenciosos a velocidades bajas, reduciendo el ruido en las ciudades, aunque en ruta, el nivel de ruido es similar al de ICE porque a velocidades altas el ruido de rodadura predomina por sobre el del motor. Otra ventaja es la capacidad de cargar el vehículo con cualquier infraestructura con carga eléctrica disponiendo del conector, y si bien se suele ver el tiempo de carga como una desventaja, se puede cargar en la noche en el momento en el que el vehículo no está siendo utilizado. Por último, se puede destacar que la confortabilidad en el manejo es mejor en los EV por no tener vibraciones fuertes ni ruido producido por el funcionamiento del motor [62].

Las resistencias a la adopción de EV de los potenciales consumidores también incluyen preocupaciones vinculadas a la seguridad, fundamentalmente sobre la posibilidad de incendios o explosiones de la batería causados en la mayoría de los casos por el *thermal runaway*. Las causas del incendio típicamente incluyen una colisión severa o aumento de temperatura de la batería debido a refrigeración insuficiente o raras veces clima extremo. En lo que respecta a los incendios, el de un EV es más complejo de atender uno de ICE y por lo tanto requiere mayor capacitación por parte del bombero actuante por las siguientes razones: El calor liberado por el incendio de la batería de un EV es de magnitud similar al de un vehículo a combustión, pero tiene la complicación adicional de la posibilidad de liberación de gases tóxicos como por ejemplo el HF. Además, el incendio de EV tiene potencial de reignición y no es tarea sencilla bajarle la temperatura al pack de la batería [61], [63].

Los desafíos a corto y mediano plazo para la masificación de los EV incluyen aspectos del desarrollo tecnológico y aspectos de mercado y regulación. Un desafío radica en la función del BMS, que maneja distintos aspectos como el SOC, el SOH y la potencia entregada que repercuten en la seguridad, la eficiencia y la durabilidad del EV. Otro aspecto para destacar es el avance en las baterías de litio que en la actualidad ofrecen el mejor conjunto de densidad energética y eficiencia mientras que la mejora en los sistemas de refrigeración en conjunto con el seguimiento y pronóstico de la RUL son de suma importancia. En ese sentido, los motores eléctricos también tienen posibilidades de mejora en el desempeño y la eficiencia, sobre todo en lo que refiere a la adaptación a las distintas características del transporte a realizar. La reducción de emisiones y la reducción del ruido puede ser parte de un feedback positivo que incluya regulación y aceptación de los consumidores. Otros avances y desarrollos que pueden redundar en mayor penetración de mercado incluyen tecnologías de baterías, innovación respecto a los sistemas de carga y los cargadores además del surgimiento de formas nuevas de propiedad o de copropiedad pueden darle impulso a la demanda, principalmente en las ciudades [62].

La investigación al respecto de EV ha tomado una considerable importancia en los últimos años con un aumento sostenido de las publicaciones etiquetadas como “vehículos eléctricos”. Entre los objetos de investigación destacan, entre otros, avances en las tecnologías de las baterías y la carga, estudios sobre el impacto en la red eléctrica, la mejora de la infraestructura de carga y estudios de mercado [64].

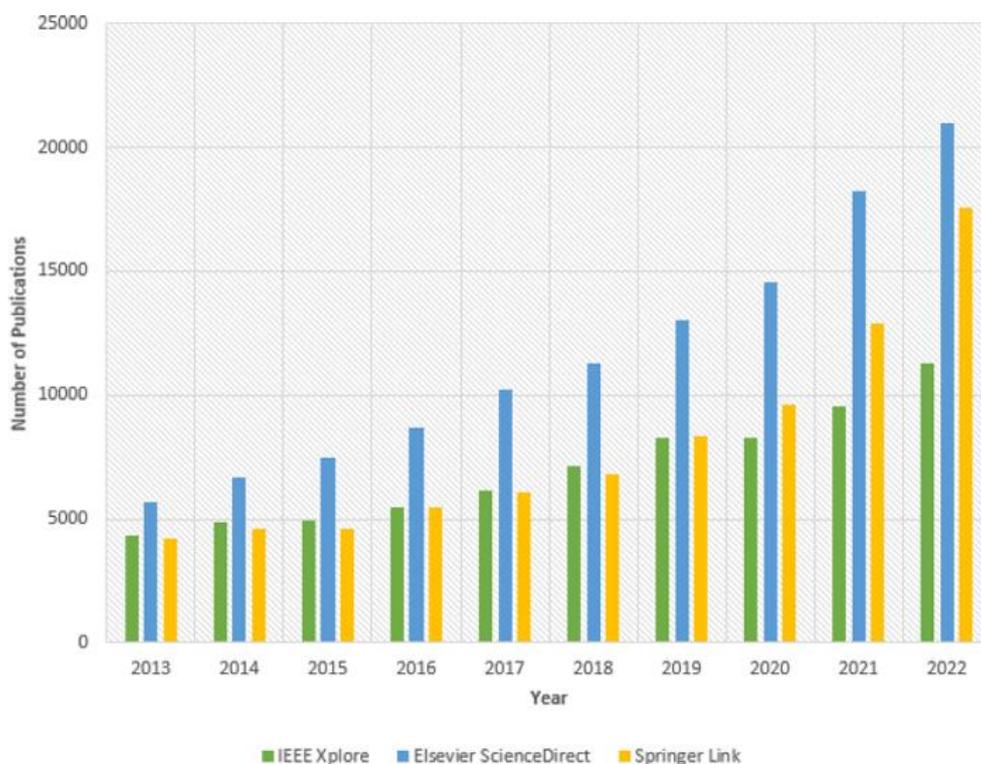


Figura 33. Publicaciones sobre vehículos eléctricos en las bases de datos de IEEE Xplore (verde), Elsevier ScienceDirect (azul) y Springer Link (amarillo) [64].

1.7.2. Mercado de baterías de EV

La demanda de baterías tiene una trayectoria creciente en los últimos años que mayoritariamente ha sido impulsada por las baterías de EV. El mercado total ronda los 750 GWh en 2023, manteniendo el ritmo de crecimiento posterior al 2020, en los que la tasa de crecimiento aumentó considerablemente respecto a los años previos promediando un 40% de aumento interanual. De dicho aumento, 95% representa la introducción de baterías de nuevos vehículos eléctricos, en la que en su amplia mayoría es consecuencia de la producción de EV nuevos y un aporte marginal de aumento de capacidad de las baterías de los vehículos producidos. El rápido incremento de venta de vehículos eléctricos también puede ejemplificarse observando el dato con diez años de distancia: el total de las ventas de EV en 2013 representa la venta promedio semanal de 2023. Actualmente, China, Europa y EE. UU. son los principales mercados de EV. El resto del mundo representa una participación significativamente menor, aunque se espera que en los próximos años los vehículos eléctricos tengan mayor participación en mercados emergentes. En la figura 34 se muestra la evolución de la energía total de las baterías de EV por tipo de vehículo a la izquierda y por región a la derecha [4].

Electric vehicle battery demand by mode and region, 2017-2023

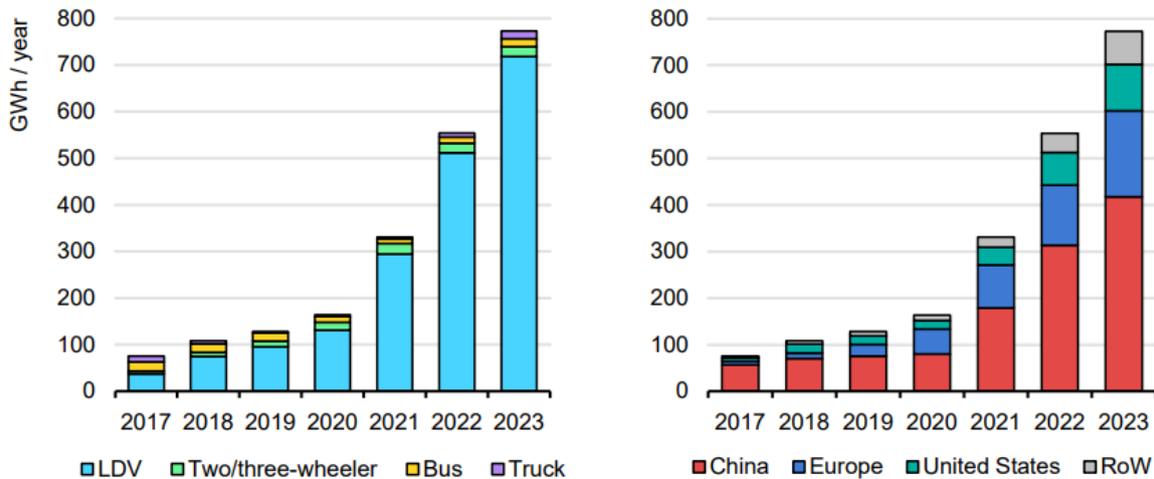


Figura 34. Evolución de ventas totales de baterías por tipo de vehículo y región donde LDV indica vehículos livianos de pasajeros y RoW indica el resto del mundo [4].

En conjunto con las ventajas ya expuestas de las LIB frente a otras baterías secundarias, otra razón ha sido su constante baja de precio como puede observarse en la figura 35. Se prevé que este factor incida en el precio de los EV en el corto plazo, haciendo que sean más competitivos frente a los de combustión y provocando un aumento de sus ventas [65].

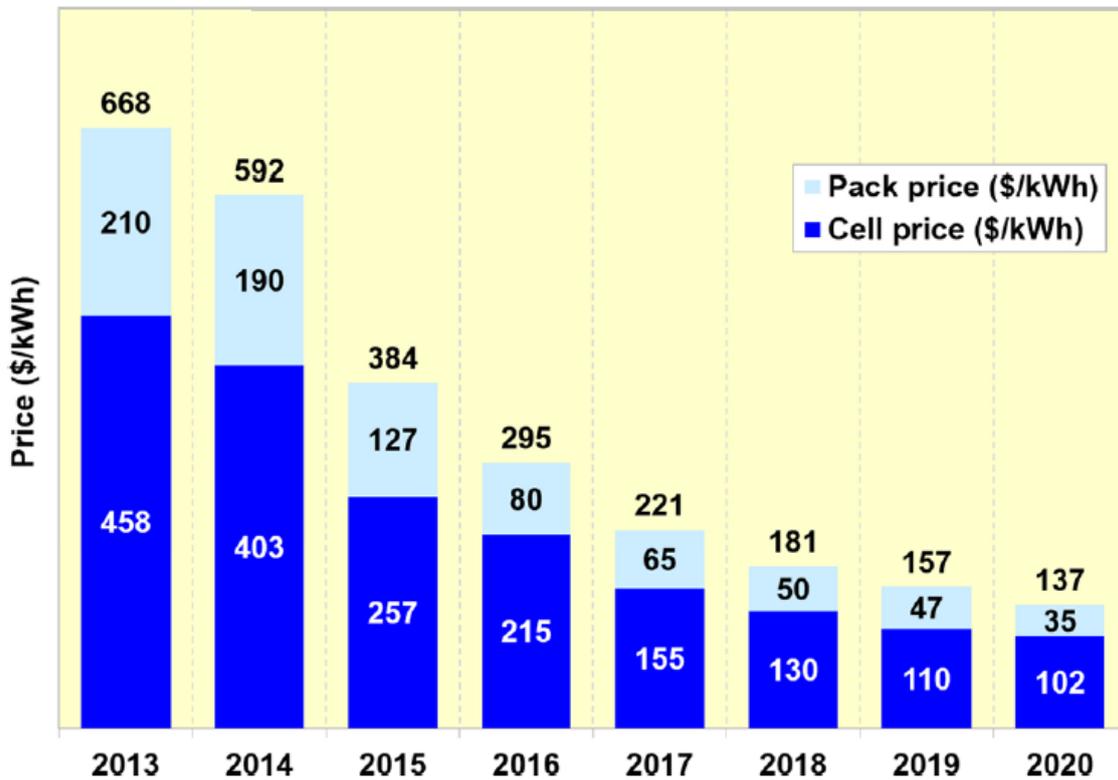


Figura 35. Evolución del precio de LIBs recogido por encuestas a la industria automotriz discriminado entre precio del pack total y precio de las celdas [65].

1.7.3. Carga de vehículos eléctricos y carga rápida

La manera de administrar la infraestructura de carga no sigue un único estándar, variando según la región. En Europa y Japón se utiliza el estándar CHAdeMO, mientras que en Estados Unidos se aplica el del Instituto de Ingenieros Eléctricos y Electrónicos (IEEE) y los de la Sociedad de Ingenieros Automotrices (SAE). Por otra parte, en China la Administración de Estandarización de la República Popular China sigue estándares de la IEC y de la SAE. Las categorías de potencia y fase son llamadas niveles en la SAE y modo en IEC [64].

La velocidad de la carga de los vehículos eléctricos se ha convertido en un tópico crucial para algunos fabricantes bajo la conjetura de que el tiempo que insume la carga de los vehículos eléctricos es un limitante para su penetración a mayor escala en los distintos mercados de transporte vehicular [66], [67], [68]. Una carga rápida a corrientes mayores de las que recomienda la especificación de la batería provoca efectos de degradación mencionados en (2.5.2.), por lo que implica una precaución a tomar para el fabricante al determinar las especificaciones y también para el usuario al elegir la configuración del conector por el que cargar la batería, dado que el efecto de las corrientes altas se considera mayor en la etapa de carga [9], [35], [45].

Standards	Source	Phase	Level/Mode	Voltage (V)	Current (A)
SAE-J1772	AC	Single	Level 1	120	16
		Single	Level 2	240	32-80
	DC	DC	Level 1	200-450	80
		DC	Level 2	200-450	200
IEC-62196	AC	Single	Mode 1	120	16
		Single	Mode 2	240	32
		Single	Mode 3	250	32-250
	DC	DC	Mode 4	600	400
IEC-61851-1	AC, non-dedicated	Single	Mode 1	250	16
		Three		480	16
	AC, non-dedicated	Single	Mode 2	250	32
		Three		480	32
	AC, dedicated	Single	Mode 3	250	32
		Three		480	32
DC, dedicated	DC	Mode 4	400	200	
Tesla-NACS	AC/DC	Single, Three & DC	Compatible to IEC-62196 & IEC-61851-1	500/1000	Up to the manufacturer

Tabla 14. Resumen de niveles/modos en estándares de carga [64].

La carga rápida es descrita en la bibliografía con definiciones variadas. Algunas de ellas refieren a velocidades de carga sin brindar valores específicos (que podrían ser de corriente, de potencia, de tiempo de carga), otras se enfocan en la carga con corriente directa (DC) excluyendo la corriente alterna (AC), mientras que otras incluyen a la DC en conjunto con la carga AC de alta potencia (al menos 43 kW en el máximo de potencia a entregar) [66]. La tabla 14 muestra un resumen de los distintos estándares internacionales de puestos de carga de EV. Bajo el estándar SAE-J1772, el nivel 1 es de carga lenta AC menor a 5 kW a un voltaje de 120 V, nivel 2 carga lenta y rápida AC mayores a las de nivel 1 (típicamente en el entorno de los 20 kW a 240 V), a partir de nivel 3 se engloban a la mayoría de las que superan los 50 kW DC y nivel 4 es también conocido como super rápido y redundante en tiempos de carga menores a corriente DC. Por otra parte, el estándar IEC-61851 considera dos niveles de AC a 120 V y 240 V y una de DC entre 200 V y 500 V. La vasta cantidad de estándares de puestos de carga que utilizan los distintos mercados provoca que en la actualidad no haya un único tipo de puesto de carga, que a su vez conlleva otras complejidades como la diversidad de conectores o la necesidad de manejar distintos niveles de corriente que redundan en dificultades para la operación de cargadores públicos [64], [67], [69], [70].

2. Metodología experimental

El análisis de datos se realiza a partir de ensayos realizados en el Laboratorio de Electroquímica Fundamental del Grupo Interdisciplinario de Ingeniería Electroquímica (GIIE), Facultad de Ciencias, Universidad de la República (UdelaR).

Las baterías ensayadas son 18650 NMC comerciales cuya hoja de datos es incluida en el anexo 4 provenientes de igual especificación y origen. El equipo utilizado en los ensayos de ciclado es un ciclador de batería 585 de 8 canales Scribner recolectando los datos a través de las aplicaciones BCycle® y procesando los datos obtenidos a través de BView®.

2.1. Esquema de ensayos de ciclado de batería

Se busca evaluar el efecto de la etapa de carga en el estado de salud de las baterías de litio ensayando:

(a) Dos formas distintas de carga, CC y CCCV.

(b) Cuatro niveles de intensidad de corriente diferentes para comparar distintas velocidades de carga a 0,5 A, 1,0 A, 1,5 A y 3,0 A. Las corrientes en la carga CCCV corresponden a la primera etapa de carga continua.

(c) Tres niveles de temperatura, para simular condiciones de temperaturas bajas ensayos a 10 °C, temperatura ambiente a 20 °C y temperaturas altas de 45°C en el ambiente de la batería.

La corriente y forma de la descarga es igual en todas las condiciones ensayadas de manera que la descarga no sea otra variable con incidencia en el envejecimiento. En las experiencias donde la corriente de descarga es la variable de estudio se mantienen constantes el tipo de carga y su corriente además de la temperatura.

Para los siguientes ensayos experimentales todo el ciclado de un mismo ensayo ocurre bajo el mismo protocolo de carga. Aquellos que transcurren con carga a corriente constante (CC) esta se detiene a los 4,4 V y los ensayos con una etapa de corriente constante y luego una etapa a voltaje constante (CCCV) a 4,2 V por 20 minutos. La descarga ocurre en todos los casos a corriente constante desde el voltaje inicial de descarga hasta un voltaje de corte de 3,0 V. No se realizó una pausa apreciable entre carga y descarga y viceversa.

El esquema de ensayos a descarga a corriente de 3,0 A en los que varía la temperatura y la corriente de carga se muestra en la tabla 15, mientras que en la tabla 16 se exponen los ensayos a carga constante a 1,0 A en los que varía la corriente de descarga.

Temperatura	Corriente de carga			
	0,5 A	1,0 A	1,5 A	3,0 A
10 °C	x	x	x	x
20 °C		x	x	x
45 °C		x		

Tabla 15. Esquema de ensayos CC con descarga a 3 A variando temperatura y corriente de carga.

Carga CC a 1,0 A a 20 °C	Corriente de descarga		
	2,0 A	3,0 A	4,0 A
	x	x	x

Tabla 16. Esquema de ensayos CC a 20 °C con carga a 1 A variando corriente de descarga.

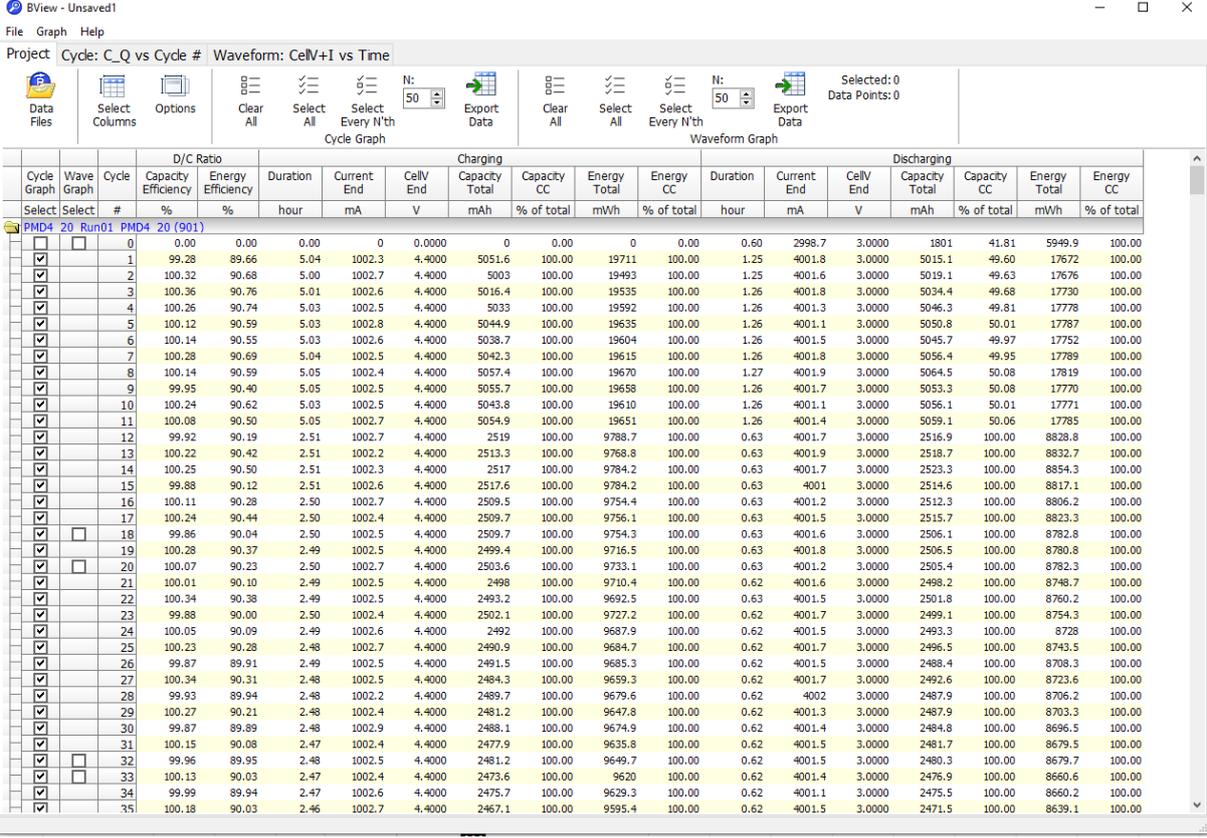
Respecto a los ensayos CCCV, todos consistieron en ensayos con descarga a corriente constante de 3 A. Las temperaturas ensayadas fueron de 10 °C y 20 °C como se muestran en la tabla 17.

Temperatura	Corriente de carga de etapa CC			
	0,5 A	1,0 A	1,5 A	3,0 A
10 °C	x	x	x	x
20 °C			x	x

Tabla 17. Esquema de ensayos CC con descarga a 3 A variando temperatura y corriente de carga de la etapa CC.

2.2. Tratamiento de los datos obtenidos

La recolección de los datos se lleva a cabo mediante el software BCycle. Entre otras variables se siguen: el tiempo de operación en horas, la corriente de operación en mA, la capacidad cargada/descargada en mAh, el voltaje del sistema en V, y el $\frac{dQ}{dV}$ instantáneo. Los resultados tienen un análisis primario en BView para visualizar el desempeño del sistema.



Cycle Graph	Wave Graph	Cycle #	D/C Ratio			Charging						Discharging						
			Capacity Efficiency %	Energy Efficiency %	Duration hour	Current End mA	CellV End V	Capacity Total mAh	Capacity CC % of total	Energy Total mWh	Energy CC % of total	Duration hour	Current End mA	CellV End V	Capacity Total mAh	Capacity CC % of total	Energy Total mWh	Energy CC % of total
		0	0.00	0.00	0.00	0	0.0000	0	0.00	0	0.00	0.60	2998.7	3.0000	1801	41.81	5949.9	100.00
		1	99.28	89.66	5.04	1002.3	4.4000	5051.6	100.00	19711	100.00	1.25	4001.8	3.0000	5015.1	49.60	17672	100.00
		2	100.32	90.68	5.00	1002.7	4.4000	5003	100.00	19493	100.00	1.25	4001.6	3.0000	5019.1	49.63	17676	100.00
		3	100.36	90.76	5.01	1002.6	4.4000	5016.4	100.00	19535	100.00	1.26	4001.8	3.0000	5034.4	49.68	17730	100.00
		4	100.26	90.74	5.03	1002.5	4.4000	5033	100.00	19592	100.00	1.26	4001.3	3.0000	5046.3	49.81	17778	100.00
		5	100.12	90.59	5.03	1002.8	4.4000	5044.9	100.00	19635	100.00	1.26	4001.1	3.0000	5050.8	50.01	17787	100.00
		6	100.14	90.55	5.03	1002.6	4.4000	5038.7	100.00	19604	100.00	1.26	4001.5	3.0000	5045.7	49.97	17752	100.00
		7	100.28	90.69	5.04	1002.5	4.4000	5042.3	100.00	19615	100.00	1.26	4001.8	3.0000	5056.4	49.95	17789	100.00
		8	100.14	90.59	5.05	1002.4	4.4000	5057.4	100.00	19670	100.00	1.27	4001.9	3.0000	5064.5	50.08	17819	100.00
		9	99.95	90.40	5.05	1002.5	4.4000	5055.7	100.00	19658	100.00	1.26	4001.7	3.0000	5053.3	50.08	17770	100.00
		10	100.24	90.62	5.03	1002.5	4.4000	5043.8	100.00	19610	100.00	1.26	4001.1	3.0000	5056.1	50.01	17771	100.00
		11	100.08	90.50	5.05	1002.7	4.4000	5054.9	100.00	19651	100.00	1.26	4001.4	3.0000	5059.1	50.06	17785	100.00
		12	99.92	90.19	2.51	1002.7	4.4000	2519	100.00	9788.7	100.00	0.63	4001.7	3.0000	2516.9	100.00	8828.8	100.00
		13	100.22	90.42	2.51	1002.2	4.4000	2513.3	100.00	9768.8	100.00	0.63	4001.9	3.0000	2518.7	100.00	8832.7	100.00
		14	100.25	90.50	2.51	1002.3	4.4000	2517	100.00	9784.2	100.00	0.63	4001.7	3.0000	2523.3	100.00	8854.3	100.00
		15	99.88	90.12	2.51	1002.6	4.4000	2517.6	100.00	9784.2	100.00	0.63	4001	3.0000	2514.6	100.00	8817.1	100.00
		16	100.11	90.28	2.50	1002.7	4.4000	2509.5	100.00	9754.4	100.00	0.63	4001.2	3.0000	2512.3	100.00	8806.2	100.00
		17	100.24	90.44	2.50	1002.4	4.4000	2509.7	100.00	9756.1	100.00	0.63	4001.5	3.0000	2515.7	100.00	8823.3	100.00
		18	99.86	90.04	2.50	1002.5	4.4000	2509.7	100.00	9754.3	100.00	0.63	4001.6	3.0000	2506.1	100.00	8782.8	100.00
		19	100.28	90.37	2.49	1002.5	4.4000	2499.4	100.00	9716.5	100.00	0.63	4001.8	3.0000	2506.5	100.00	8780.8	100.00
		20	100.07	90.23	2.50	1002.7	4.4000	2503.6	100.00	9733.1	100.00	0.63	4001.2	3.0000	2505.4	100.00	8782.3	100.00
		21	100.01	90.10	2.49	1002.5	4.4000	2498	100.00	9710.4	100.00	0.62	4001.6	3.0000	2498.2	100.00	8748.7	100.00
		22	100.34	90.38	2.49	1002.5	4.4000	2493.2	100.00	9692.5	100.00	0.63	4001.5	3.0000	2501.8	100.00	8760.2	100.00
		23	99.88	90.00	2.50	1002.4	4.4000	2502.1	100.00	9727.2	100.00	0.62	4001.7	3.0000	2499.1	100.00	8754.3	100.00
		24	100.05	90.09	2.49	1002.6	4.4000	2492	100.00	9687.9	100.00	0.62	4001.5	3.0000	2493.3	100.00	8728	100.00
		25	100.23	90.28	2.48	1002.7	4.4000	2490.9	100.00	9684.7	100.00	0.62	4001.7	3.0000	2496.5	100.00	8743.5	100.00
		26	99.87	89.91	2.49	1002.5	4.4000	2491.5	100.00	9685.3	100.00	0.62	4001.5	3.0000	2488.4	100.00	8708.3	100.00
		27	100.34	90.31	2.48	1002.5	4.4000	2484.3	100.00	9659.3	100.00	0.62	4001.7	3.0000	2492.6	100.00	8723.6	100.00
		28	99.93	89.94	2.48	1002.2	4.4000	2489.7	100.00	9679.6	100.00	0.62	4002	3.0000	2487.9	100.00	8706.2	100.00
		29	100.27	90.21	2.48	1002.4	4.4000	2481.2	100.00	9647.8	100.00	0.62	4001.3	3.0000	2487.9	100.00	8703.3	100.00
		30	99.87	89.89	2.48	1002.9	4.4000	2488.1	100.00	9674.9	100.00	0.62	4001.4	3.0000	2484.8	100.00	8696.5	100.00
		31	100.15	90.08	2.47	1002.4	4.4000	2477.9	100.00	9635.8	100.00	0.62	4001.5	3.0000	2481.7	100.00	8679.5	100.00
		32	99.96	89.95	2.48	1002.5	4.4000	2481.2	100.00	9649.7	100.00	0.62	4001.5	3.0000	2480.3	100.00	8679.7	100.00
		33	100.13	90.03	2.47	1002.4	4.4000	2473.6	100.00	9620	100.00	0.62	4001.4	3.0000	2476.9	100.00	8660.6	100.00
		34	99.99	89.94	2.47	1002.6	4.4000	2475.7	100.00	9629.3	100.00	0.62	4001.1	3.0000	2475.5	100.00	8660.2	100.00
		35	100.18	90.03	2.46	1002.7	4.4000	2467.1	100.00	9595.4	100.00	0.62	4001.5	3.0000	2471.5	100.00	8639.1	100.00

Figura 36. Captura de pantalla del software BView®.

Para los ciclados en los que se analiza la curva IC, el análisis continúa con el software OriginPro 8.5 en el que se monta la curva de $\frac{dQ}{dV}$ vs Q a partir de los datos experimentales. Las curvas luego se componen como suma de picos de funciones exponenciales.

La definición de picos se realiza en una primera etapa encontrando la posición, la altura y el área de los tres picos con el analizador automático incluido en la aplicación. Luego, si se cree necesario, de manera iterativa a partir de donde quedaron determinadas las posiciones de los tres picos anteriores, se ajusta la posición del centro de los picos. A partir de las nuevas posiciones se recalculan las amplitudes y las áreas, determinando una nueva curva de ajuste. Se detiene al llegar a una curva de ajuste y un r^2 satisfactorios (mayor a 0,96 en todos los casos).

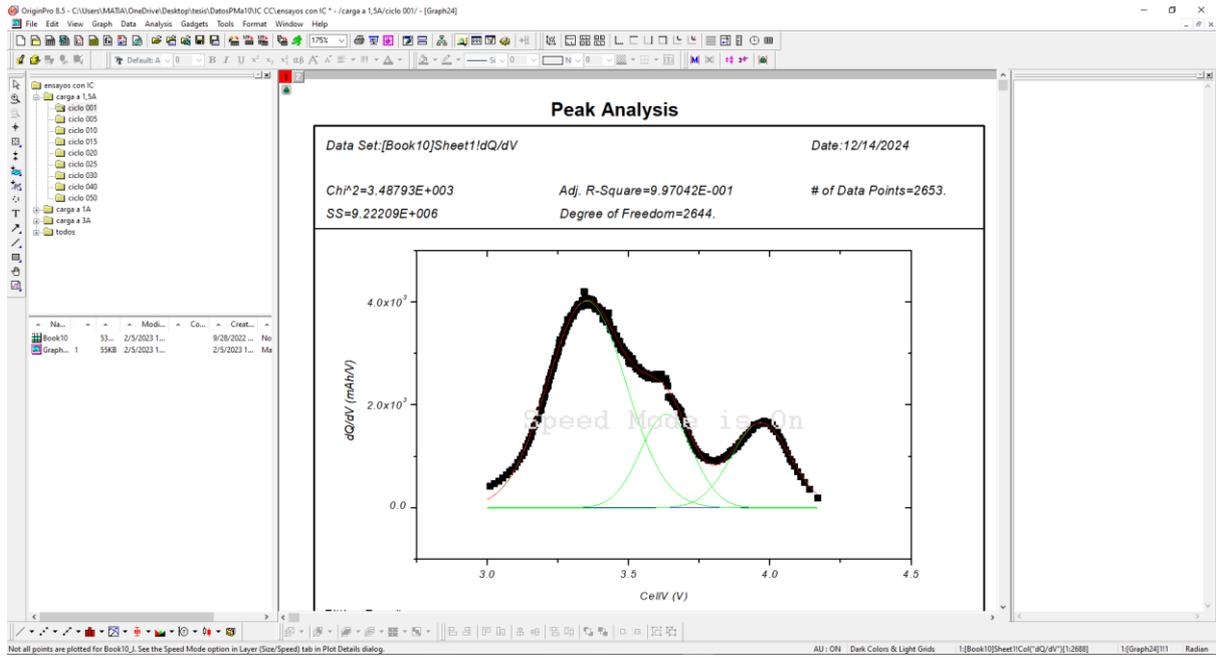


Figura 37. Captura de pantalla de software OriginPro 8.5.

3. Resultados y discusión

3.1. Ensayos a 10°C con análisis de IC

3.1.1. Ensayos a 10 °C con carga CC a distinta intensidad e igual descarga

Se realizaron cuatro ensayos a 10°C con carga CC y descarga a 3,0 A. Las corrientes de carga ensayadas fueron 0,5 A, 1,0 A, 1,5 A y 3,0 A y los resultados se muestran en la figura 38 para los primeros 100 ciclos y en la figura 39 para los primeros 25 ciclos. El ensayo de 0,5 A fue detenido antes de los 150 ciclos por problemas en el sistema de ensayo por lo que no se puede apreciar su evolución extendida en la tendencia más larga. Se toma el SOH como indicador de la capacidad para normalizar las variaciones de capacidad máxima que puedan existir entre distintas baterías. Luego, se muestra el gráfico centrado en los primeros 100 ciclos y los primeros 25 ciclos de cada ensayo dado que, a partir aproximadamente del ciclo 50 la capacidad tiene un valor demasiado bajo como para poder observar cambios. También vale destacar que no sería representativo del uso de baterías en movilidad eléctrica dado que este se restringe a un SOH_{\min} del 80%. Las gráficas de SOH vs ciclo y capacidad vs ciclo para el ensayo completo se incluyen en el anexo 1.

Se puede ver que, en concordancia con la bibliografía [9], [43], [44], la degradación es mayor a carga más rápida, o lo que es equivalente, la degradación es menor con la carga más lenta. En el anexo 1 se incluye la posibilidad de ver los ensayos expresados como valor de capacidad absoluta. De dichos resultados se desprende que a medida que aumenta la velocidad de carga, el valor máximo de capacidad que se puede obtener a igual ciclo disminuye, provocado por una mayor degradación de la batería.

La diferencia en la degradación asociada a la corriente de carga es más pronunciada al inicio del ciclado, por lo que al analizar los primeros 25 ciclos de ensayo se observa una tendencia de pérdida de SOH semejante a una lineal con pendientes perceptiblemente marcadas y distintas entre un ensayo y otro. Al ciclo 25, el SOH es de 97% con carga a 0,5 A, de 91% para la carga a 1,0 A, 45% cuando la carga es de 1,5 A y 26% para la carga de 3,0 A.

La evaluación de la pérdida de capacidad puede ser realizada a partir de un punto representativo, como puede ser estudiar la cantidad de ciclos con la que se alcanzó un SOH de 70%. Para 3,0 A fueron necesarios 11 ciclos, para 1,5 A fueron necesarios 15 ciclos y para 1A fueron necesarios 25 ciclos y, por último, la carga a 0,5 A pudo sobrepasar los 125 ciclos sin que el SOH alcance el 80%. Esto muestra una fuerte dependencia con la corriente de carga en cargas CC, a una velocidad de descarga relativamente alta como lo son 3,0 A, que en el caso de este grupo de baterías resulta un valor de 1,2 C, lo que puede considerarse como una carga rápida.

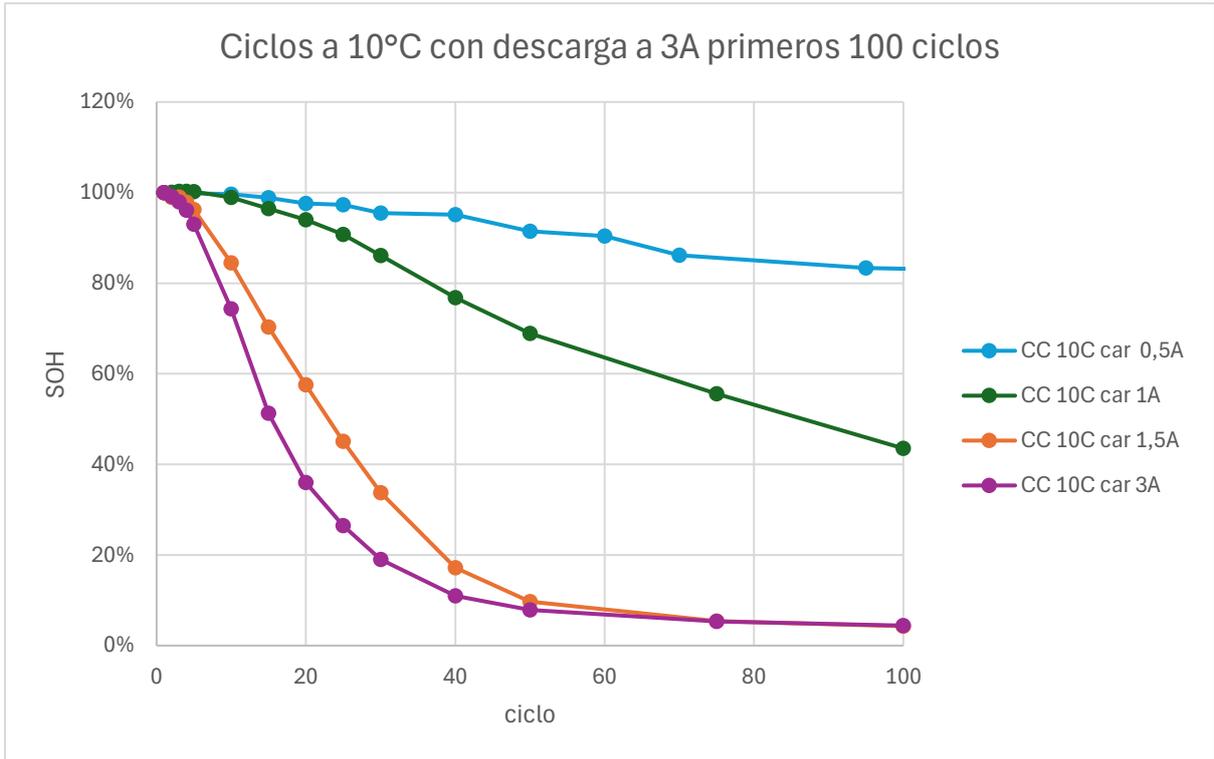


Figura 38. Resultados de ensayos CC a 10°C con descarga a 3 A primeros 100 ciclos.

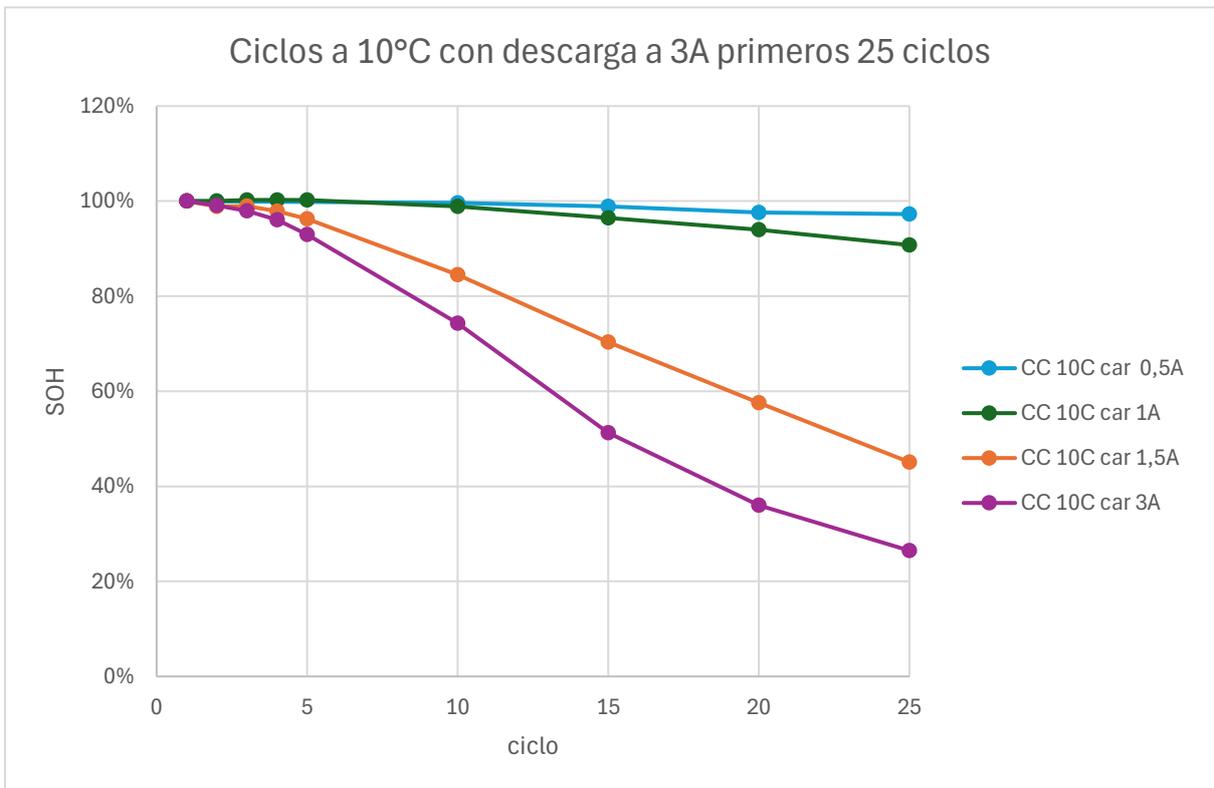


Figura 39. Resultados de ensayos CC a 10°C con descarga a 3 A primeros 25 ciclos.

3.1.2. Ensayos a 10 °C con carga CCCV a distinta intensidad e igual descarga

De manera análoga a los ensayos CC se muestra la evolución de la capacidad y el estado de salud con el avance de los primeros cien ciclos en la figura 40. En líneas generales se puede ver claramente como los resultados siguen la línea de la bibliografía consultada [9], [43], [44], en cuanto a que al aumentar la velocidad de carga se obtiene mayor degradación manteniendo constantes todas las demás variables. En todos los casos que se especifique corriente de los ensayos CCCV corresponde a la etapa de carga a corriente constante, dado que en la etapa de voltaje constante la corriente varía disminuyendo conforme avanza la carga. Puede inferirse de las pendientes de bajada de la capacidad, que es posible que haya una pérdida sobreestimada en el entorno del ciclo 30 en los ensayos de carga a 1,0 A y a 1,5 A.

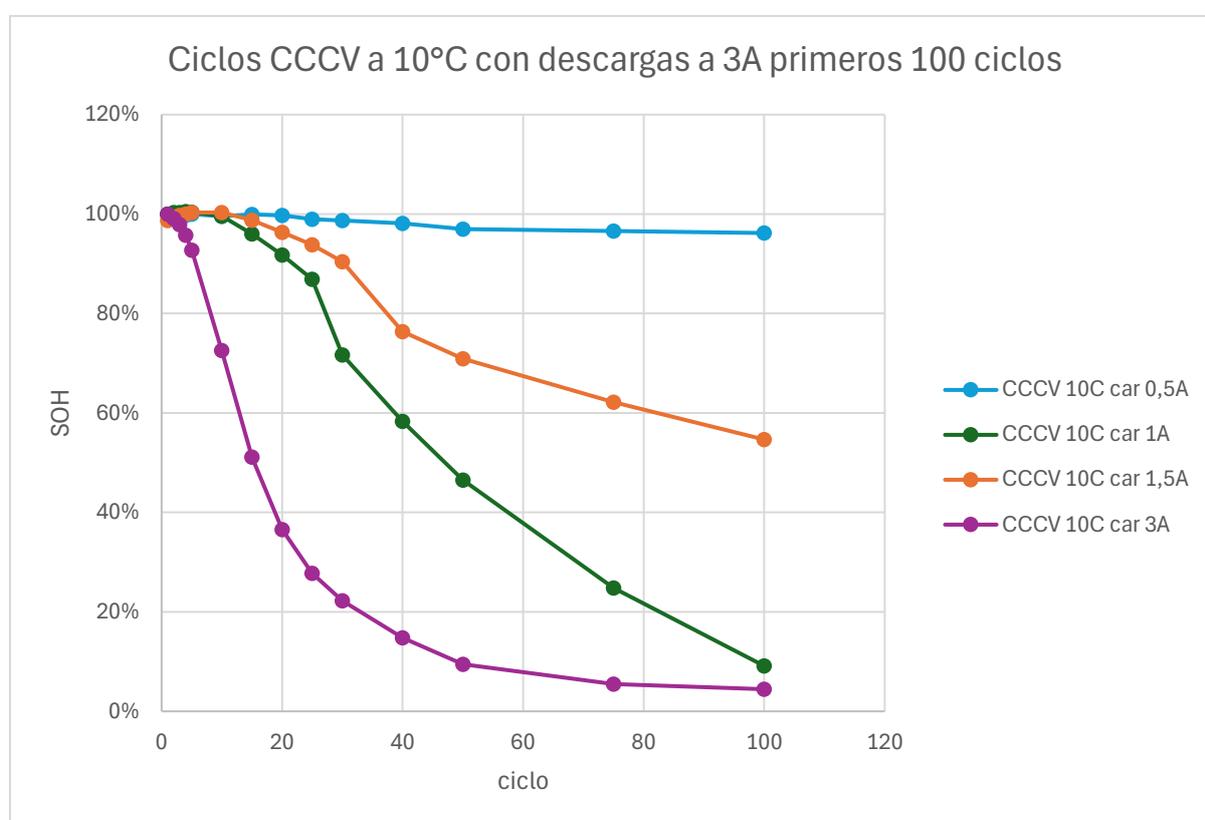


Figura 40. Resultados de ensayos CCCV a 10°C con descarga a 3 A primeros 100 ciclos.

Se puede apreciar también que en los primeros 25 ciclos, representados en la figura 41, con carga a 0,5 A es despreciable el efecto del envejecimiento con $SOH > 98\%$. En los ensayos a 1,0 A y 1,5 A se observa una retención de la capacidad de 87% y 94% respectivamente, que contrasta con el ensayo a 3A donde rápidamente disminuye el SOH a igual cantidad de ciclos con un SOH de 28%.

El 70% de SOH en la experiencia a 3,0 A se alcanza en el ciclo 11, de la misma forma a 1,5 A se alcanza en el ciclo 52, mientras que a 1,0 A lo alcanza en el ciclo 31. El ensayo a 0,5 A fue detenido en el entorno de los 800 ciclos y todavía se contaba con un SOH mayor a 70%.

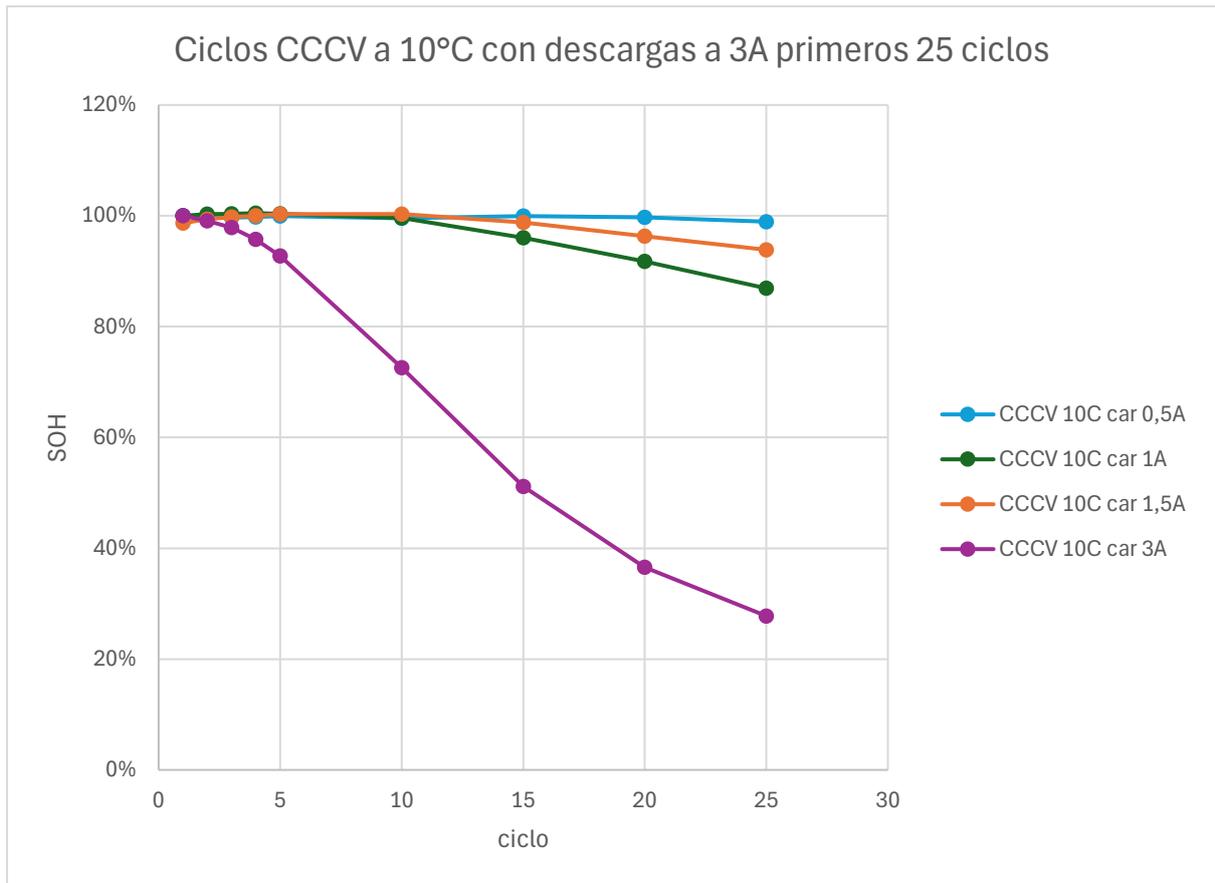


Figura 41. Resultados de ensayos CCCV a 10°C con descarga a 3 A primeros 25 ciclos.

En primer lugar, se observa que la pérdida de capacidad para la carga a 0,5 A es sensiblemente menor a las cargas a mayor corriente mientras que el deterioro en el ensayo con carga a 3,0 A es el más pronunciado. En los ensayos a 1,0 A y 1,5 A se observan pendientes similares, siendo menor la de 1,5 A contradictorio con lo que se esperaría a priori.

Lo pronosticable hubiera sido que a mayor corriente de carga la degradación sea mayor, pero en este ensayo a 10°C se puede ver una anomalía entre los ensayos a carga 1,0 A y 1,5 A. Son posibles motivos un error de medida en alguna de las experiencias o que el ciclado no está manejando el mismo de DOD en ambas experiencias. La segunda explicación es la que surge luego de ver las gráficas de intensidad de corriente en función del tiempo y la de capacidad en función del tiempo para distintos ciclos que corresponden a las figuras 96 y 97 del anexo 3. Al obtenerse una curva de intensidad de corriente con pendiente menor en valor absoluto, el sistema tiende a parar la carga sin llegar al SOC = 100% real que puede alcanzar el sistema, por lo que dos formas de corregir esto podrían haber sido realizar una segunda etapa de voltaje constante a mayor voltaje o imponer una condición de fin de carga que permita un SOC final tendiendo a 100% y, por tanto, una mayor capacidad total cargada.

3.1.3. Estudios de capacidad incremental

Se realizó el estudio de capacidad incremental a las descargas en las experiencias CC representado en las figuras 42, 43 y 44.

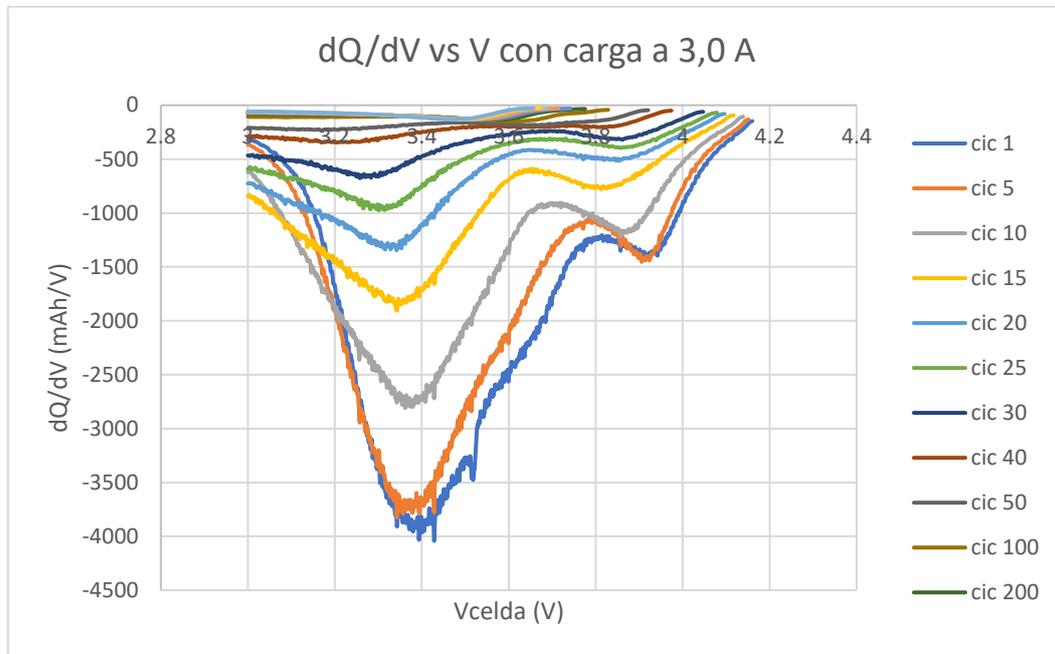


Figura 42. Curva IC del ensayo CC a 10°C con carga a 3,0 A.

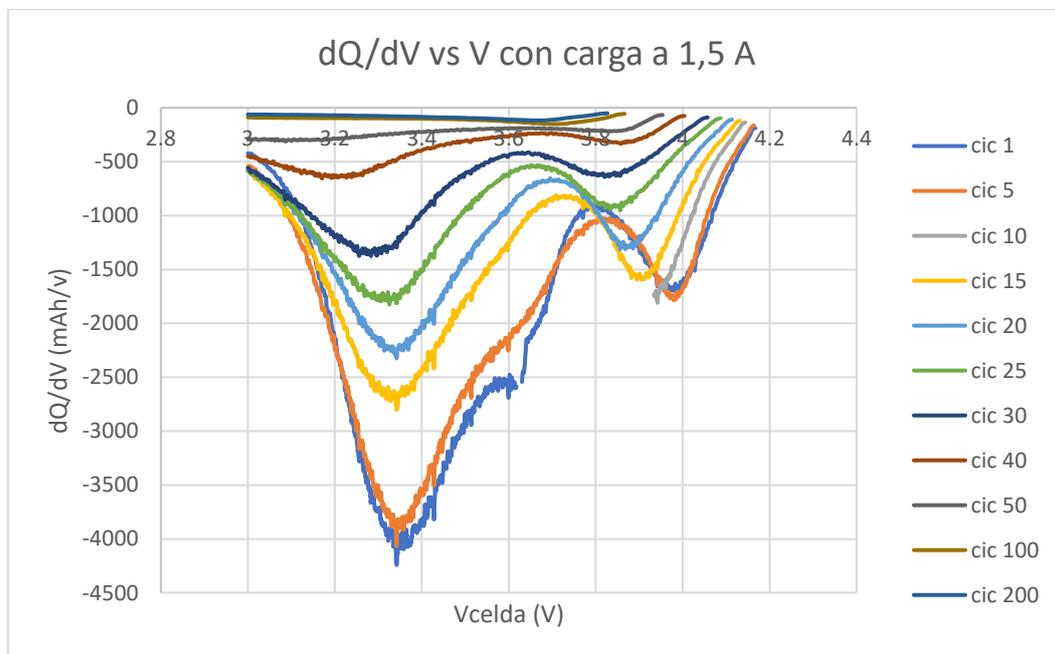


Figura 43. Curva IC del ensayo CC a 10°C con carga a 1,5 A.

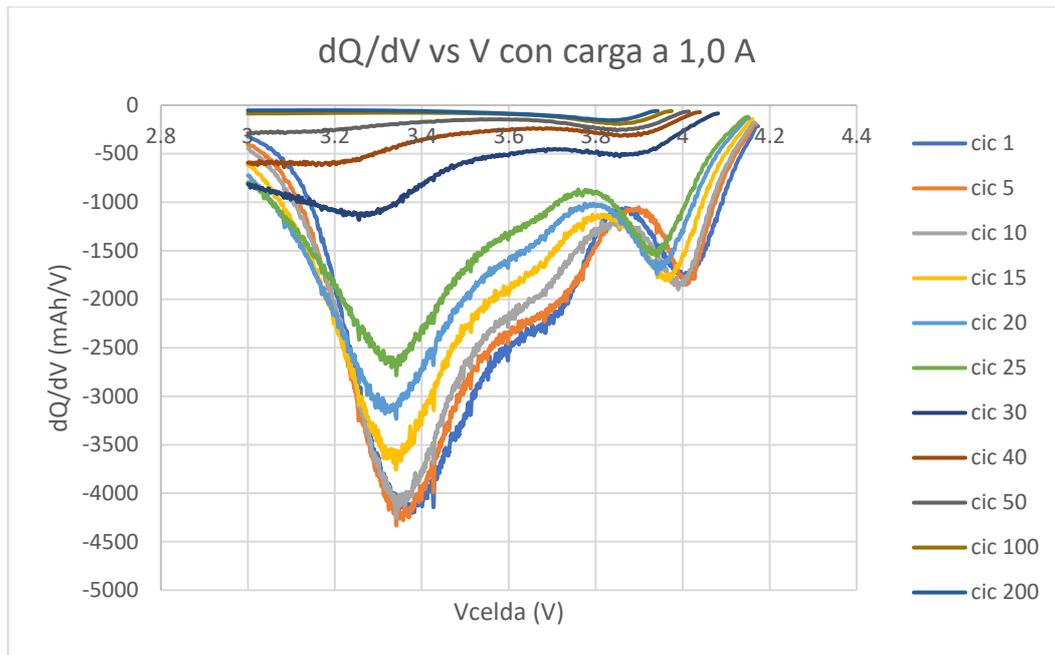


Figura 44. Curva IC del ensayo CC a 10°C con carga a 1,0 A.

Para los tres valores de intensidad de carga, en los primeros ciclos se pueden observar tres picos. Para el resto del análisis se tomará como criterio nombrar a los picos como 1, 2 y 3 desde el potencial menor al potencial mayor.

En los tres casos se puede apreciar la disminución de la amplitud en valor absoluto de los tres picos. Es posible observar que la magnitud del segundo pico que disminuye fuertemente en los primeros ciclos, por lo que no se tiene en cuenta su aporte para análisis para ciclos posteriores.

En la figura 45 se muestra un ejemplo del análisis efectuado a cada ciclo para obtener la magnitud, posición y área de los tres picos. En negro se observa la dispersión de puntos medidos, en rojo la curva de mejor ajuste y en verde las curvas individuales de cada pico.

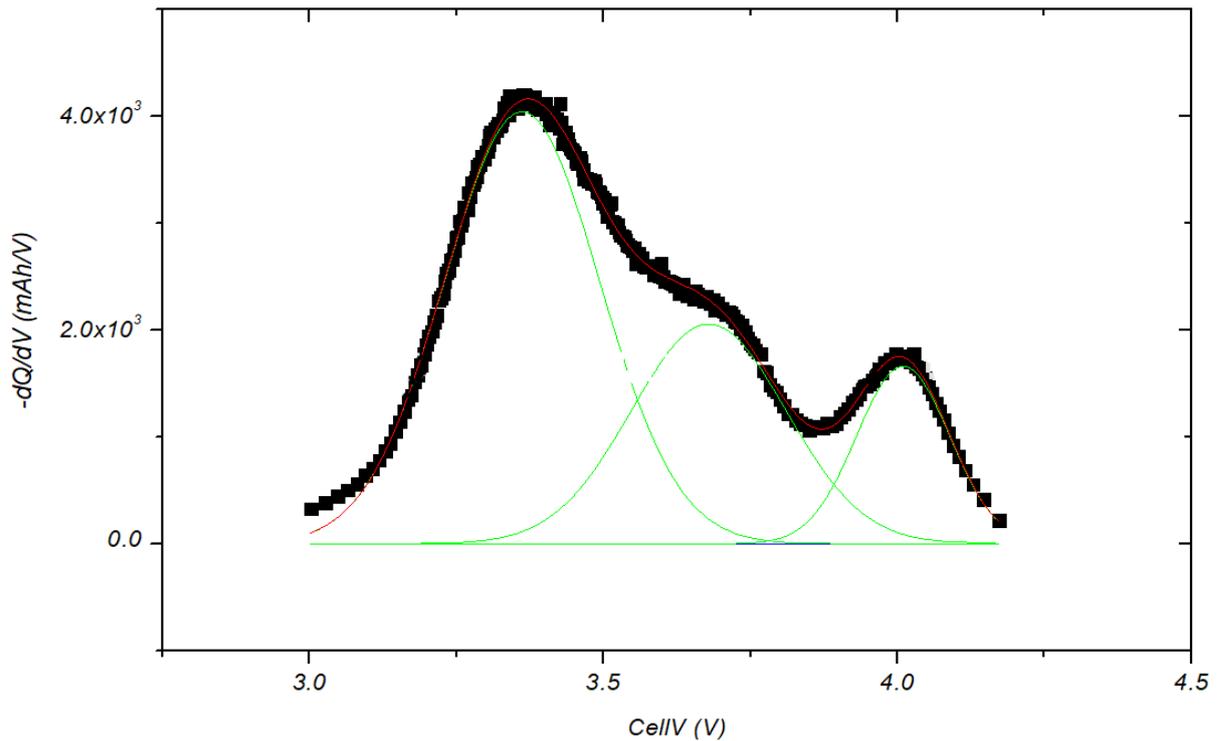


Figura 45. Ejemplo de curva IC como suma de tres picos.

3.1.3.1. Cambios en la altura y posición de picos en función del SOH

A continuación, de la figura 46 a la figura 51 se muestra la variación de distintas propiedades de los picos de la curva IC conforme avanza el ciclado y el SOH disminuye. En el anexo 1 se incluye la dependencia de la posición y la altura de los picos con el avance del número de ciclo. En primer lugar, se muestra el comportamiento de las posiciones y en segundo lugar las variaciones de altura de pico respecto al SOH. El pico 2 en el ensayo con carga a 3,0 A se descarta por no verse claramente en la mayoría de los ciclos estudiados.

Cabe destacar que el inicio del ciclado se sitúa en el gráfico por el lado derecho (SOH mayores) y el efecto del avance del ciclado se observa avanzando hacia la izquierda (SOH menores), a diferencia, por ejemplo, de un gráfico de SOH vs número de ciclo en el que el comienzo del ciclado se puede ver a la izquierda del gráfico y el avance es de izquierda a derecha.

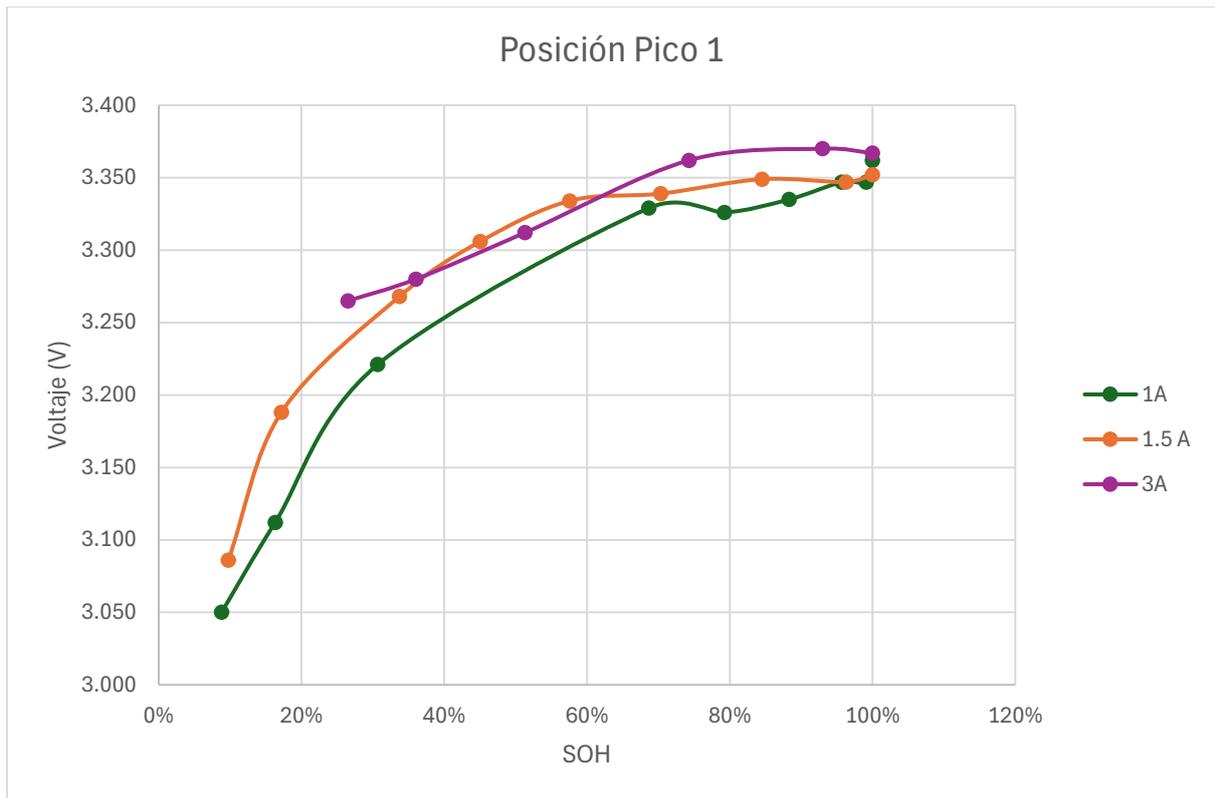


Figura 46. Posición de pico 1 en función del SOH.



Figura 47. Posición del pico 2 en función del SOH.

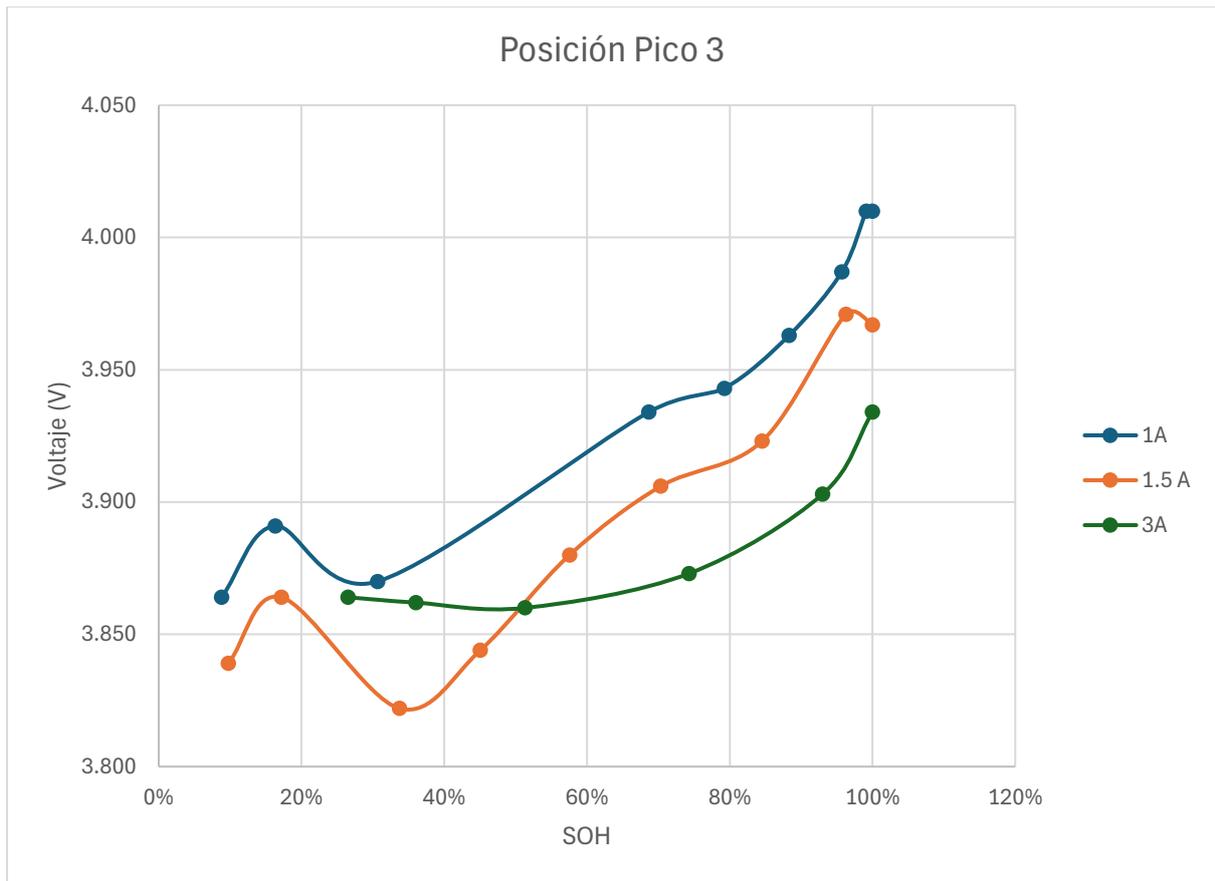


Figura 48. Posición del pico 3 en función del SOH.

Se puede determinar cómo tendencias generales que la altura de los picos, o dicho de otra manera su valor absoluto, tiende a disminuir con el ciclado, pero no se puede establecer claramente una correlación de cómo se lleva a cabo dicha caída. Para el caso de los picos 1 y 3 (figura 46 y 48) se ve un corrimiento a potenciales menores de la posición del pico mientras que para el pico 2 (figura 47) la variación no es uniforme y con diferencias sensiblemente menores (aproximadamente 50 mV entre máximo y mínimo), por lo que se puede asumir que se asemeja a un valor constante.

Es posible ver que en el caso del pico 1, se ve una zona de SOH mayor al 70% en el que la posición se mantiene aproximadamente constante y a SOH menor, se traslada a potenciales menores, lo que implica un cambio en el mecanismo de degradación a partir del punto de inflexión. Para el caso del pico 3, el comportamiento se puede interpretar como un corrimiento a potenciales menores en la zona de SOH mayor a 70% y a estado de salud bajo una zona en la que el potencial se puede asumir constante. La posición del pico 2 se puede asumir constante en todo el rango de SOH con las consideraciones tenidas en cuenta en el análisis anterior.

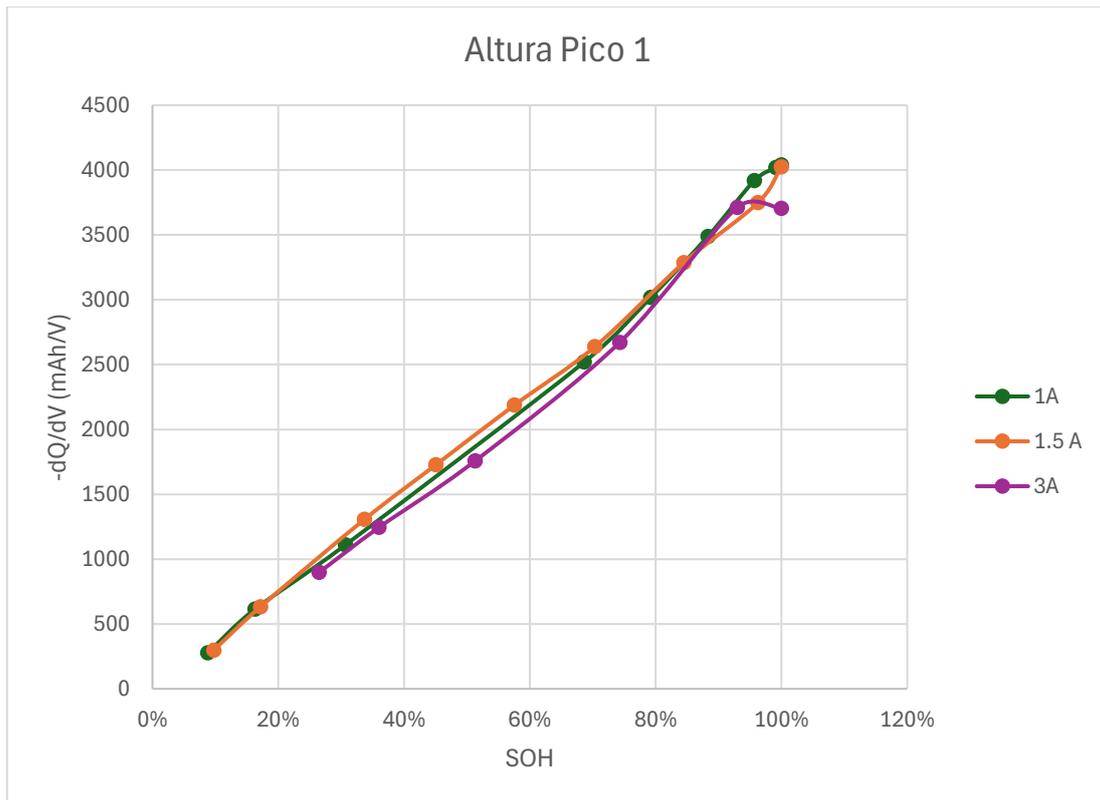


Figura 49. Altura del pico 1 en función del SOH.

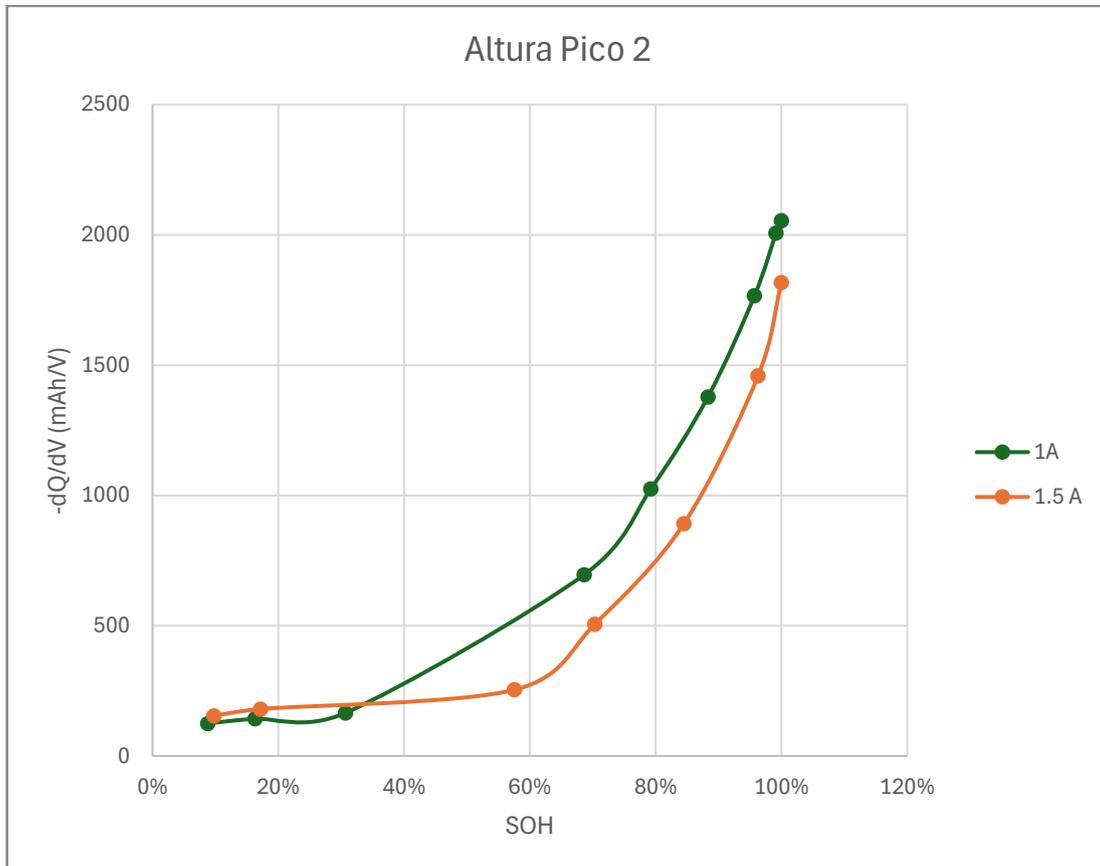


Figura 50. Altura del pico 2 en función del SOH.



Figura 51. Altura del pico 3 en función del SOH.

En la gráfica de altura de pico 1 en función del SOH se puede ver que las tres curvas se asemejan a una dependencia lineal y de pendiente similar que se representa posteriormente en la figura 52. Para el caso del pico 2, existe una zona de caída de la altura de pico a SOH mayor a 70% y una zona en la que esta se mantiene de SOH bajo. Por último, del pico 3 se puede ver una zona de altura constante a SOH mayor a 70% y una zona de caída de altura de pico para SOH menores.

La dependencia lineal con la altura de pico 1 se puede apreciar en la siguiente gráfica en la que se incluye la recta obtenida por mínimos cuadrados en los tres casos de manera independiente en el anexo 1 en las figuras 82, 83 y 84. Al probar un ajuste que contemple las tres curvas se obtiene un alto índice de correlación con $r^2 > 0,99$. Esta fuerte correlación observada a las tres temperaturas analizadas muestra el potencial de seguir el SOH en la programación del BMS de un EV, utilizando como indicador la altura de este pico.

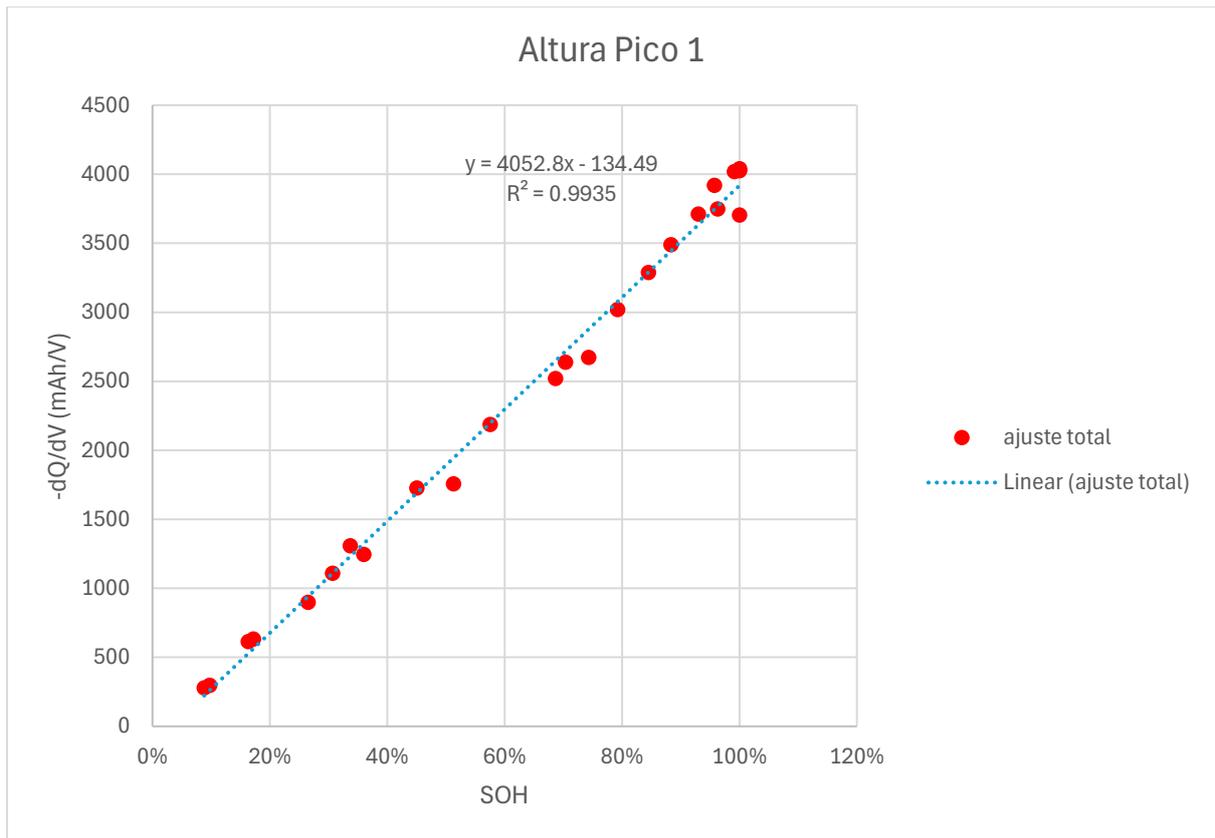


Figura 52. Ajuste lineal de altura de pico 1 por mínimos cuadrados.

3.1.3.2. Relación entre los cambios de características de picos y los mecanismos de degradación

En línea con lo mencionado en 1.6.2.1., es recomendado realizar el análisis IC a bajas corrientes de 0,05 C o menores para mayor exactitud [51] aunque corrientes de 0,1C [33] brindan resultados satisfactorios sin imponer un tiempo excesivo de corrida. Esto se debe a que aumentando la corriente puede encontrarse fusión de picos u otras distorsiones a la curva causadas por la polarización que afectan una debida nitidez de los picos o valles [51]. En los ensayos presentados puede interpretarse que sucede este fenómeno con el pico 2 en el ensayo con carga a 3,0 A dado que se deja de observar rápidamente en los primeros ciclos. A su vez, al no haber incluido ciclos de baja corriente en los ciclados, el análisis de los picos de la curva IC podría inducir al tipo de error mencionado al haber trabajado en un rango de C rate entre 0,4 C y 1,2 C, corrientes que son significativamente mayores a las corrientes a las mencionadas, por lo que el método podría no contar con una exactitud máxima.

Por otra parte, la bibliografía recaba ensayos en los que se puede conseguir exactitudes mayores en rangos de corriente de carga de entre 0,33 C y 2 C tanto en baterías LTO (RMSE entre 0,85% y 1,58%) como NMC (RMSE de 1,37% para 0,33 C, 1,60% para 1 C y 4,72% para 2 C) y para baterías LFP (RMSE con carga a 0,33 C de 2,12% y de 2,33% a 1 C) [71]. De la misma forma, en ensayos sobre baterías NMC se observó que ni la posición del pico ni su amplitud varía significativamente en una comparación entre una batería con carga 0,04C y una a 0,50C generando error máximo de 2,5%, a la vez que la exactitud

con valles o picos menos pronunciados se puede empezar a perder con carga a 1 C [53]. Teniendo en cuenta los resultados precedentes de obtener buena correlación entre el ICA y el envejecimiento con baterías del mismo tipo de química y C rate de ensayo similares, la continuación del análisis se realiza bajo la suposición de que la polarización no afecta el comportamiento visto en las curvas IC.

El aumento de resistencia interna de la batería se asocia a corrimientos de picos a potenciales mayores en curvas IC de la carga. Dado que en este caso las curvas representan la descarga, el efecto mencionado repercute moviendo los picos a potenciales menores. En el caso del pico 2 se descarta la pérdida de conductividad por mantenerse sobre voltaje constante en todo el rango de SOH [33]. Respecto al pico 1, para SOH mayores a 70% la presencia de este mecanismo se descarta por no tener corrimiento de voltaje en dicho rango [33]. La CL podría estar presente entonces para el pico 1 en SOH menor a 70% y para el pico 3 en SOH mayores a 70% [33]. Esto se puede confirmar si la altura del pico se mantiene constante o descartar si se detecta una caída de altura de pico que indicaría degradación tipo LAM [9], [33].

La caída consistente de la altura de pico, que se manifiesta como una pendiente lineal aproximadamente constante, indicaría la existencia de un único mecanismo de degradación tipo LAM o LLI que se puede determinar viendo si hay corrimiento de su potencial [33], mientras que una caída de altura de pico inconsistente podría mostrar la coexistencia de ambos mecanismos [9]. Al respecto, una caída sin movimiento del pico indica un mecanismo LAM y una caída con movimiento del pico indica una degradación tipo LLI [33], [72]. La presencia del mecanismo LLI con independencia de la corriente a 10 °C se condice con un efecto de la temperatura baja en el envejecimiento, por lo que no necesariamente se podría replicar en ensayos a temperaturas mayores [33], [41], [45]. Analizando los comportamientos de los picos en base a lo previamente citado en las experiencias mencionadas, para el pico 1 que muestra caída constante en todo el ciclado, se puede atribuir su caída a LAM desde el inicio del ciclado hasta un SOH de 70 % porque el voltaje se mantiene constante y a SOH menor a 70 % a LLI por tener corrimiento en la posición del pico con caída de su altura. Luego, el pico 2 muestra comportamiento tipo LAM desde el inicio del ciclado hasta un SOH de 70 % por tener caída de altura sin tener movimiento significativo del potencial del pico, para SOH menor a 70 % no muestra mecanismo de degradación por mantener su altura y potencial. Por último, el pico 3 muestra una zona con altura aproximadamente constante a SOH mayor a 70 % con caída del potencial de pico que indica CL, que cambia conforme avanza la degradación y la altura de pico que indica degradación LAM [9], [33], [42].

3.2. Resultados a 20°C y 45°C

Se presentan resultados conjuntos de los ensayos. Las curvas individuales de SOH en función del número de ciclo para cada ensayo de ciclado se incluyen en el anexo 2.

3.2.1. Resultados CC a 20°C con carga a 1 A y descarga variable

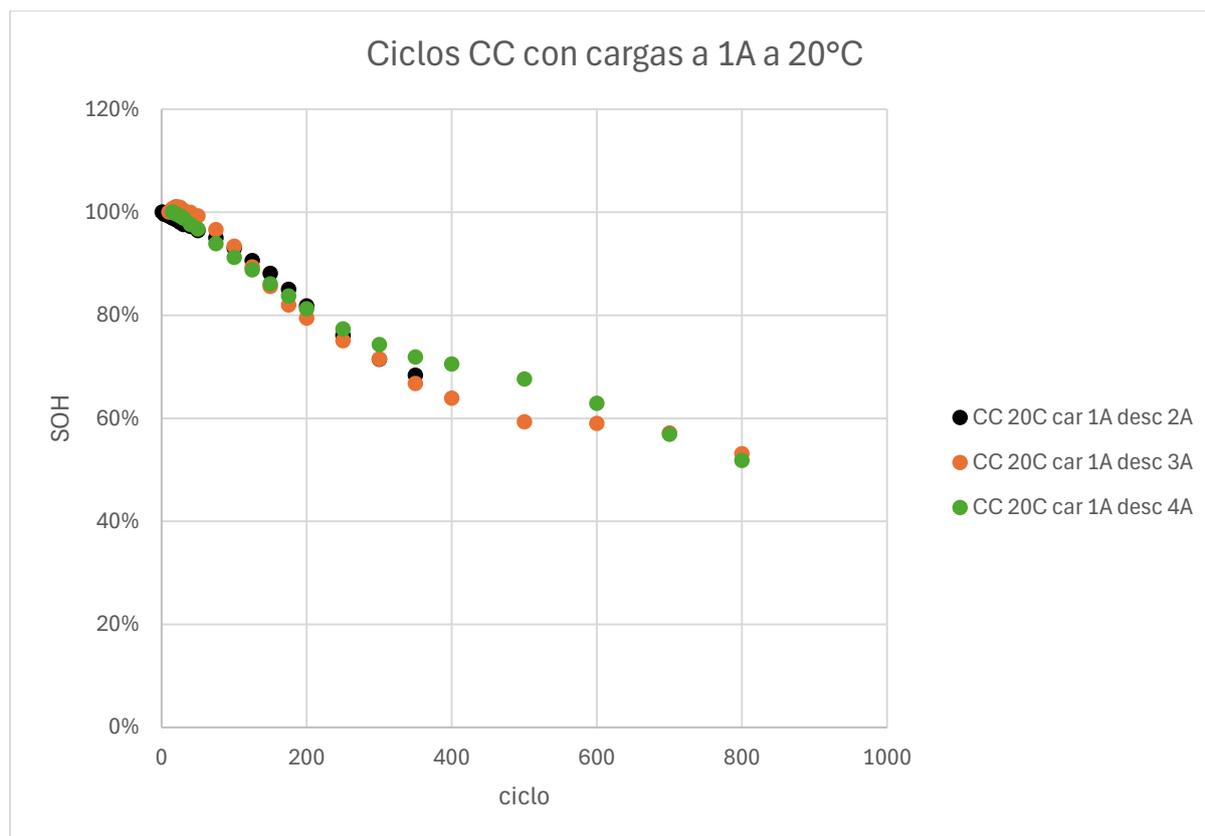


Figura 53. Descargas CC a 20°C con carga a 1,0 A y corriente de descarga distinta.

En las figuras 53 y 54 se puede observar una caída aproximadamente lineal del SOH y, por tanto, de la capacidad para los primeros 300 ciclos. La caída es similar para las tres corrientes de descarga ensayada, en las que no se observa una diferencia mayor a 4% entre SOH máximo y mínimo. En los primeros 50 ciclos la retención de la capacidad es mayor a 95% en los tres ensayos y mayor a 90% en los primeros 100 ciclos y un promedio de 80% al ciclo 200, lo que muestra una diferencia significativa con los ensayos a 10 °C.

Realizando la comparación entre los tres ensayos se puede ver que la evolución del envejecimiento es similar en los tres casos. Llevando a la conclusión que, a pesar de la diferencia en la intensidad de descarga, el envejecimiento no se ve fuertemente influenciado por dicha variable en condiciones de igual temperatura y velocidad de carga, en línea con la bibliografía consultada [73].

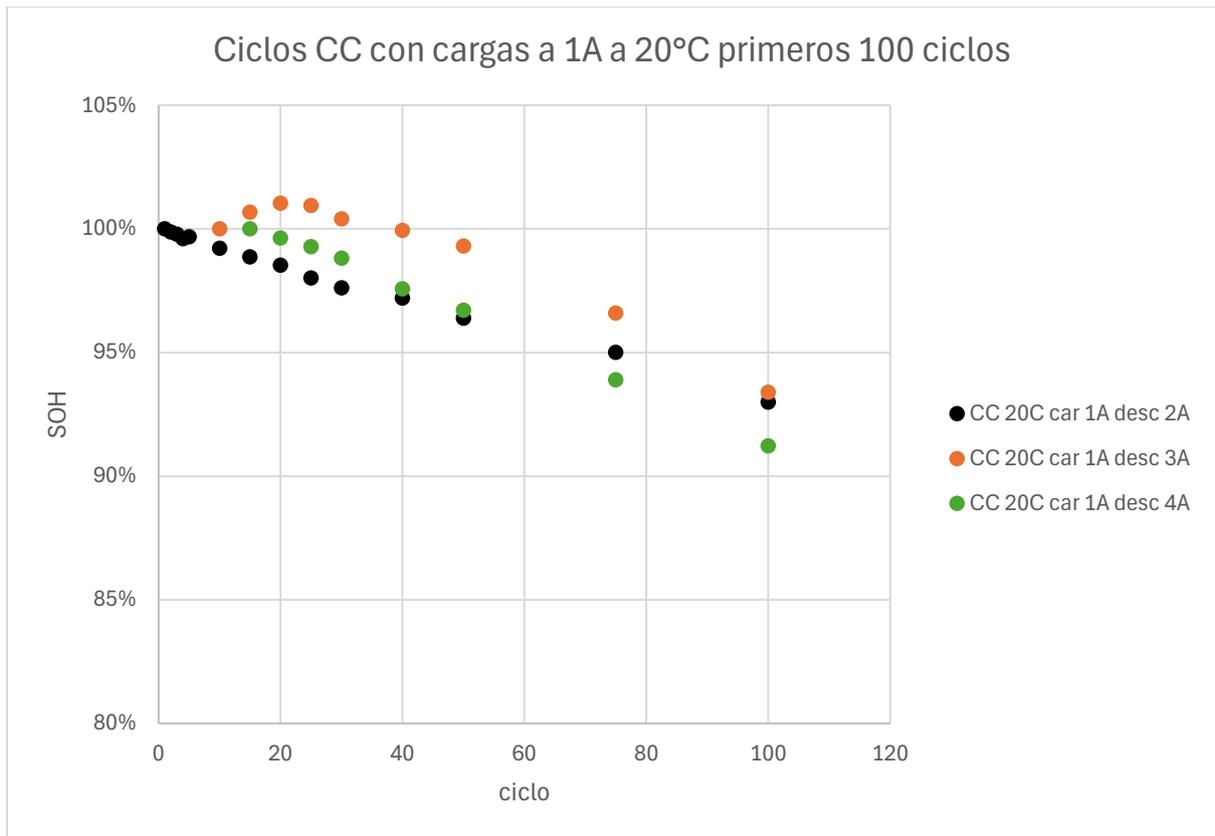


Figura 54. Descargas CC a 20°C con carga a 1,0 A y corriente de descarga distinta primeros 100 ciclos.

3.2.2. Resultados CC a 20°C con carga variable y descarga a 3 A

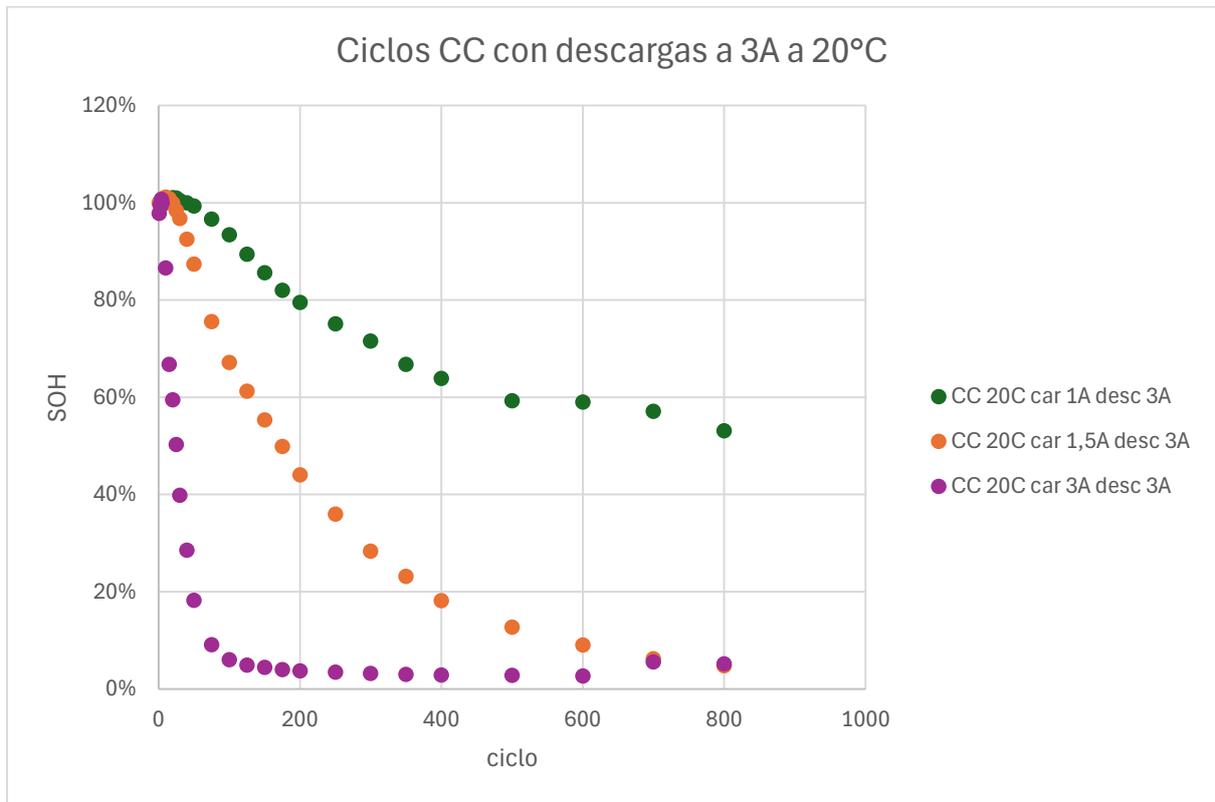


Figura 55. SOH en función del número de ciclo para ensayos CC a 20°C con corriente de carga distinta y descarga a 3 A.

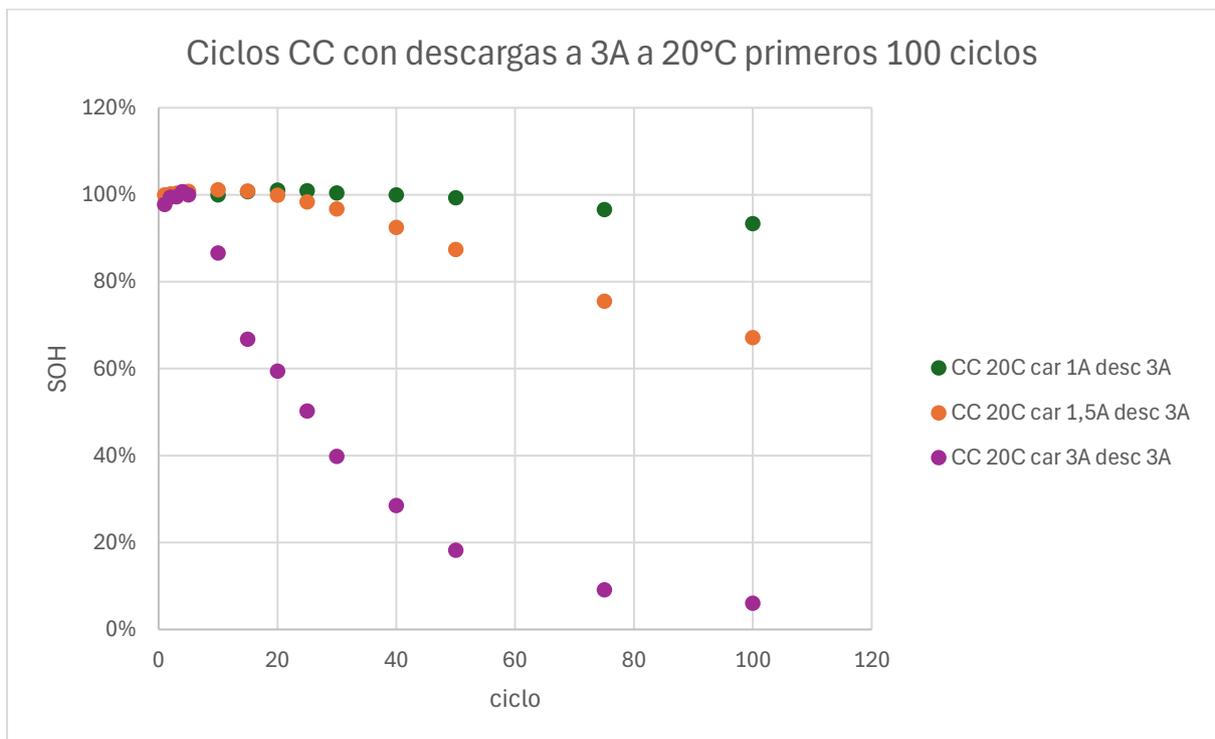


Figura 56. SOH en función del número de ciclo para ensayos CC a 20°C con corriente de carga distinta y descarga a 3 A primeros 100 ciclos.

Los ensayos con carga CC a 20 °C se muestran en las figuras 55 y 56. En primer lugar, se observa que de manera análoga al ensayo a 10 °C, es posible ver una diferencia marcada en la degradación al variar la corriente de carga, observándose menor degradación a menor corriente y progresivamente una mayor degradación en el ensayo a mayor corriente de carga.

Al ciclo 25, la retención de capacidad es mayor al 95% con carga a 1,0 A y 1,5 A, pero con carga a 3,0 A el SOH ronda el 50%. En ese sentido, con carga a 1,0 A la batería logra retener la mitad de la capacidad incluso llegando al ciclo 800. En contraste, la carga a 3,0 A genera una degradación muy rápida, llegando a reducir el SOH a menos de 20% antes del ciclo 100. Esto muestra el efecto de la corriente de operación de carga en la degradación al momento de operar la batería, a la vez que también da una muestra del fino ajuste a la corriente de carga que hay que hacer al operar una batería. Al respecto, se puede ejemplificar como puede ser notoriamente perjudicial a la vida útil de una batería cargarla a corrientes mayores de las recomendadas por la especificación (carga a 1,0 A representa 0,4 C y con corriente de 3,0 A una carga representa 1,2 C).

3.2.3. Resultados CCCV a 20°C

En el caso de la descarga CCCV se realizaron dos ensayos a 20°C con la diferencia en la corriente de carga en la etapa CC de 1,5 A y 3,0 A con descarga a corriente constante de 3,0 A representados en las figuras 57 y 58. Graficando ambas series en el mismo eje se puede observar que la pendiente inicial de caída de capacidad es mayor en el caso de mayor corriente de carga mayor y también es posible ver que la primera etapa de degradación se muestra lineal en ambos casos, que puede indicar la existencia de un mecanismo único de degradación. La caída lineal para el ensayo con carga a 1,5 A podría situarse hasta el ciclo 600 y para el ensayo con carga a 3,0 A la caída lineal se puede ubicar hasta el ciclo 200. La retención de capacidad es mayor o igual a 90% en ambos ensayos hasta el ciclo 50. Luego, al ciclo 200 el valor de SOH es de 90% para la carga a 1,5 A y de 56% para la carga a 3,0 A.

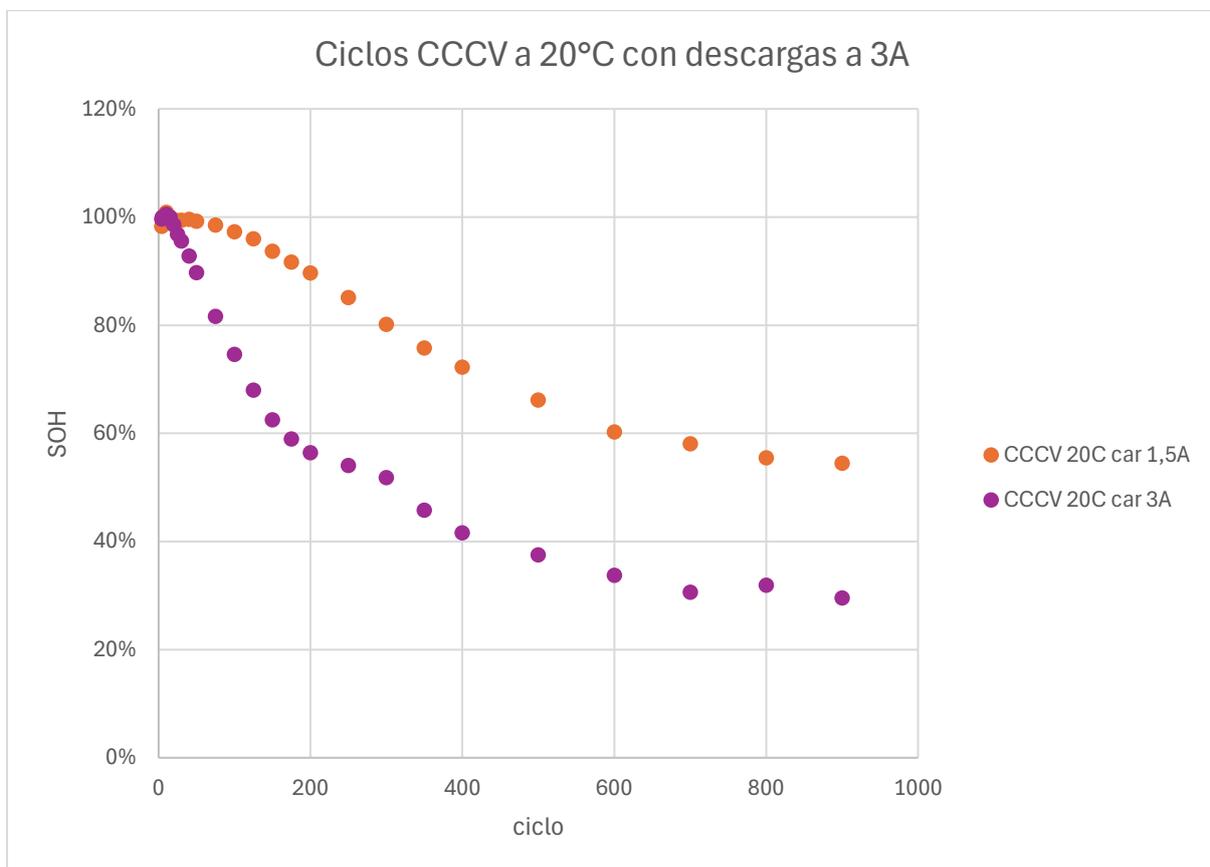


Figura 57. SOH en función del número de ciclo para ensayos CCCV a 20°C con corriente de carga distinta y descarga a 3 A.

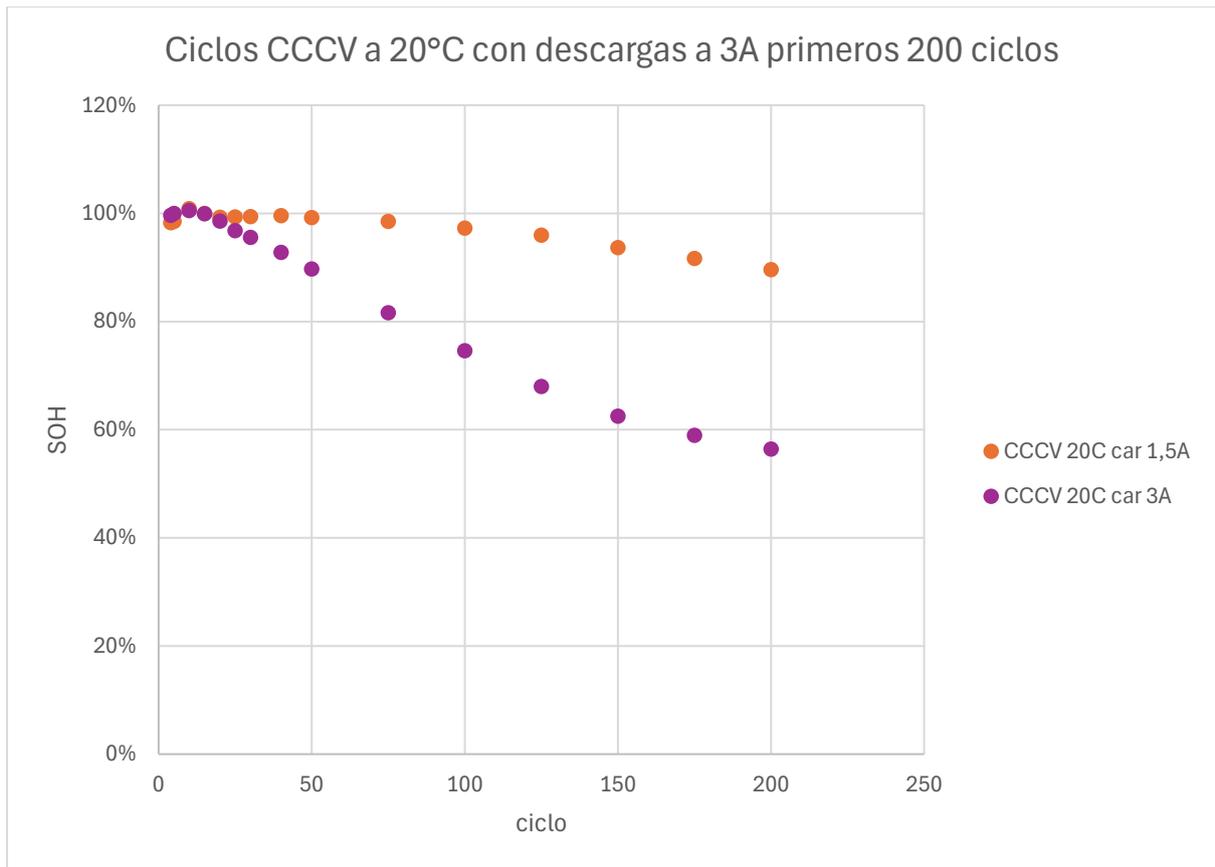


Figura 58. SOH en función del número de ciclo para ensayos CCCV a 20°C con corriente de carga distinta y descarga a 3 A primeros 200 ciclos.

3.2.4. Resultados CC a 45°C

A 45°C se realizó un único ensayo con carga constante a 1 A y descarga a 3 A mostrado en la figura 59. En la curva de SOH vs ciclo se observa una caída de capacidad semejante a una tendencia lineal en todo el ensayo, en línea con algunos de los ensayos a 20 °C, esto podría indicar un mecanismo único de degradación. Al ciclo 200, el SOH es de 84% y el SOH de 50% se alcanza en el entorno de los 700 ciclos.

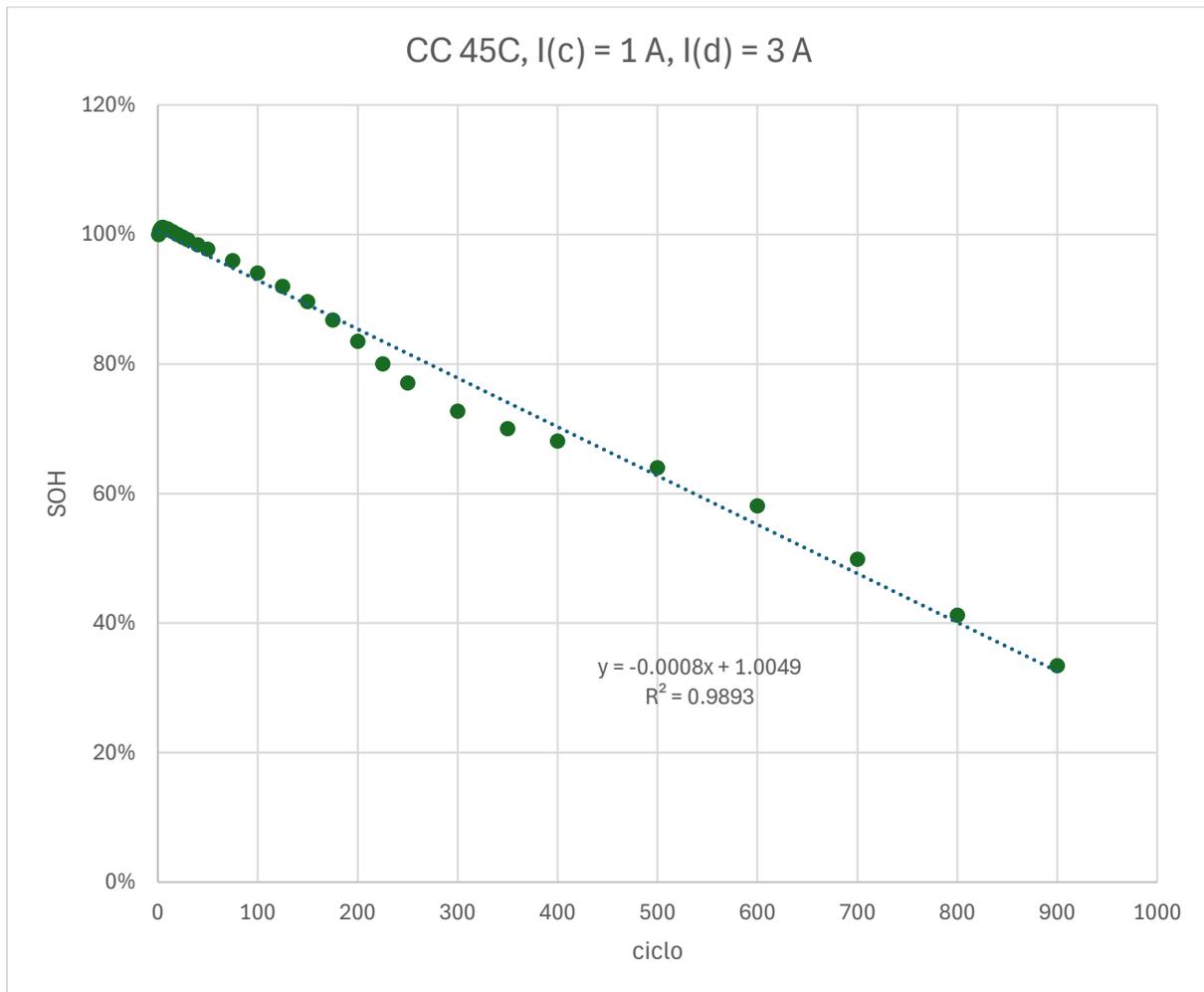


Figura 59. SOH en función del número de ciclo para ensayos CC a 45°C con corriente de carga distinta y descarga a 3 A con ajuste lineal por mínimos cuadrados.

3.3. Comparación de resultados en distintas condiciones

3.3.1. Ciclos de carga CC a distintas temperaturas (carga a 1,0 A y descarga a 3,0 A)

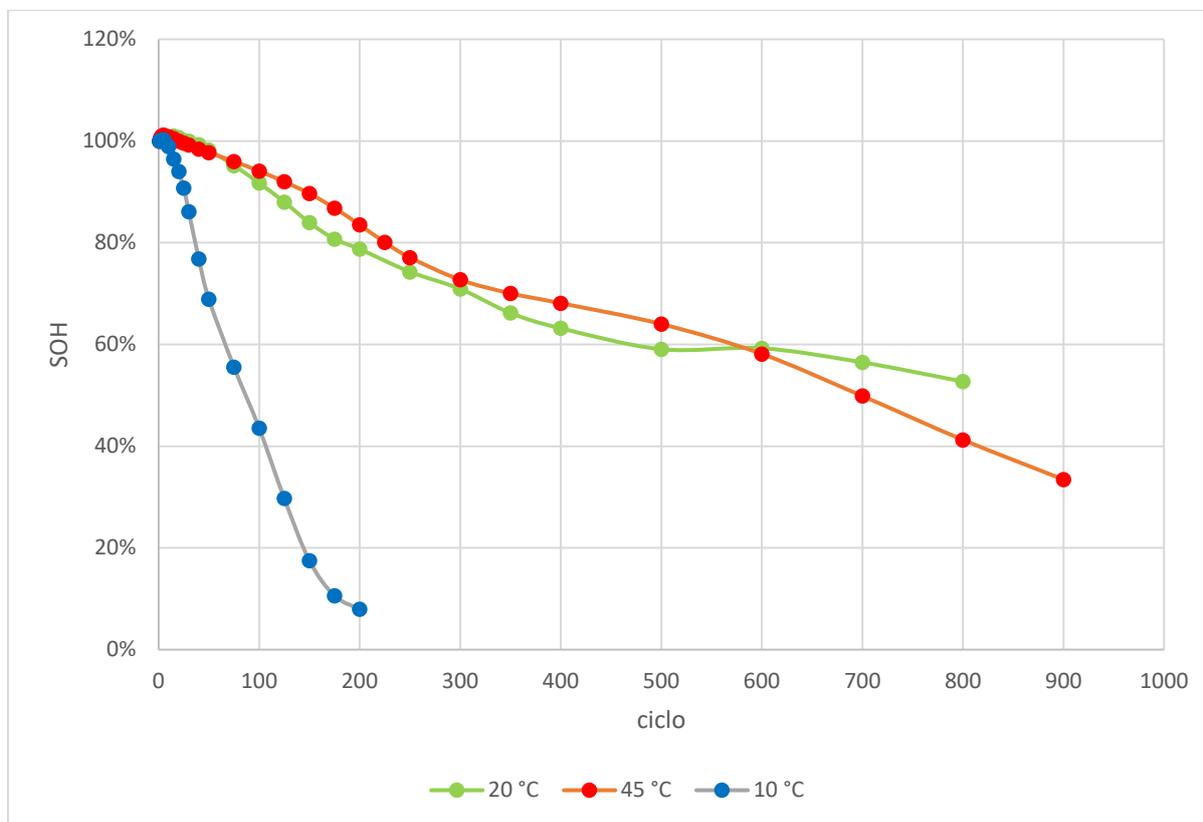


Figura 60. Comparación de ciclado CC con carga a 1,0 A y descarga a 3,0 A a distintas temperaturas.

Las figuras 60 y 61 muestran un ciclado con carga a 1,0 A y descarga a 3,0 A a 10 °C, 20 °C y 45 °C. De la comparación del ciclado CC a distintas temperaturas se puede extraer que a temperaturas bajas la degradación es significativamente mayor, mientras que entre 20 °C y 45 °C no hay diferencia apreciable en la degradación hasta avanzado el ciclado. Esto es concordante con la bibliografía consultada [35], mostrando que la temperatura baja tiene un efecto fuertemente perjudicial en el estado de salud de la batería mientras que la temperatura alta, si bien puede acelerar la degradación, esta ocurre en menor medida o directamente no es posible de detectar como en este caso [9], [28], [37]. Esta diferencia podría revelar que el LLI hallado a 10 °C no ocurre en los ensayos a temperaturas mayores [41], [45], causando la diferencia significativa de retención de capacidad observada.

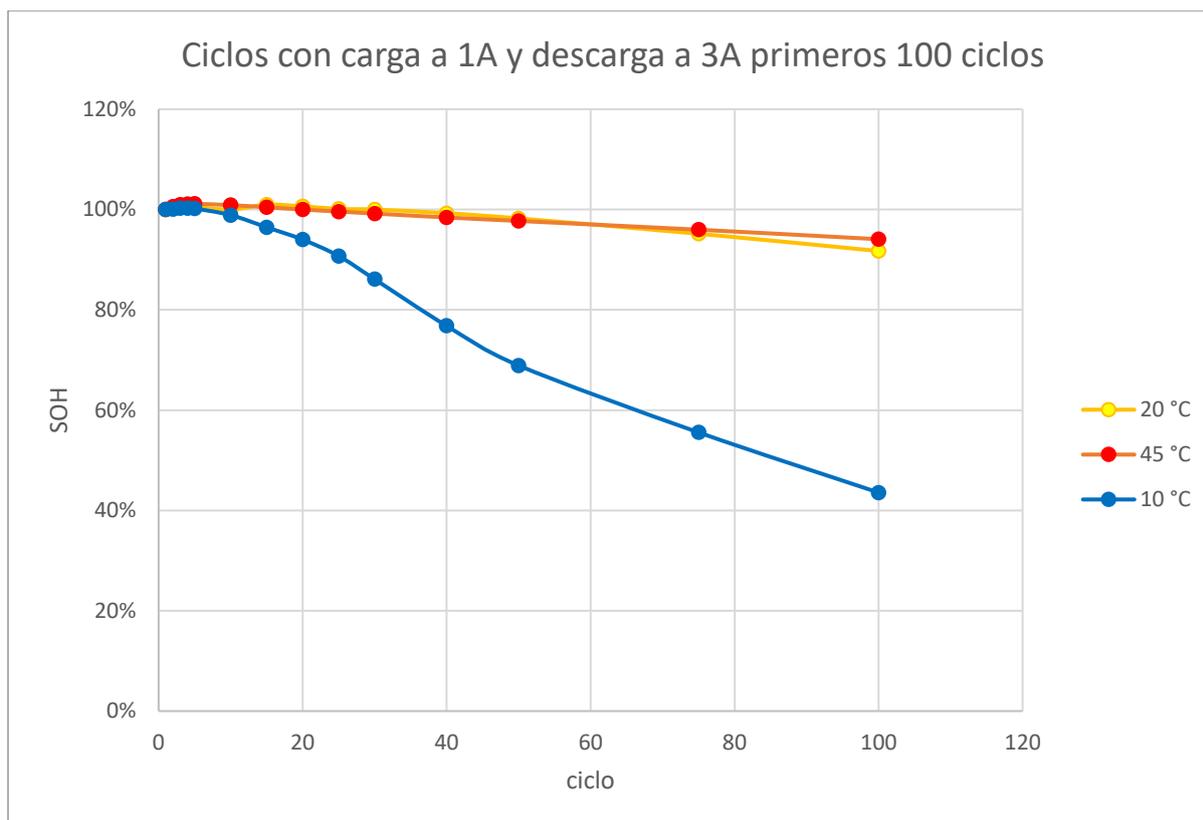


Figura 61. Comparación de ciclado CC con carga a 1,0 A y descarga a 3,0 A a distintas temperaturas primeros 100 ciclos.

3.3.2. Ciclos de carga CCCV a distintas temperaturas (carga variable y descarga a 3,0 A)

En la comparación entre el ensayo a 10 °C y el ensayo a 20 °C de los ciclados CCCV, mostrada en las figuras 62 y 63, resulta evidente la diferencia que impone el cambio de temperatura. En el gráfico del ensayo completo, en las corrientes que se ensayaron ambas temperaturas (1,5 A y 3,0 A) puede verse como a 10 °C el perfil de pérdida de capacidad es mayor incluso que a 3,0 A, la corriente más alta ensayada a 20°C. Por lo que se puede concluir que la temperatura baja produce un efecto claramente mayor que el aumento de corriente, en concordancia con resultados previos [9]. La carga a 0,5 A muestra que a corrientes lo suficientemente bajas el envejecimiento se enlentece considerablemente, hecho reportado también en estudios previos [9]. En los casos donde se puede hacer la comparación directa, que corresponden a la carga a 1,5 A y a 3,0 A, se nota una diferencia fuerte de pendiente de caída de la capacidad haciendo más clara y visible la diferencia que hace la operación a baja temperatura en la salud de la batería, agravando su degradación.

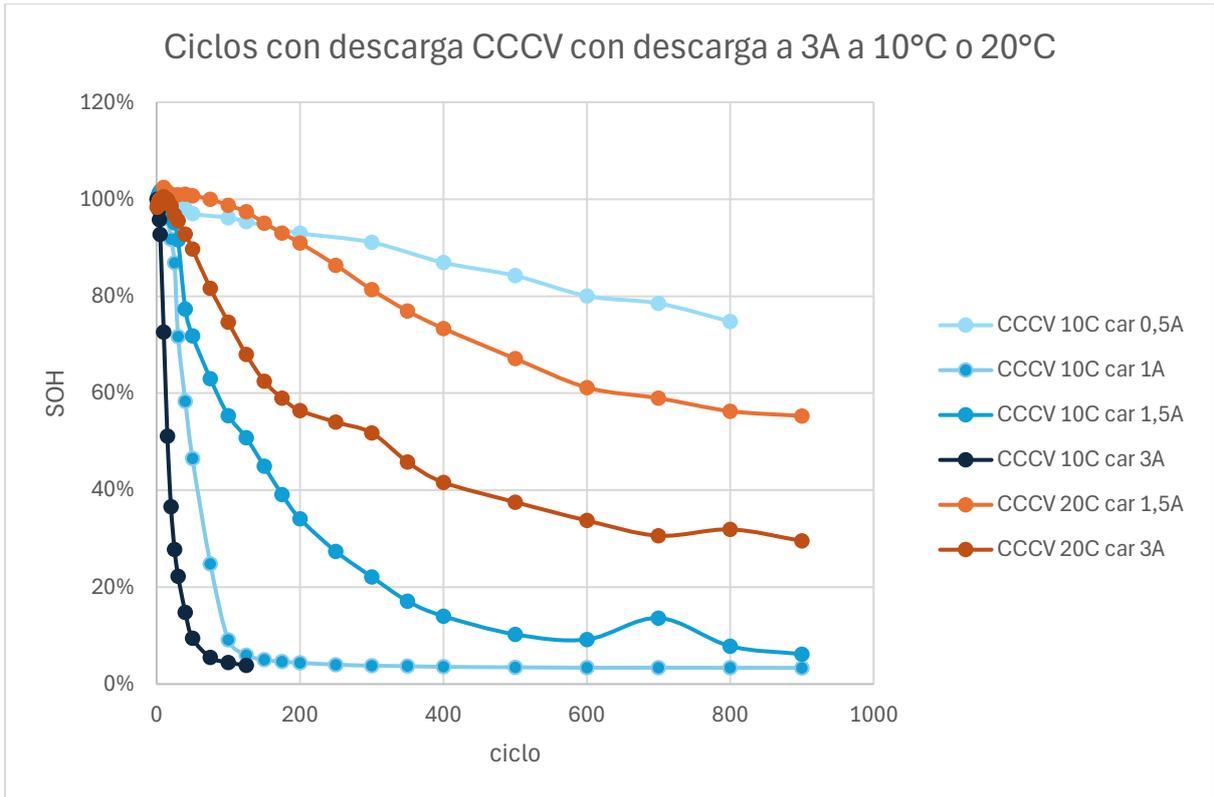


Figura 62. Comparación de ciclado CCCV con carga distinta y descarga a 3,0 A a 10 °C y 20 °C.

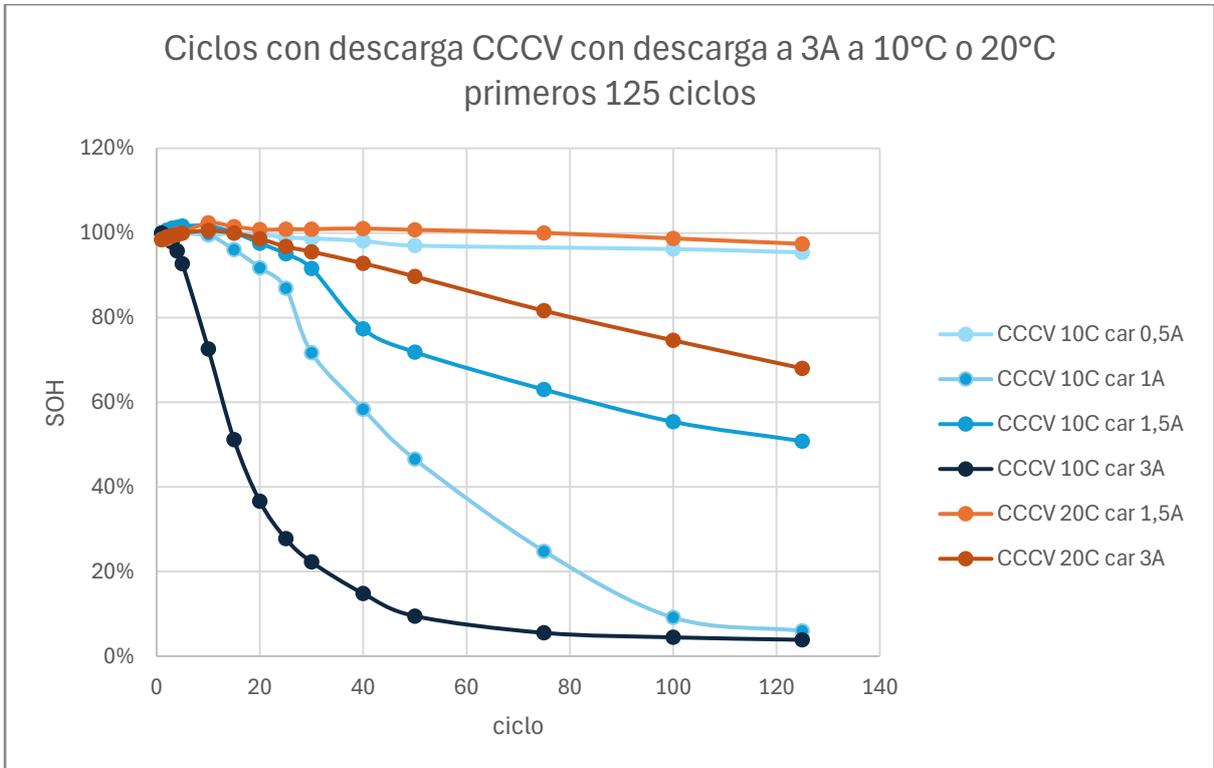


Figura 63. Comparación de ciclado CCCV con carga distinta y descarga a 3,0 A a 10 °C y 20 °C primeros 125 ciclos.

3.3.3. Ciclos de carga CC a distintas temperaturas (carga variable y descarga a 3,0 A)

Observando en las figuras 64 y 65 las curvas de SOH en función del número de ciclo para protocolo de carga CC a 10 °C y 20 °C se pueden obtener conclusiones análogas a las que se desprenden de las curvas obtenidas para el protocolo CCCV. También de manera análoga a las cargas CCCV, la curva de carga a 0,5 A es la única de las curvas a 10 °C que tiene retención de capacidad comparable a los ensayos a 20 °C. En los ciclados idénticos, las cargas a 1,5 A y 3,0 A, en ambas curvas se puede ver la diferencia de degradación por temperatura baja. Sin embargo, en la carga a 3,0 A la degradación es tan rápida que se puede concluir que en ese caso la corriente es más determinante en la pérdida de capacidad respecto al efecto de la temperatura, mientras que en las curvas a 1,5 A se puede ver una diferencia significativa de pendiente de pérdida de capacidad.

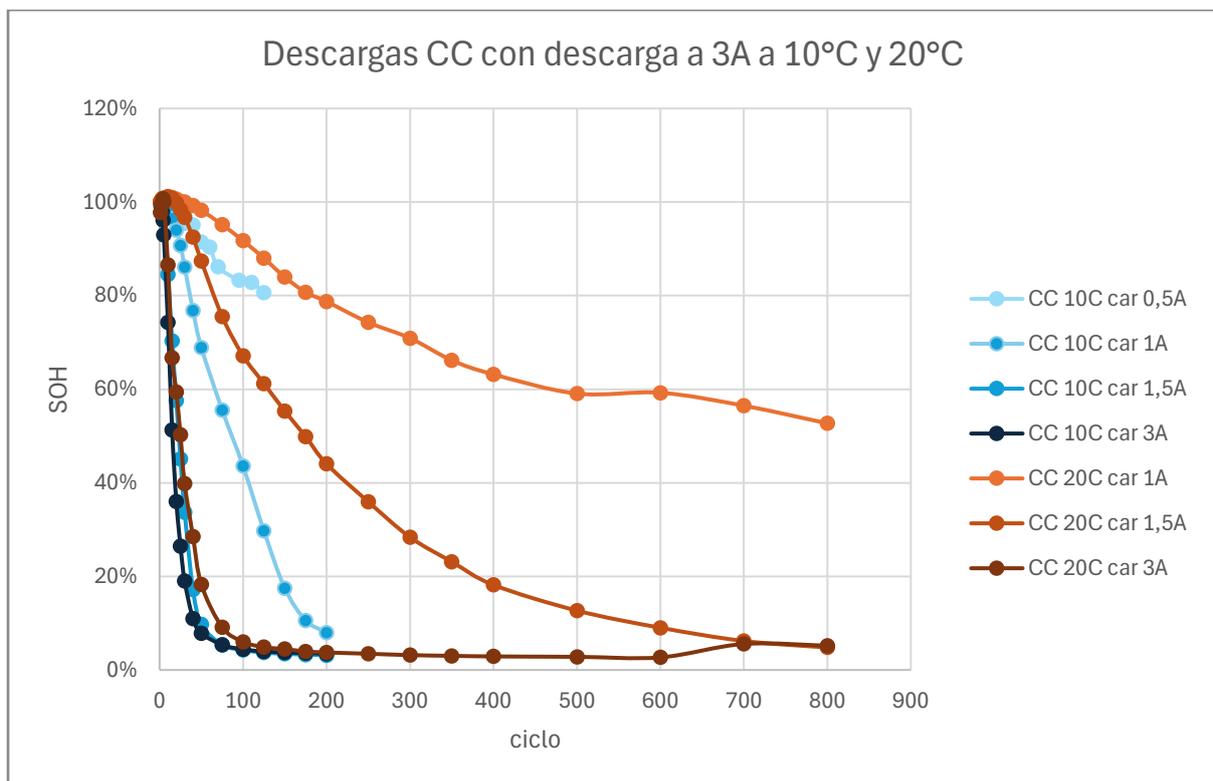


Figura 64. Comparación de ciclado CC con corriente de carga distinta y descarga a 3,0 A a 10°C y 20°C.

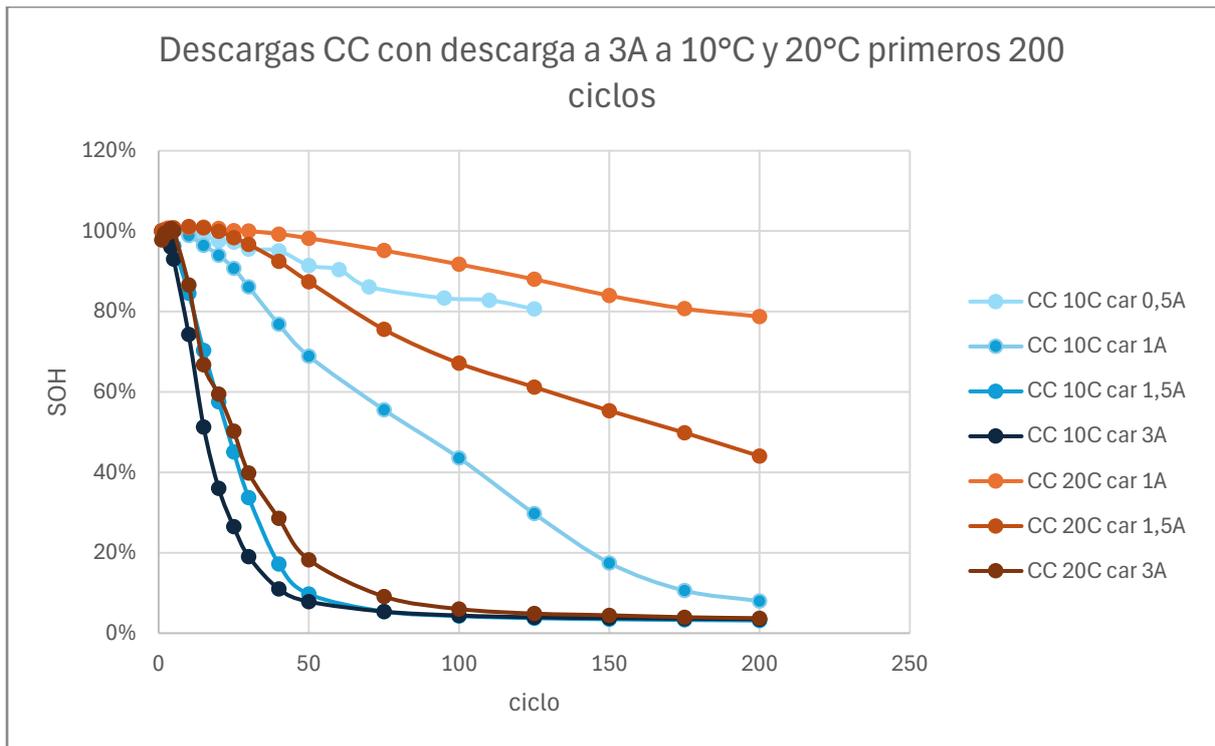


Figura 65. Comparación de ciclado CC con corriente de carga distinta y descarga a 3,0 A a 10°C y 20°C primeros 200 ciclos.

3.3.4. Comparaciones de carga CC y CCCV a 10 °C y 20 °C

Se toman tonos verdes para las curvas de SOH de carga CCCV y violeta para las cargas CC.

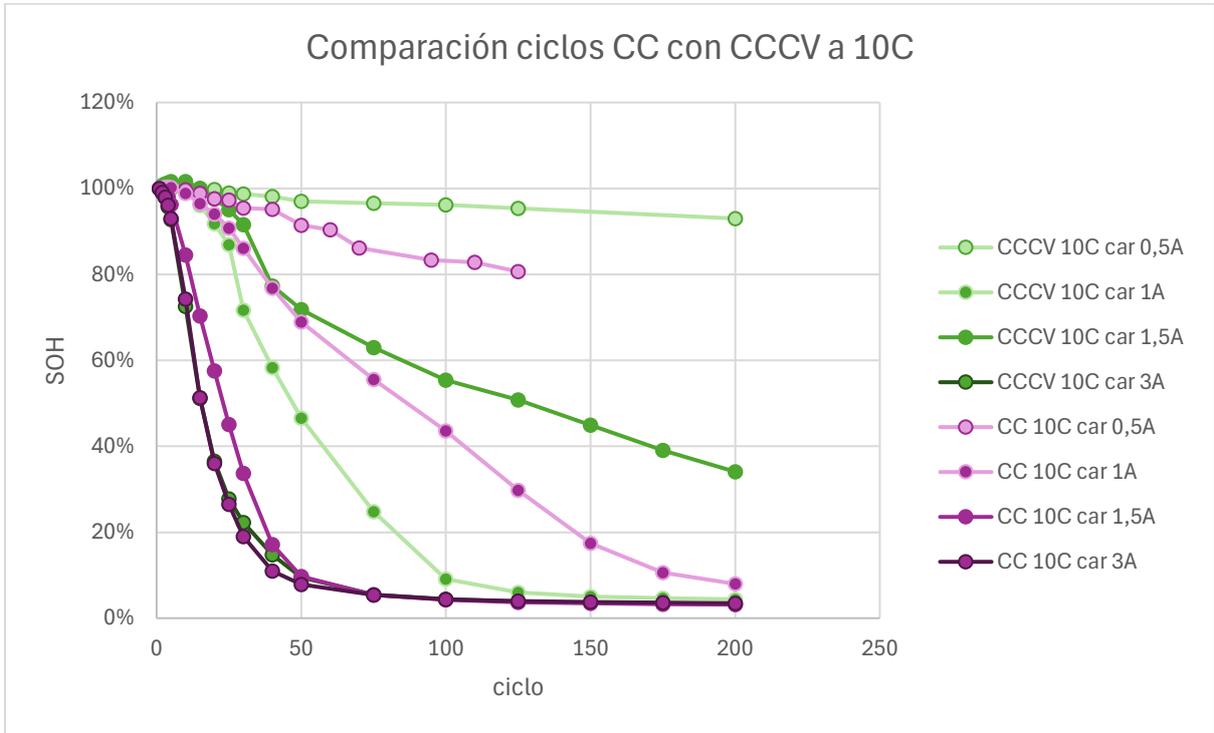


Figura 66. Comparación de curvas de SOH en función del número de ciclo para ciclado con cargas CC y CCCV a 10°C.

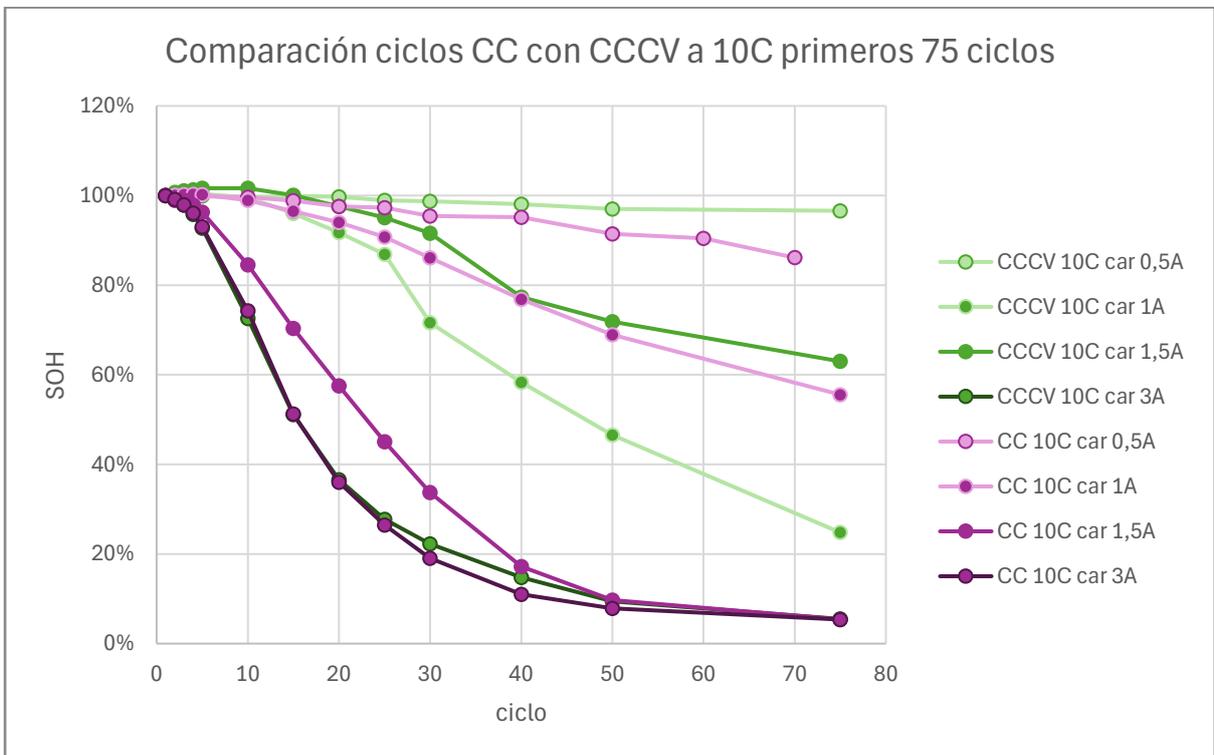


Figura 67. Comparación de curvas de SOH en función del número de ciclo para ciclado con cargas CC y CCCV a 10°C primeros 75 ciclos.

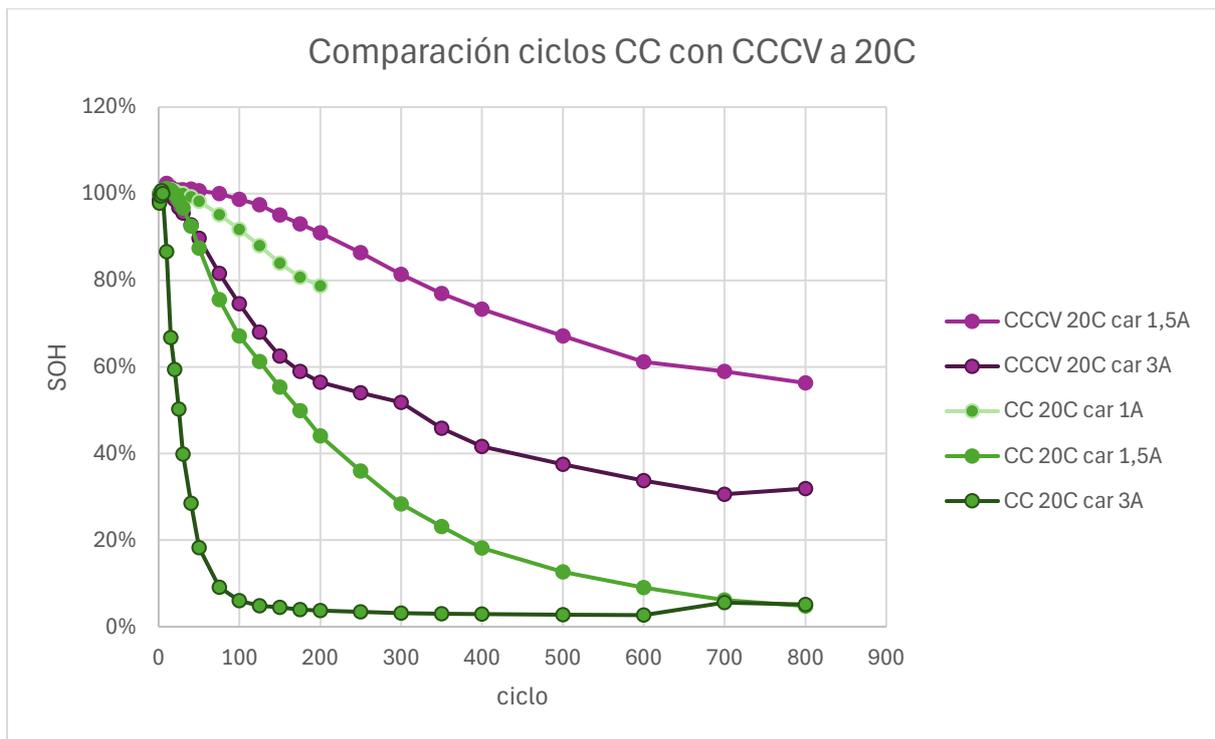


Figura 68. Comparación de curvas de SOH en función del número de ciclo para ciclado con cargas CC y CCCV a 20°C.

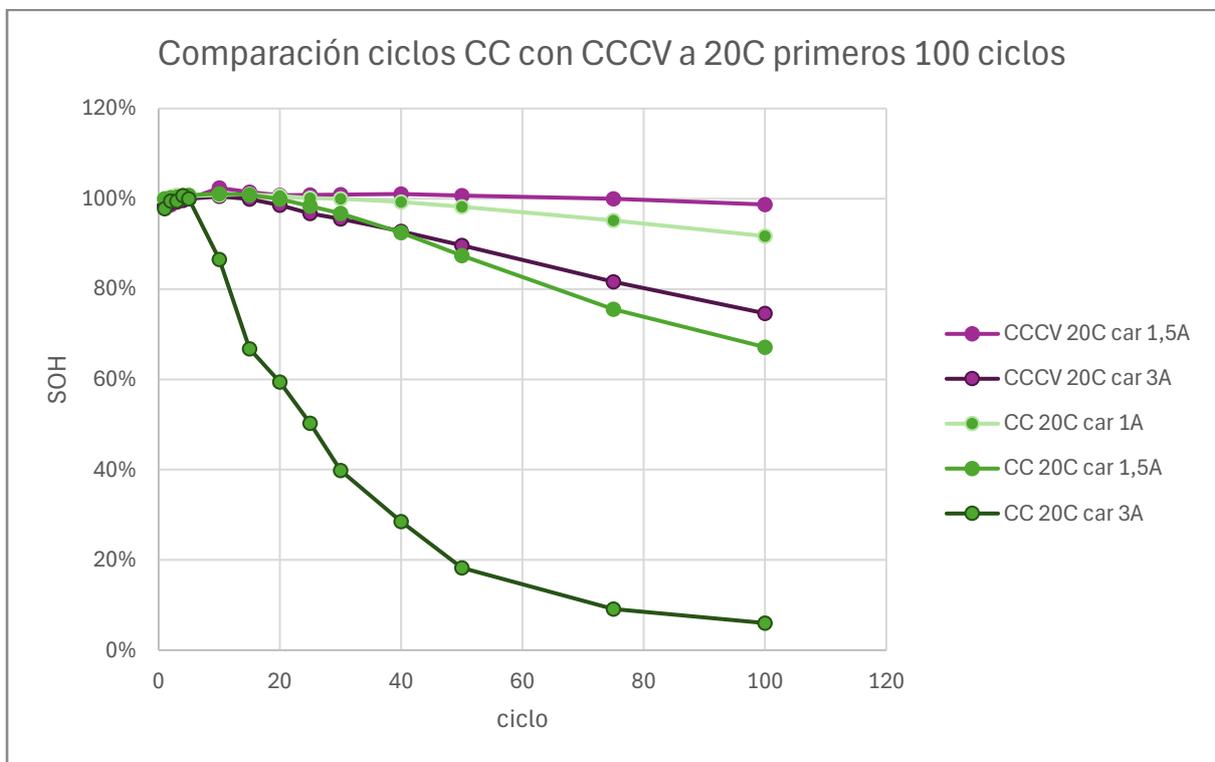


Figura 69. Comparación de curvas de SOH en función del número de ciclo para ciclado con cargas CC y CCCV a 20°C primeros 100 ciclos.

La comparación entre los ciclados con carga CC respecto a las cargas CCCV a 10 °C se muestra en las figuras 66 y 67, mientras que igual comparación se incluye en las figuras 68 y 69. Se puede distinguir que en líneas generales la degradación es menor con la carga CCCV que con carga CC a iguales corrientes de carga y temperatura. Esto muestra que la elección de la estrategia de carga es un factor que contribuye a extender la vida útil de la batería, sobre todo si se potencia cuando se pone en práctica en conjunto con el control de la temperatura de la batería evitando que la carga ocurra a temperatura baja. La corriente de trabajo es otro factor para considerar y el aumento de corriente de carga profundiza la degradación independientemente del protocolo elegido. Tomando en cuenta los resultados del análisis de IC en conjunto con los ensayos a distintas temperaturas estos resultados son concordantes con la posible existencia de un efecto de plating de litio a baja temperatura manifestado en una mayor degradación a igual número de ciclos al comparar los ensayos a 10 °C con los ensayos a 20 °C.

La baja de corriente en SOC altos en la etapa a voltaje constante en una carga tipo CCCV evidencia una contribución a la prevención de degradación que logra mejores resultados que la carga CC. Una posible explicación es que se previene el LLI en SOC altos (por ejemplo, mayores a 80%) y en ocasiones de sobrecarga. Esto provoca un aumento del tiempo de carga que tiene que ser considerado ya que, como se ha mencionado anteriormente es una de las resistencias por parte de los consumidores a adoptar los EV.

3.3.5. Comparación de tiempos de carga

Además de medir la capacidad almacenada por la batería en cada ciclo, otro indicador observado es el del tiempo de carga. Se sigue dicho indicador para poder analizar la diferencia tiempo que impone la fase de voltaje constante frente a seguir utilizando la corriente constante. De esta forma, obtener una medida del *trade-off* al que se incurre al decidir utilizar un protocolo de carga que preserve de mejor manera el estado de salud aumentando el tiempo de carga. El gráfico para el rango total de SOH se incluye en el anexo 4. Para tener un panorama más representativo del uso de batería en EV, se puede ver específicamente los SOH medios y altos (figuras 70 y 71).

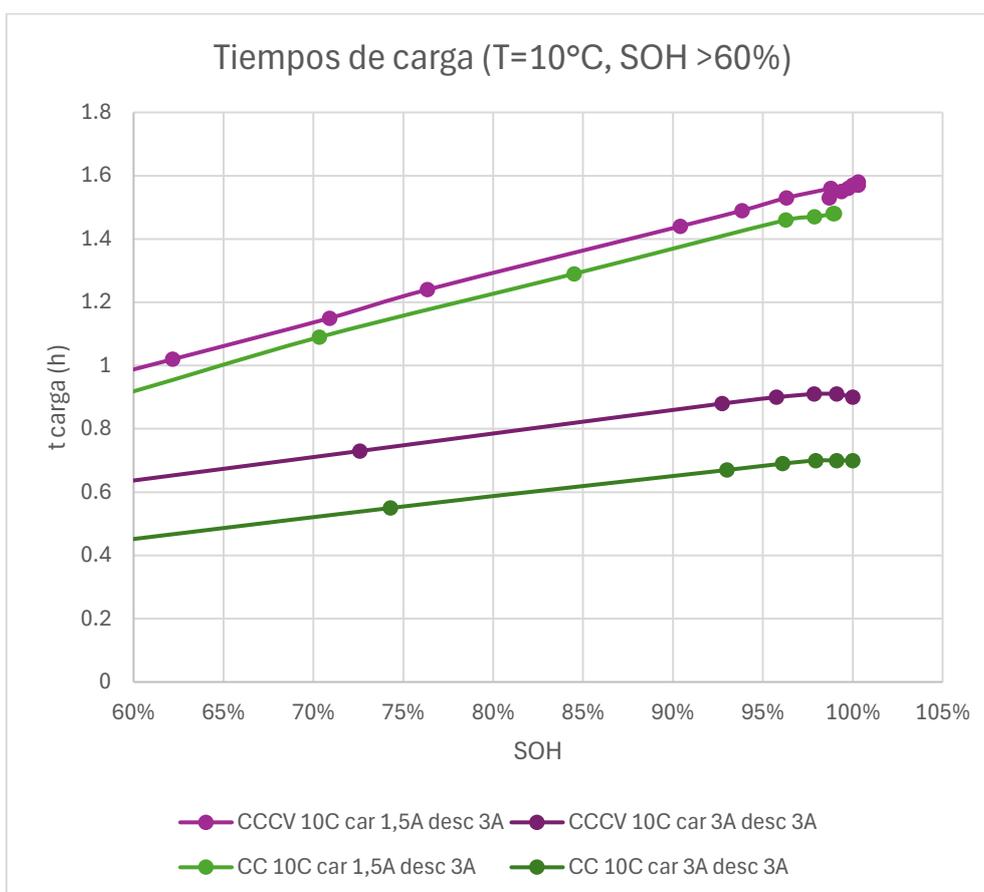


Figura 70. Tiempo de carga en función del SOH para ensayos de ciclado a 10°C para SOH mayores a 60%.

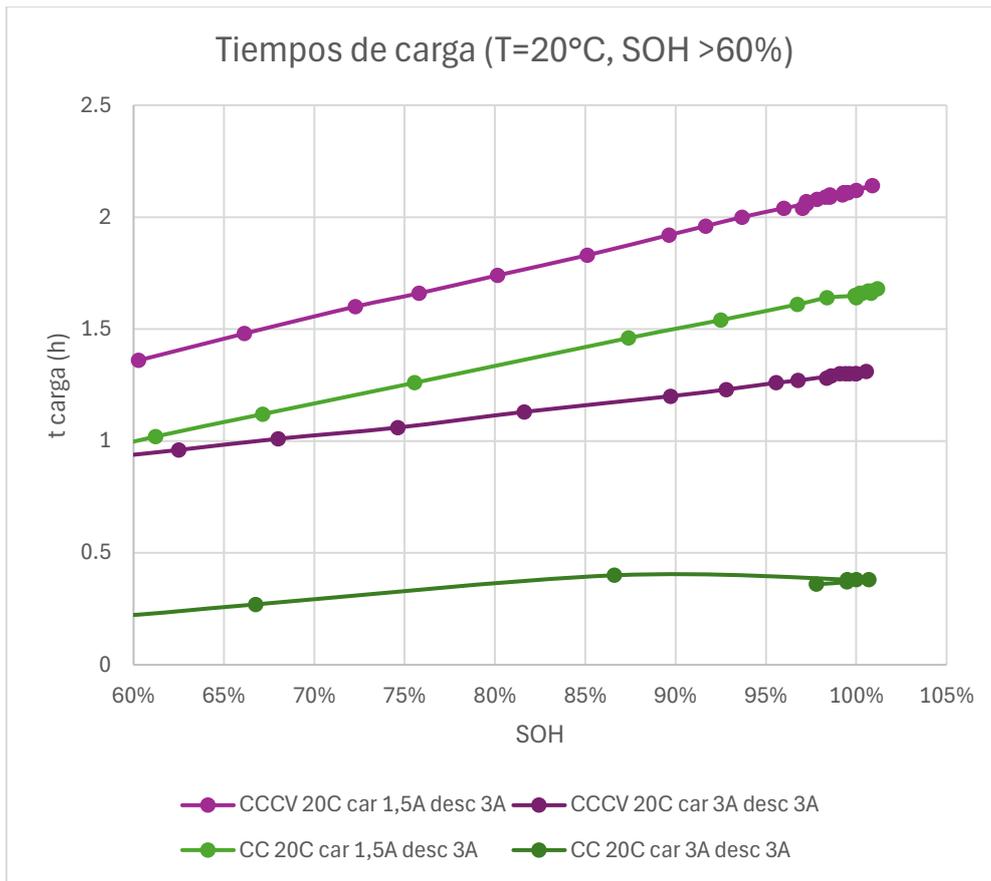


Figura 71. Tiempo de carga en función del SOH para ensayos de ciclado a 20°C para SOH mayores a 60%.

Como observaciones generales, en primer lugar, la diferencia de tiempo de carga es mayor a corrientes mayores dado que la etapa a voltaje constante es más larga. Esto ocurre porque los sobrepotenciales son mayores a mayor corriente, por lo tanto, la energía almacenada por la batería en la etapa de corriente constante es menor. La otra observación por destacar es que la diferencia entre el tiempo de carga a igual SOH entre una modalidad y la otra es constante para la mayoría del rango de SOH ensayado.

En ella se puede ver que a 1,5 A la diferencia entre carga CC y carga CCCV representa menos de 5 minutos (menor a 0,1 h) en los ensayos a 10 °C y un promedio de 0,4 h a 20 °C (unos 24 minutos) ambos casos en tiempos mayores a una hora lo que muestra que la adición de la etapa de voltaje constante no tendría un efecto determinante en el aspecto de alargar el tiempo de carga. En el caso de la carga a 3 A, la diferencia es significativamente mayor en el tiempo de carga, a 20 °C la etapa de voltaje constante directamente tiene mayor duración que la de corriente constante, entre 40 min y 55 min, mientras que a 10 °C el gap asumido por la etapa CV es de 0,2 h y a SOH cercanos a 100% representa entre 25% y 30% del tiempo total de la carga.

4. Conclusiones y perspectivas

Los resultados del presente trabajo contribuyen a la comprensión de los mecanismos de envejecimiento de las baterías de litio, brindando estrategias de prevención de la degradación de éstas centrándose en la etapa de carga.

En primer lugar, el efecto del aumento de corriente sobre la degradación conforme avanza el ciclado se constata tanto a temperatura ambiente como a bajas temperaturas, con independencia de la estrategia de carga. Al respecto, se observa una degradación fuertemente pronunciada al llevar a cabo la carga a 3,0 A (1,2 C) en cargas CC o en la primera etapa de la carga CCCV. A su vez, no fue apreciada una incidencia significativa de la corriente de descarga a igual condiciones de carga. Por lo que la corriente de la etapa de carga es un factor de suma repercusión desde la etapa de diseño por los fabricantes hasta la decisión que toma el usuario.

Por una parte, la baja temperatura tiene un efecto relevante en la degradación, observándose pérdida de capacidad más profunda en todos los casos comparados al realizar el cotejo del ciclado a distintas temperaturas. En ese sentido, los resultados de los análisis de IC podrían evidenciar una degradación LLI, por lo que esta diferencia marcada en la degradación sería producida por plating de litio en el ánodo que es un mecanismo asociado a la baja temperatura, a cualquier nivel de corriente.

Al respecto del efecto de la temperatura baja, en los ensayos CCCV a 10 °C y a 20 °C se constata que incluso operando con corrientes altas la degradación a 20 °C es menor que en los ensayos a 10 °C trabajando a corrientes más moderadas, permitiendo afirmar que la temperatura puede tener mayor efecto en la degradación que la corriente de carga. Dichos resultados son de suma relevancia para los sistemas de control de temperatura de las baterías, planteando la necesidad de aumentar la temperatura en la carga y la operación para preservar su vida útil.

Por otra parte, aunque existen reportes de efectos de degradación agravada por alta temperatura, también se puede encontrar literatura que manifiesta que no hay efecto perceptible en el intervalo de temperaturas analizadas en esta tesis. En los ensayos realizados, no se observa un cambio apreciable de la curva de degradación entre los ensayos a 20 °C y a 45 °C.

La influencia de la estrategia de carga es evidenciada en todos los análisis presentados. La degradación con una carga CCCV es menor frente a una carga CC a igual corriente de carga. Esto se ratifica tanto a 10 °C como a 20 °C, además de ser consistente en la puesta a prueba en cuatro velocidades de corriente distintas en las dos temperaturas ensayadas. Al respecto, se constata que, si bien la etapa de voltaje constante impone un tiempo adicional a la etapa de carga, a igual SOH sin trabajar a altas corrientes (1,5 A equivalente a 0,6 C) el tiempo agregado representa 24 min en una carga total que se aproxima a las 2 h.

Mediante el análisis IC se observa que distintos mecanismos de degradación ocurren en la batería a temperatura baja en rangos de SOH distintos. Se constata degradación LLI y LAM en todo el rango de SOH estudiado en conjunto con CL cuando el SOH es mayor a 70%.

La altura del pico 1 (pico de menor potencial en la curva IC), muestra una correlación lineal con el SOH de $r^2 > 0,99$. Esta alta correlación abre la posibilidad a utilizar la altura de este pico como indicador para la estimación del estado de salud de la batería por el BMS de un EV.

Los resultados del presente trabajo fueron analizados para rangos extensos de SOH. Teniendo en cuenta que la vida útil de la batería como fuente de energía en EV termina cuando el SOH es menor a 80%, los resultados aquí expuestos pueden ser tenidos en cuenta también para usos de segunda vida de las baterías, es decir, luego de finalizar su vida útil en movilidad eléctrica.

Proyectos futuros pueden profundizar en realizar en distintos aspectos de los que son incluidos en el alcance de este trabajo. Una alternativa puede contener ensayos análogos en baterías de distinta química catódica. En particular, puede resultar interesante ensayar baterías de electrodo LFP por su tendencia creciente de participación en el mercado de baterías.

En adición a lo indicado, además de estudiar la relación de las variables estudiadas con el ciclado, resulta de interés analizar el vínculo con el *calendar aging* para poder darle una dimensión temporal a la degradación. De la misma forma, la posibilidad de realizar estudios de cargas parciales con distintos rangos de SOC podría permitir una mayor aplicabilidad del análisis. Ambas líneas permitirían tener un mejor entendimiento del *path dependency* además de ser más representativas del uso de la batería conforme a la experiencia del usuario final.

Otro aspecto en el que ahondar involucra el estudio de la degradación por otros métodos. En ese sentido se puede lograr una sinergia relevante con el análisis por EIS, que puede resultar complementario con el análisis IC. En adición, la incorporación de métodos de cálculo con inteligencia artificial tiene el potencial de conllevar mayor robustez a pesar de darle complejidad de cálculo al método.

La posibilidad de ensayar estrategias de carga de mayor complejidad, por ejemplo, mediante pulsos, es atrayente, no obstante, la estrategia de carga más comúnmente utilizada en EV es la CCCV.

Las guías mencionadas pueden conformar una serie de hitos intermedios para luego concluir en la incorporación del análisis de pico a sistemas de BMS con aplicación en vehículos en circulación dado que una de las principales ventajas del análisis IC para el estudio de la degradación es su bajo costo computacional y el buen ajuste que se logra con dicho método de estimación.

Anexos

Anexo 1: Resultados a 10°C

Resultados a 10°C con carga CC

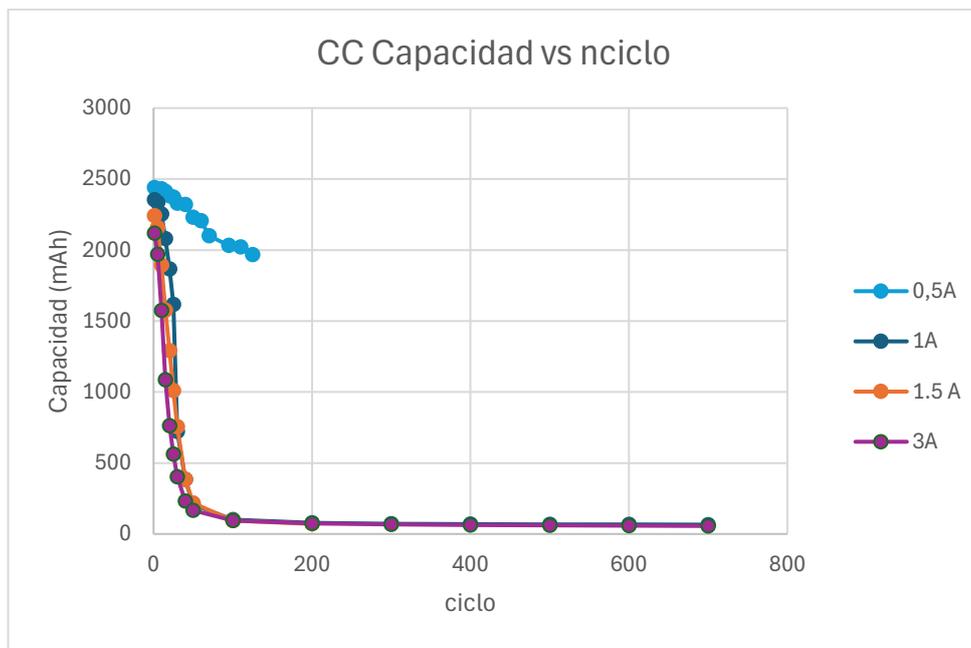


Figura 72. Capacidad en función del número de ciclo para ensayos con carga CC a 10°C.

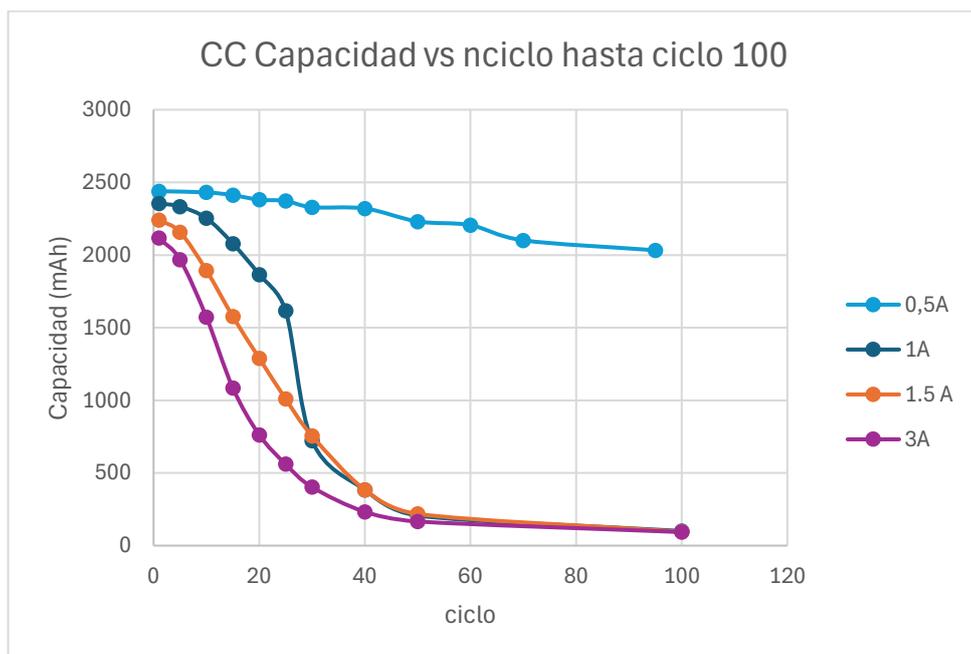


Figura 73. Capacidad en función del número de ciclo para ensayos con carga CC a 10°C primeros 100 ciclos.

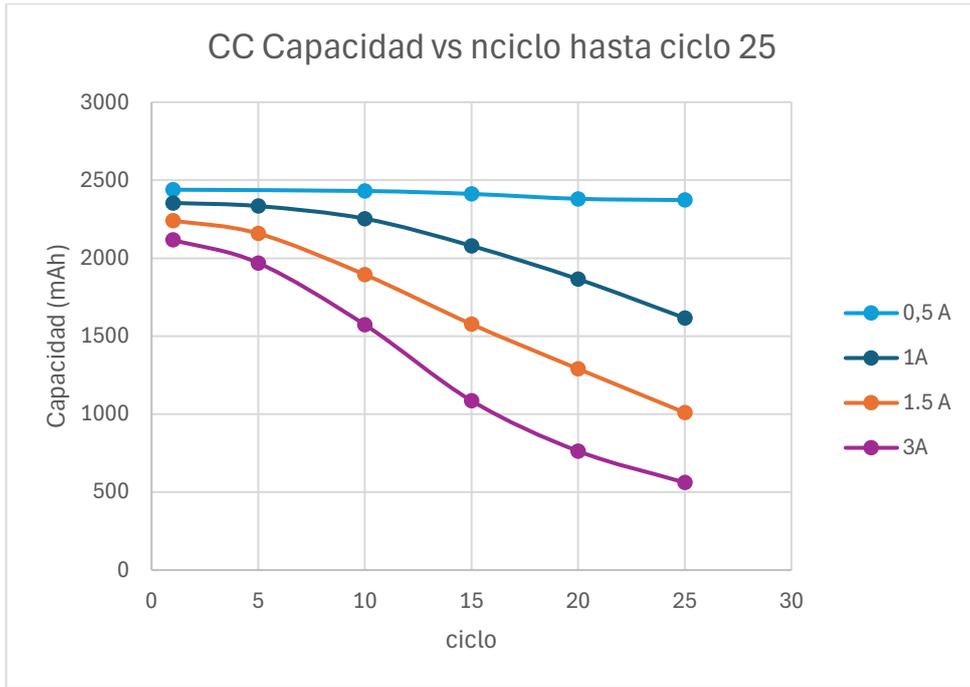


Figura 74. Capacidad en función del número de ciclo para ensayos con carga CC a 10°C primeros 25 ciclos.

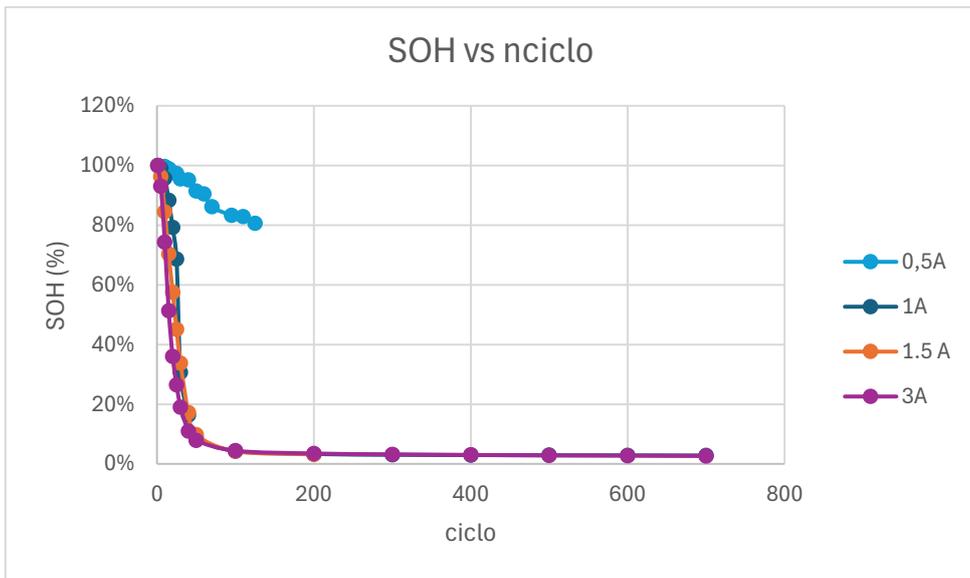


Figura 75. SOH en función del número de ciclo para ensayos con carga CC a 10°C.

Altura y posición de picos de la curva IC en función del número de ciclo

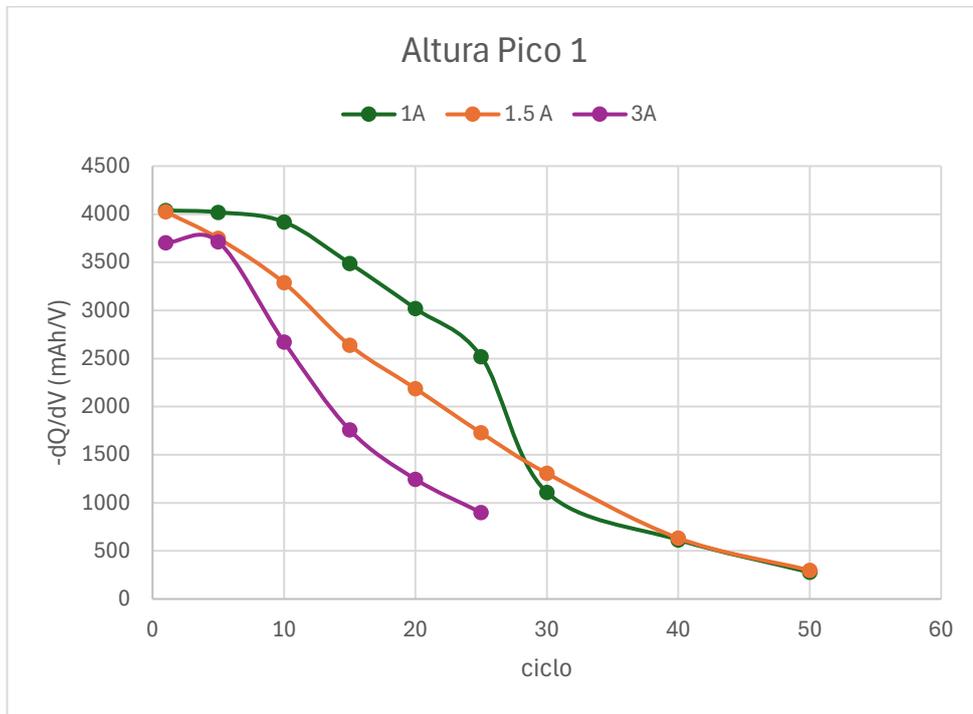


Figura 76. Altura de pico 1 en función del número de ciclo.

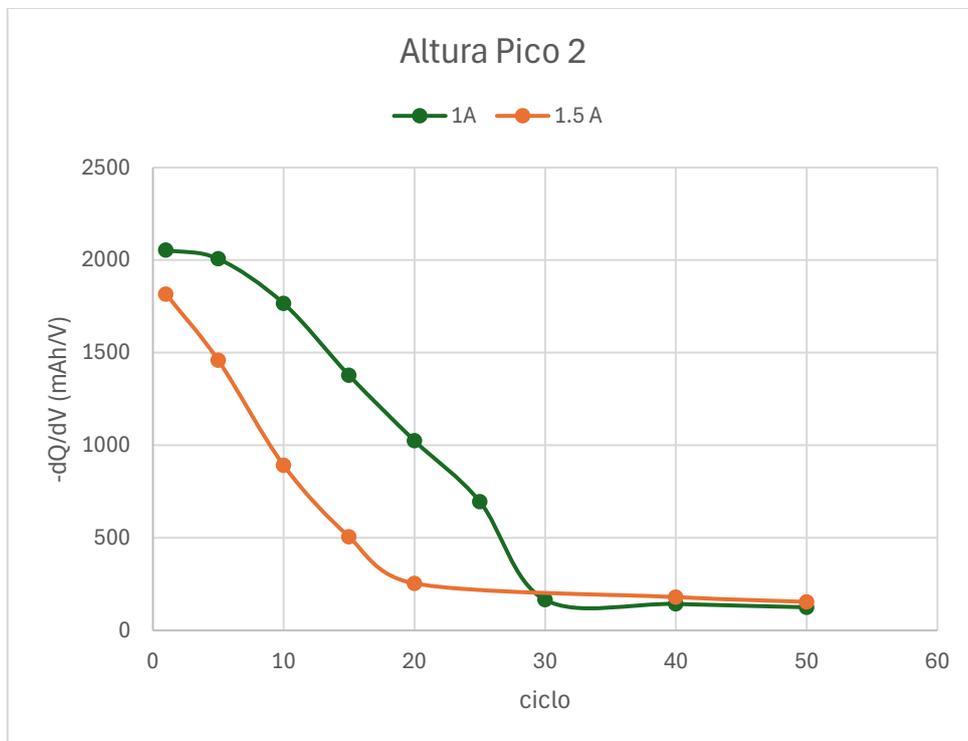


Figura 77. Altura de pico 2 en función del número de ciclo.

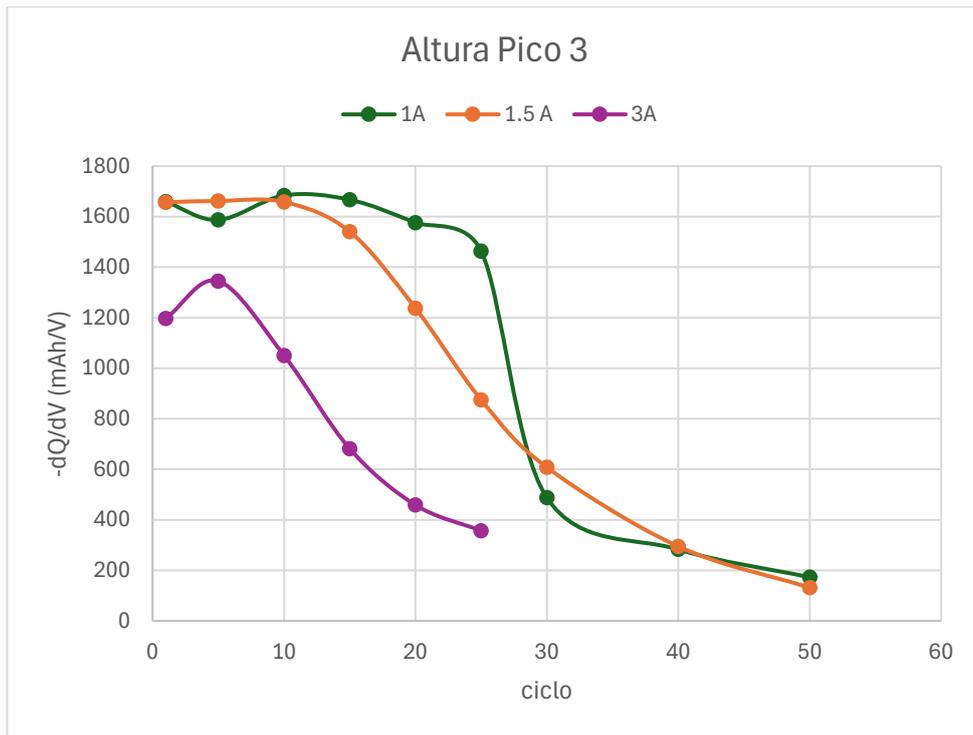


Figura 78. Altura de pico 3 en función del número de ciclo.

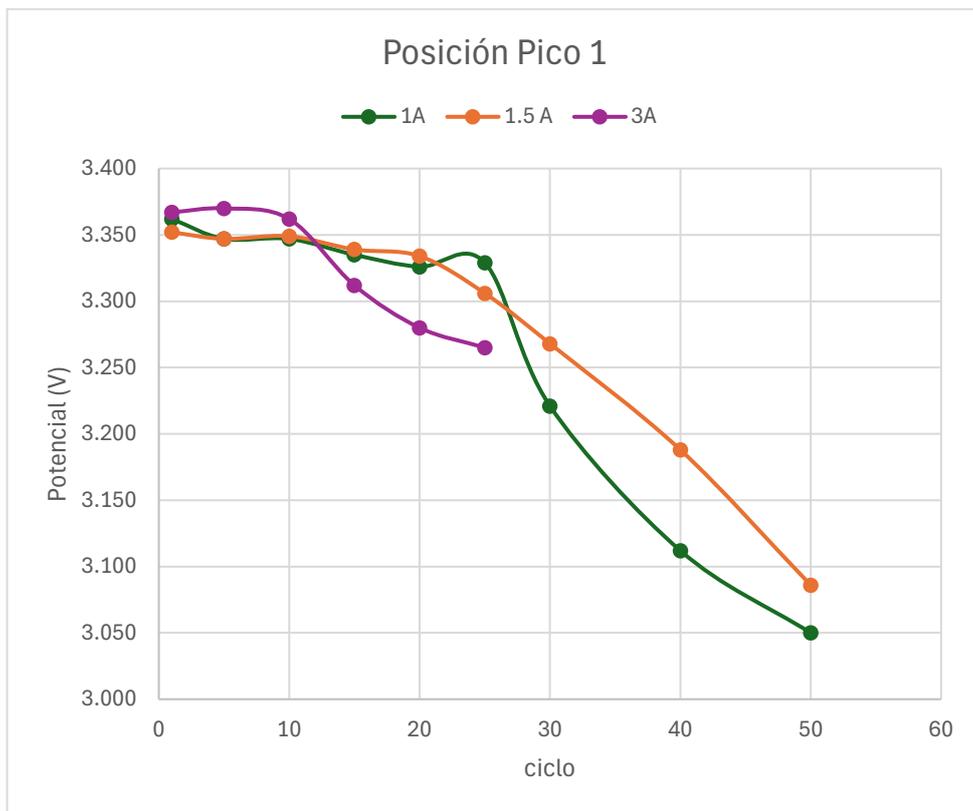


Figura 79. Posición de pico 1 en función del número de ciclo.

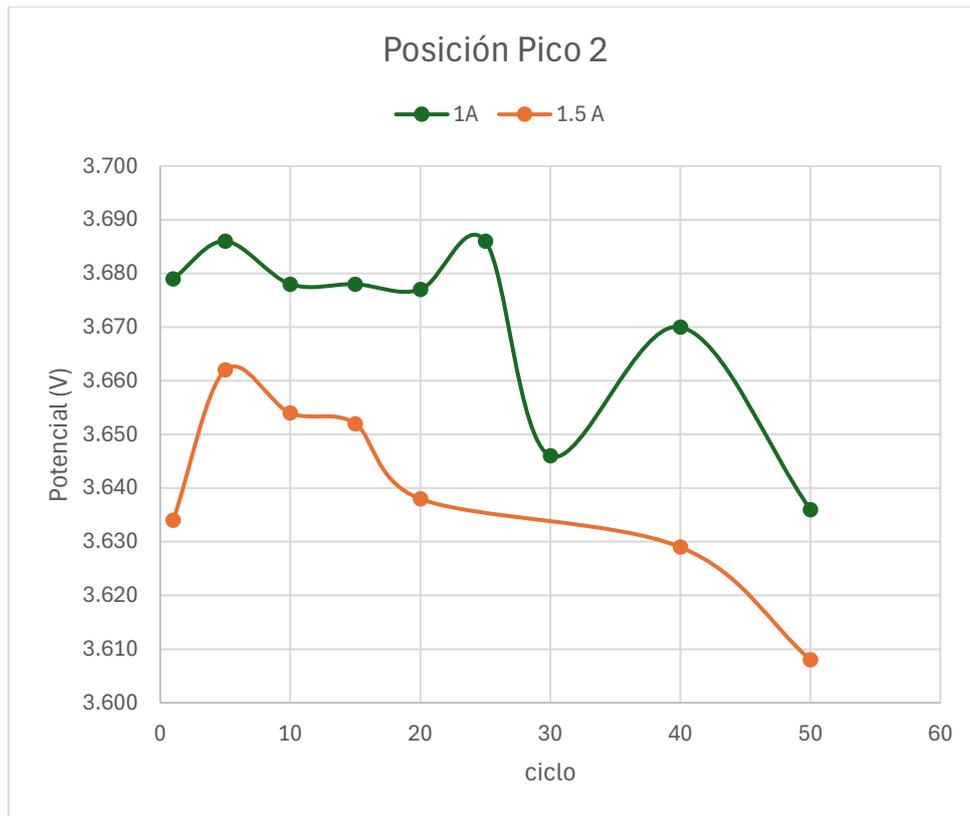


Figura 80. Posición de pico 2 en función del número de ciclo.

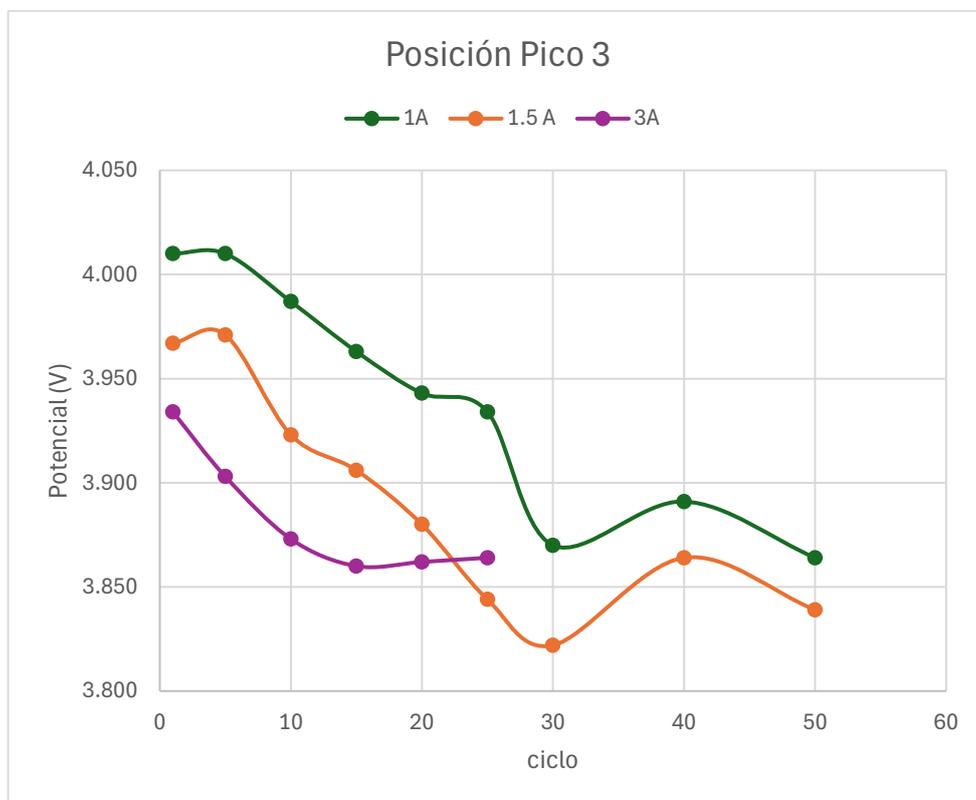


Figura 81. Posición de pico 3 en función del número de ciclo.

Altura de pico 1 para ensayos individuales

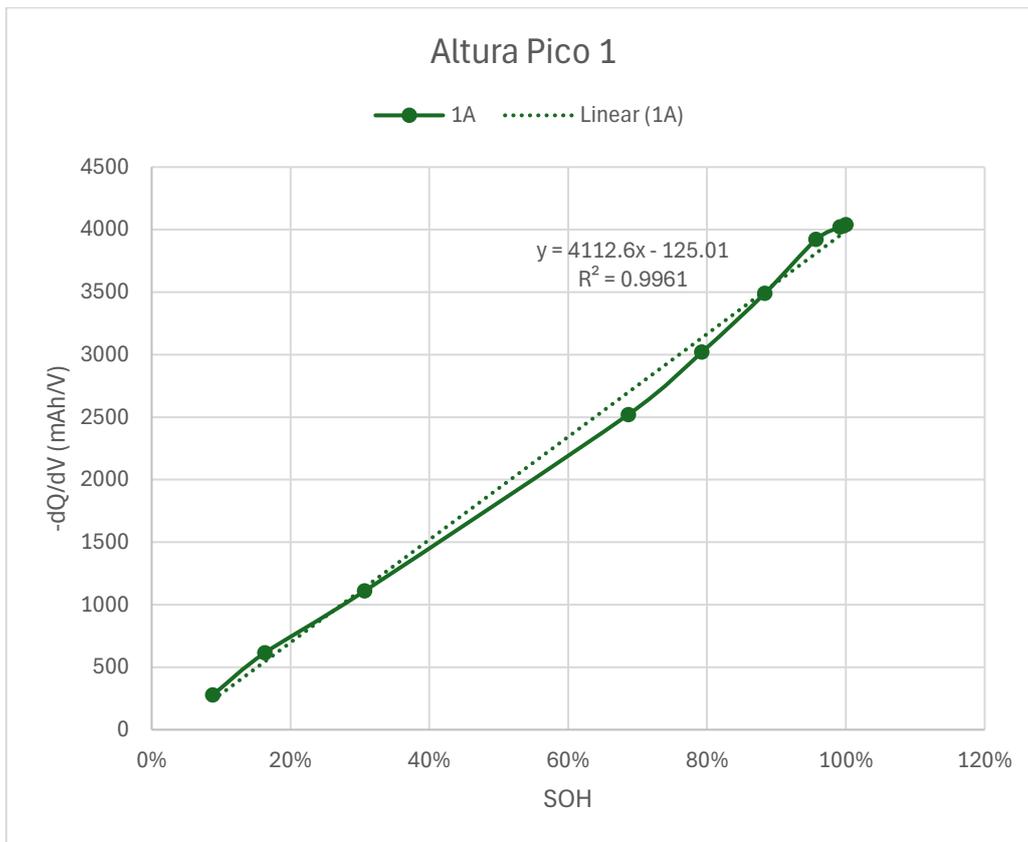


Figura 82. Altura de pico 1 en ensayo CC con carga a 1,0 A.

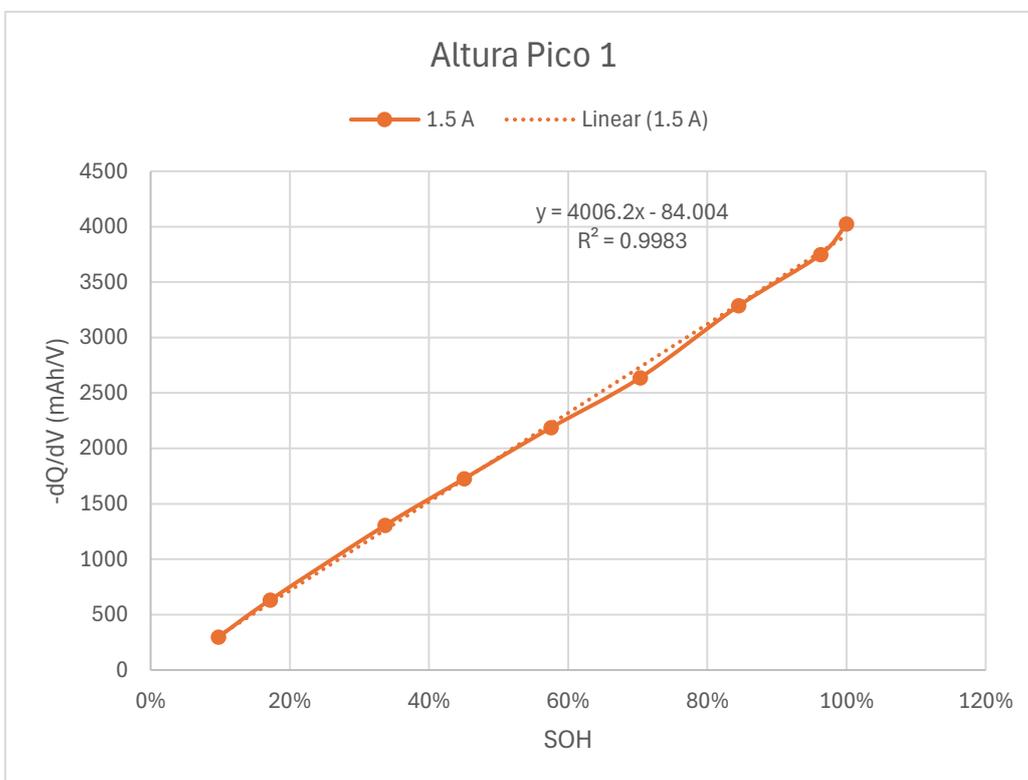


Figura 83. Altura de pico 1 en ensayo CC con carga a 1,5 A.

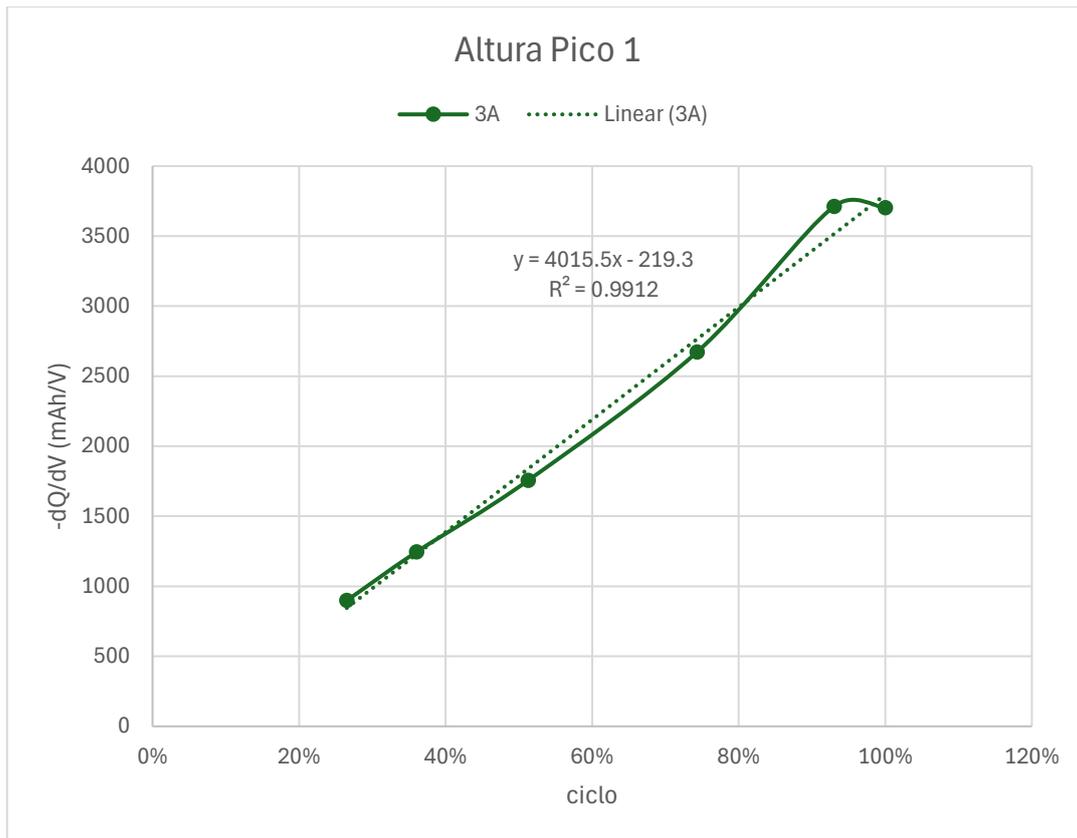


Figura 84. Altura de pico 1 en ensayo CC con carga a 3,0 A.

Resultados a 10°C con carga CCCV

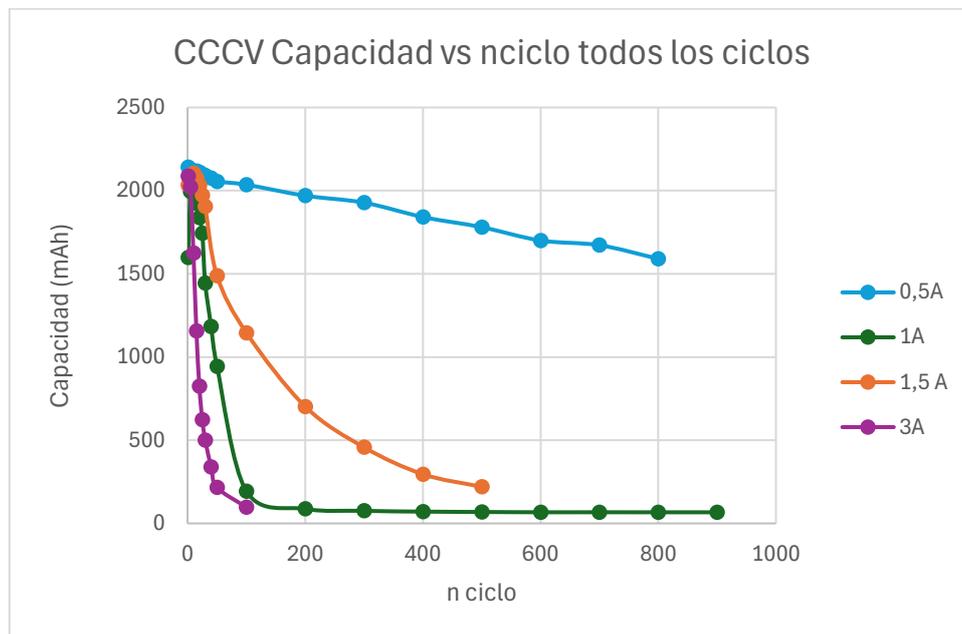


Figura 85. Capacidad en función del número de ciclo para ensayos CCCV.

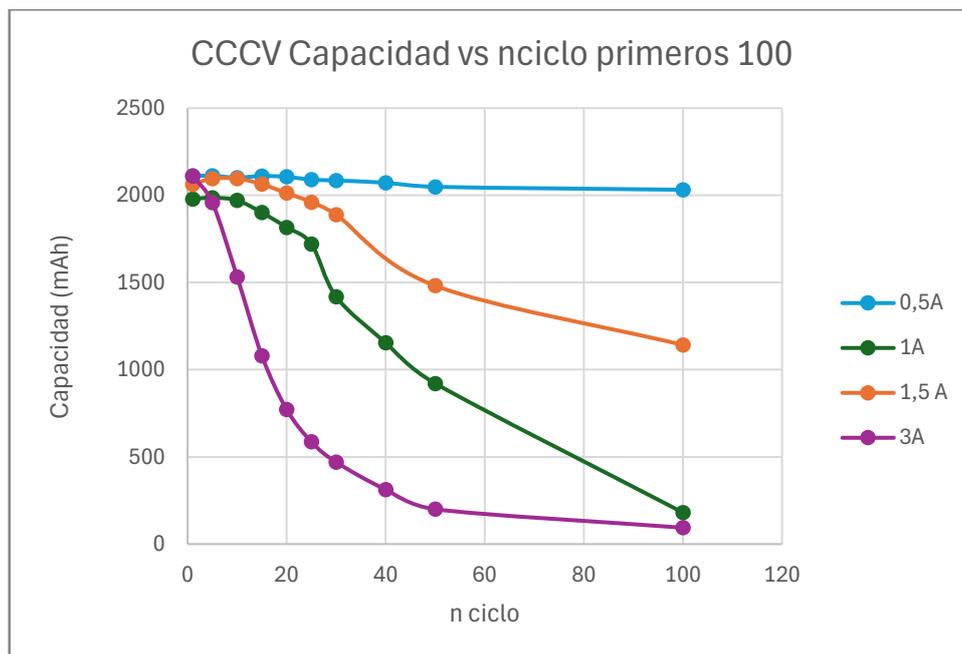


Figura 86. Capacidad en función del número de ciclo para ensayos CCCV primeros 100 ciclos.

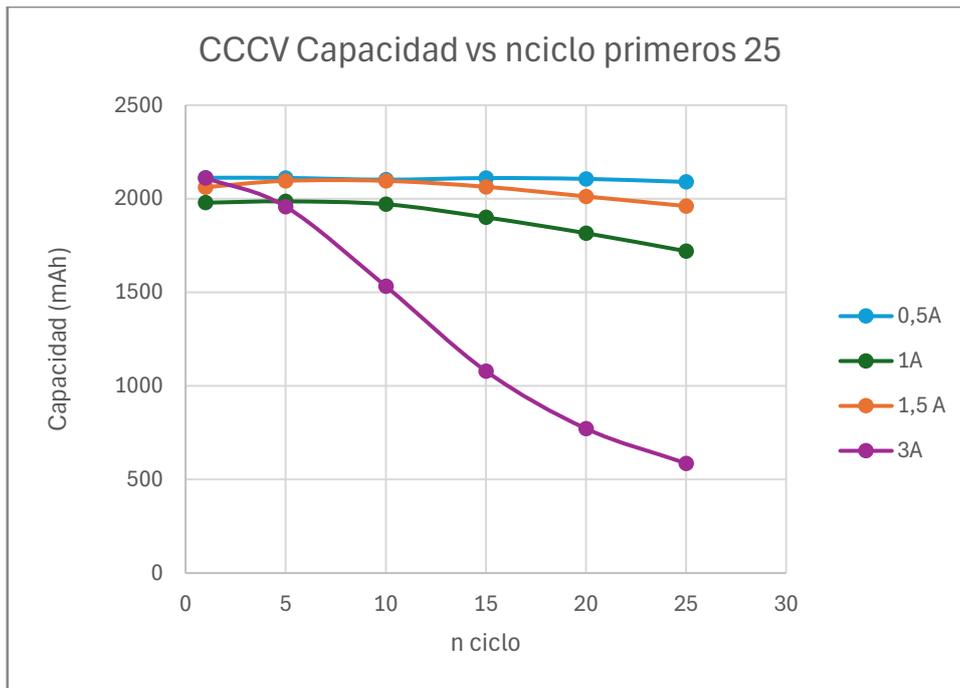


Figura 87. Capacidad en función del número de ciclo para ensayos CCCV primeros 25 ciclos.

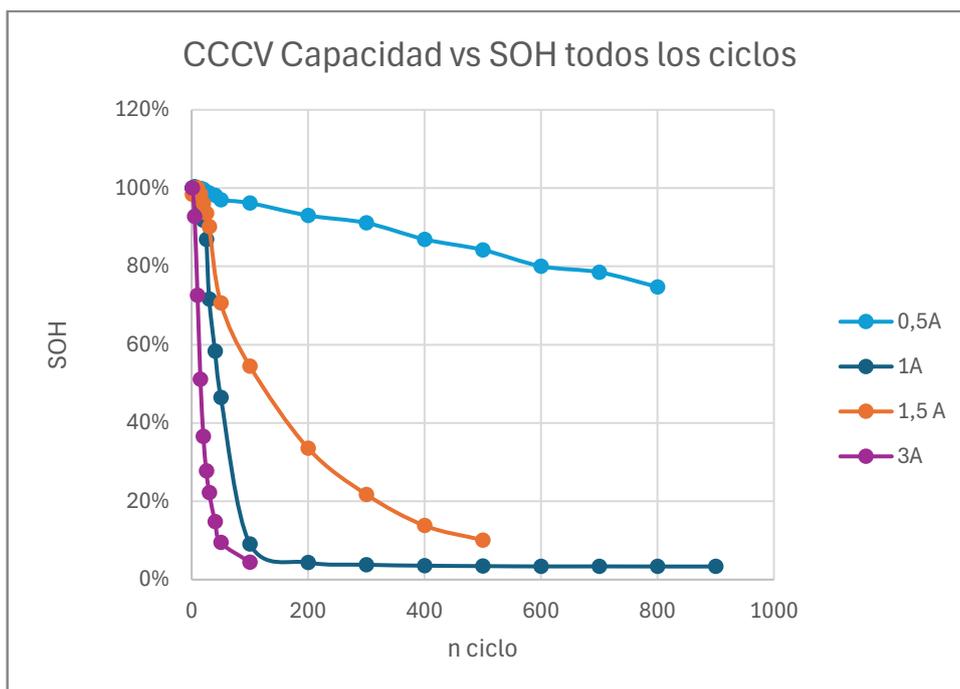


Figura 88. SOH en función del número de ciclo para ensayos CCCV.

Anexo 2: Resultados a 20°C

Resultados a 20°C con carga CC

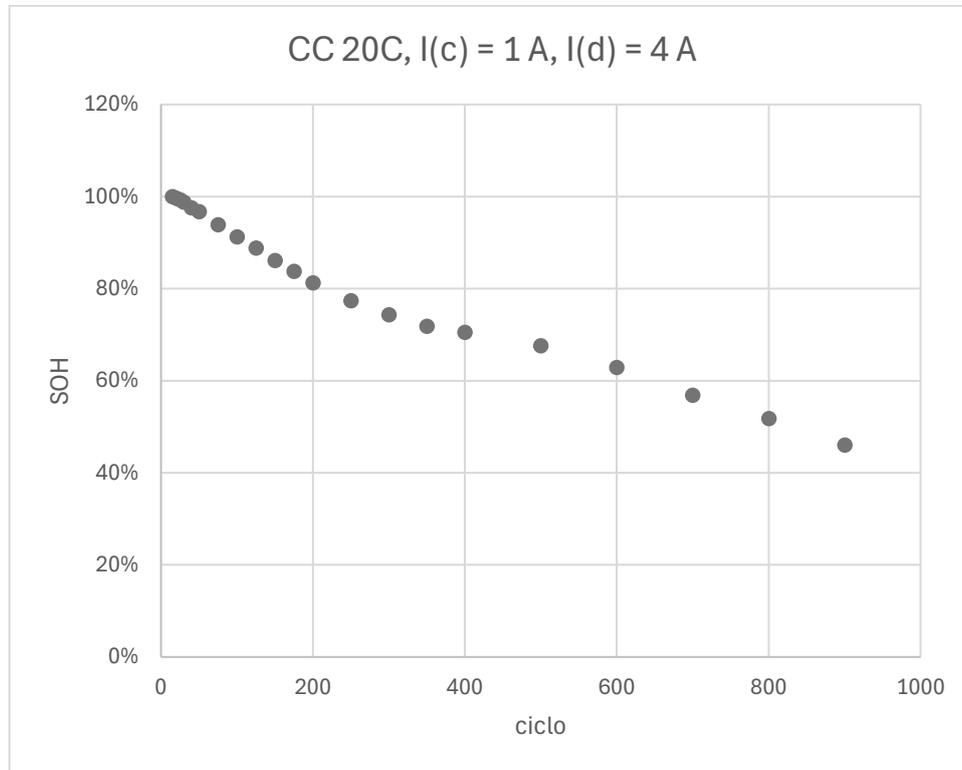


Figura 89. SOH en función del número de ciclo para carga CC a 1,0 A a 20°C y descarga a 4,0 A.

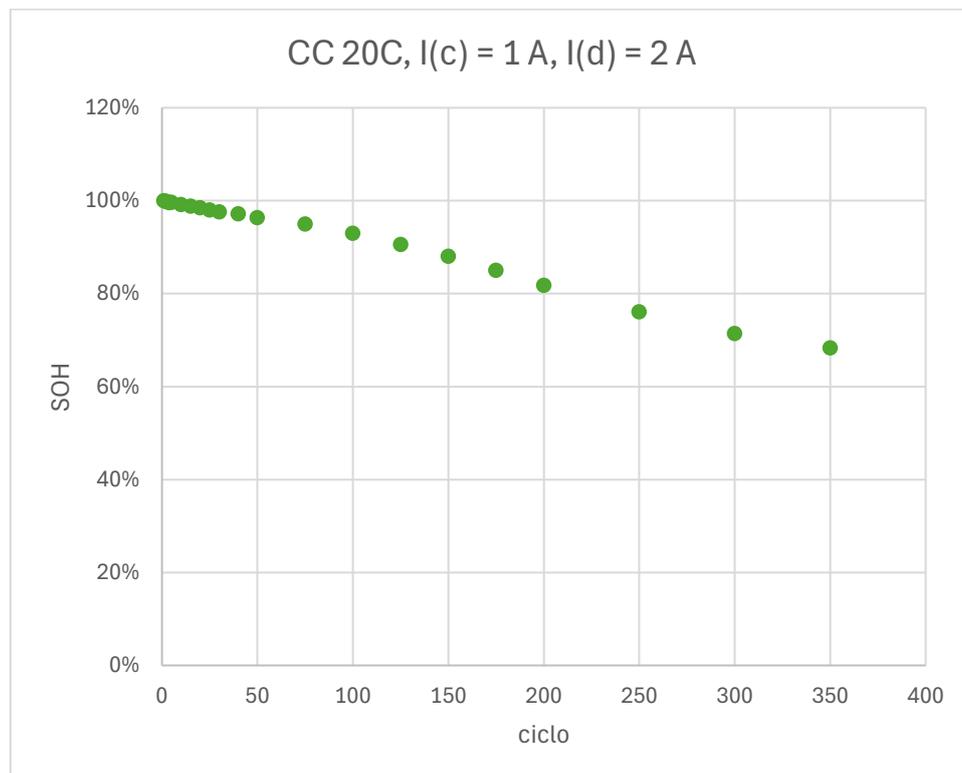


Figura 90. SOH en función del número de ciclo para carga CC a 1,0 A a 20°C y descarga a 2,0 A.

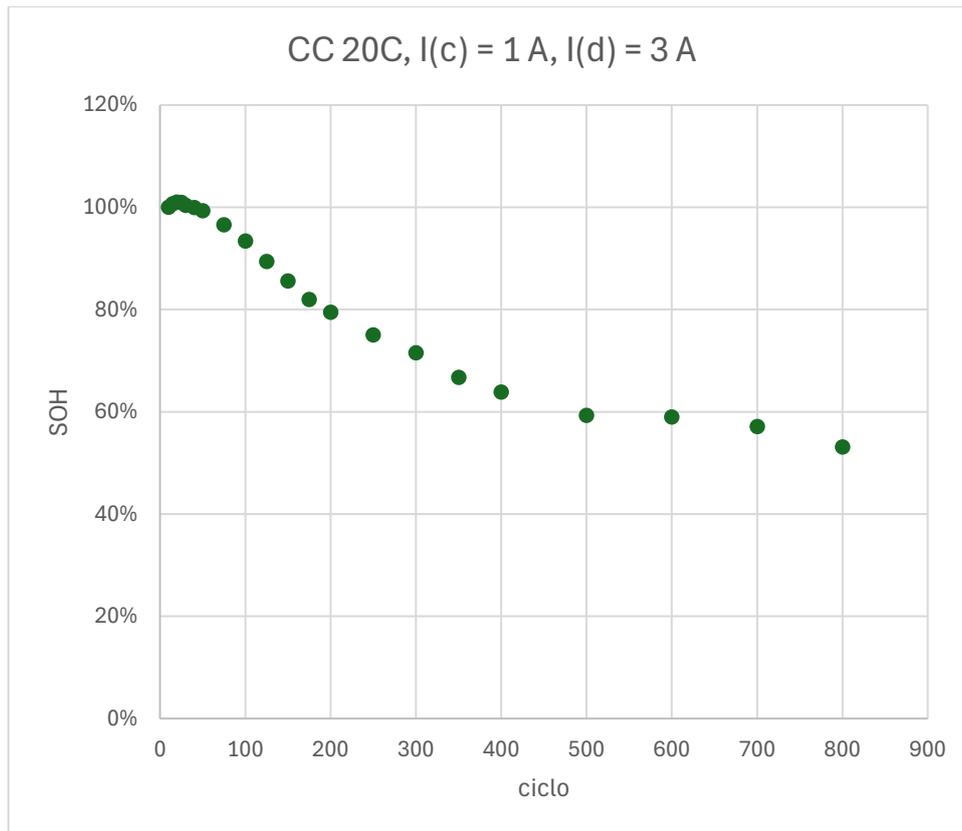


Figura 91. SOH en función del número de ciclo para carga CC a 1,0 A a 20°C y descarga a 3,0 A.

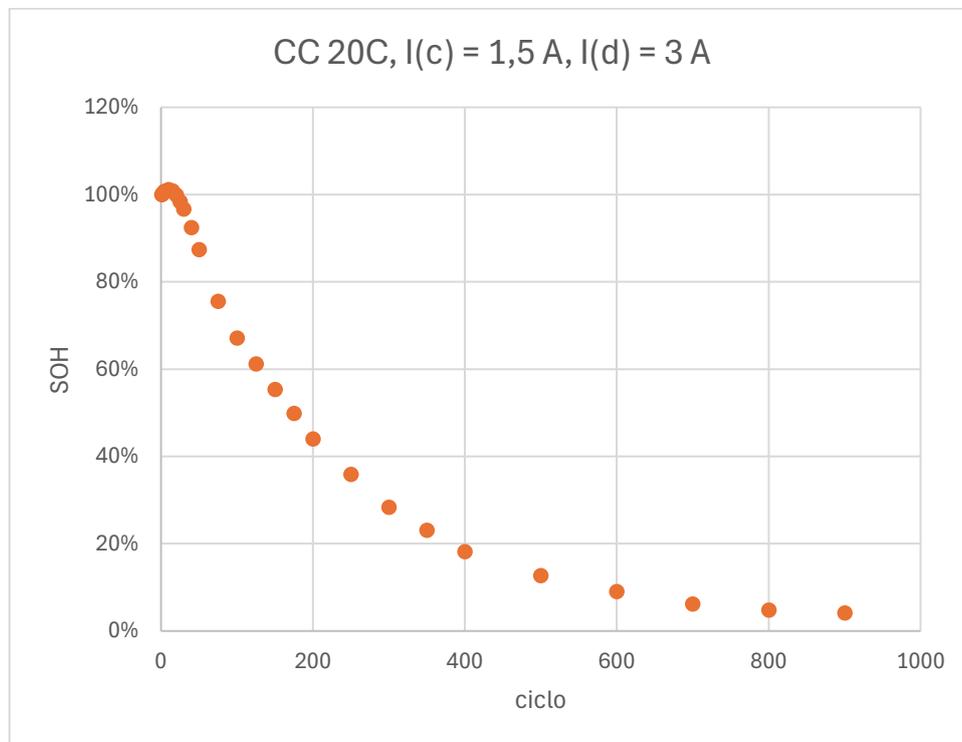


Figura 92. SOH en función del número de ciclo para carga CC a 1,5 A a 20°C y descarga a 3,0 A.

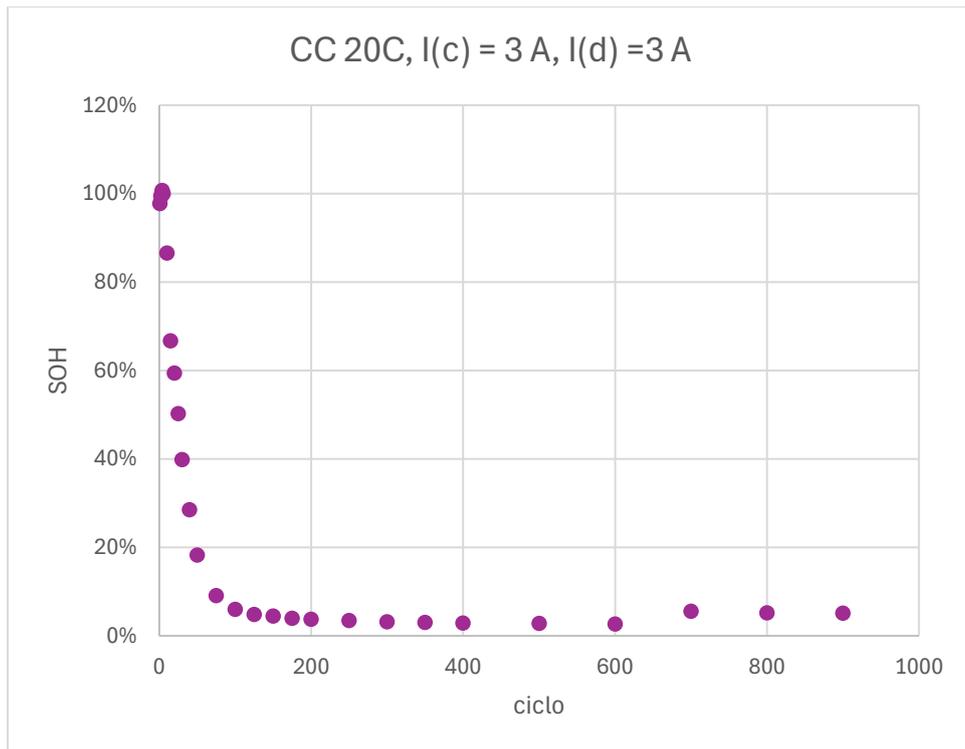


Figura 93. SOH en función del número de ciclo para carga CC a 3,0 A a 20°C y descarga a 3,0 A.

Resultados a 20°C con carga CCCV

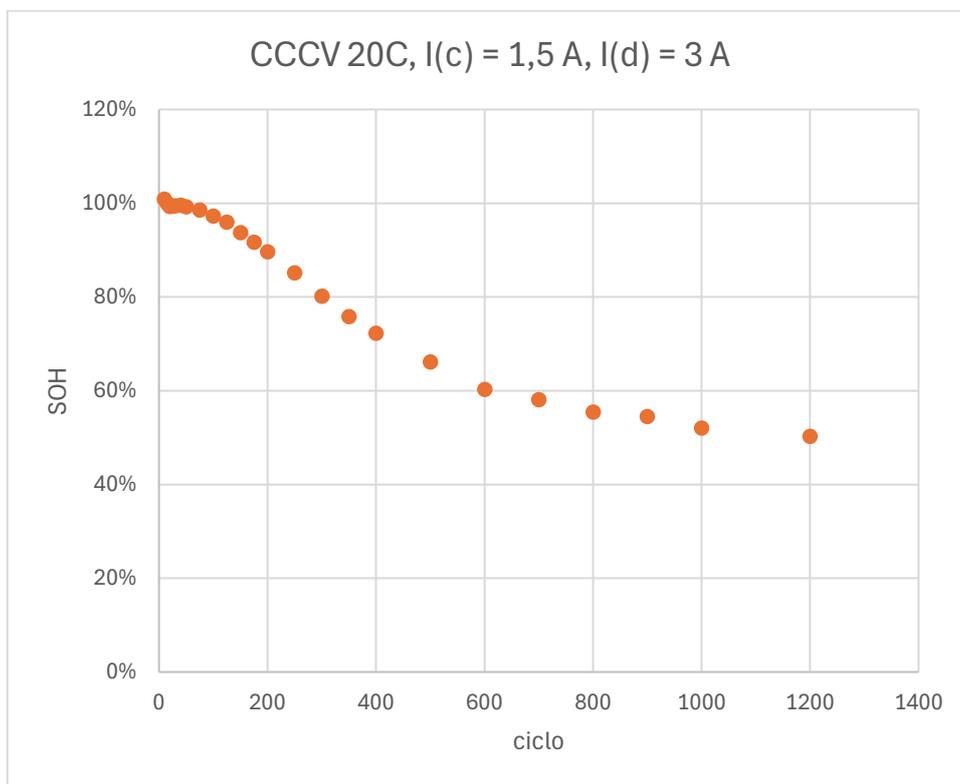


Figura 94. SOH en función del ciclo para el ensayo de carga CC con carga 1,5 A y descarga a 3,0 A.

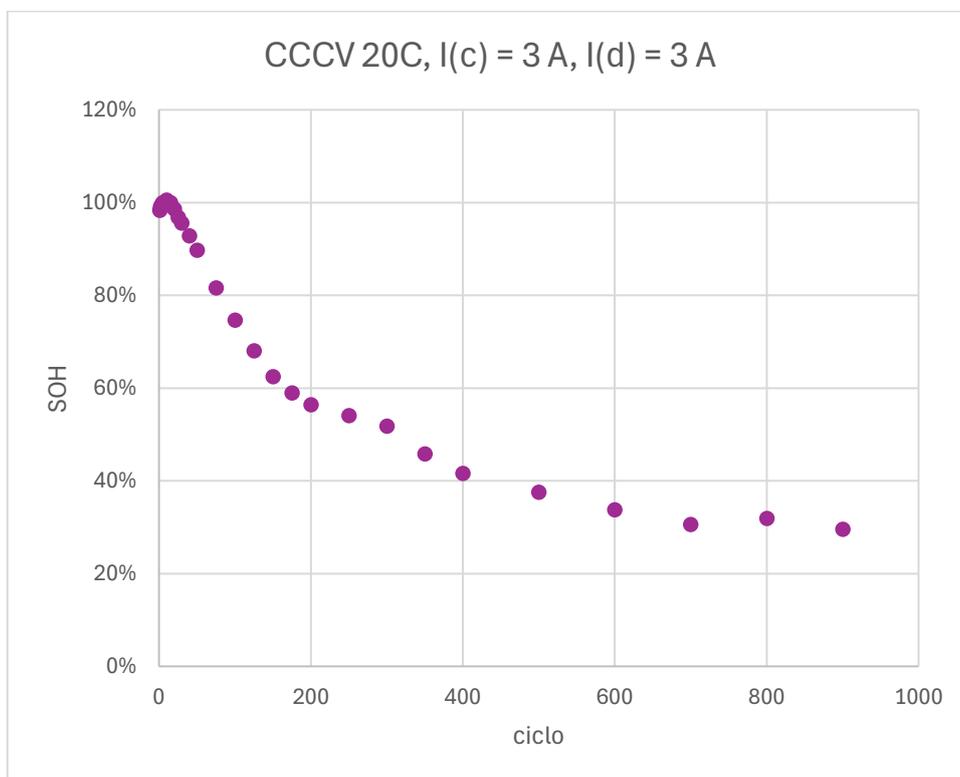


Figura 95. SOH en función del ciclo para el ensayo de carga CC con carga 3,0 A y descarga a 3,0 A.

Anexo 3: Ensayos CCCV a 10 °C

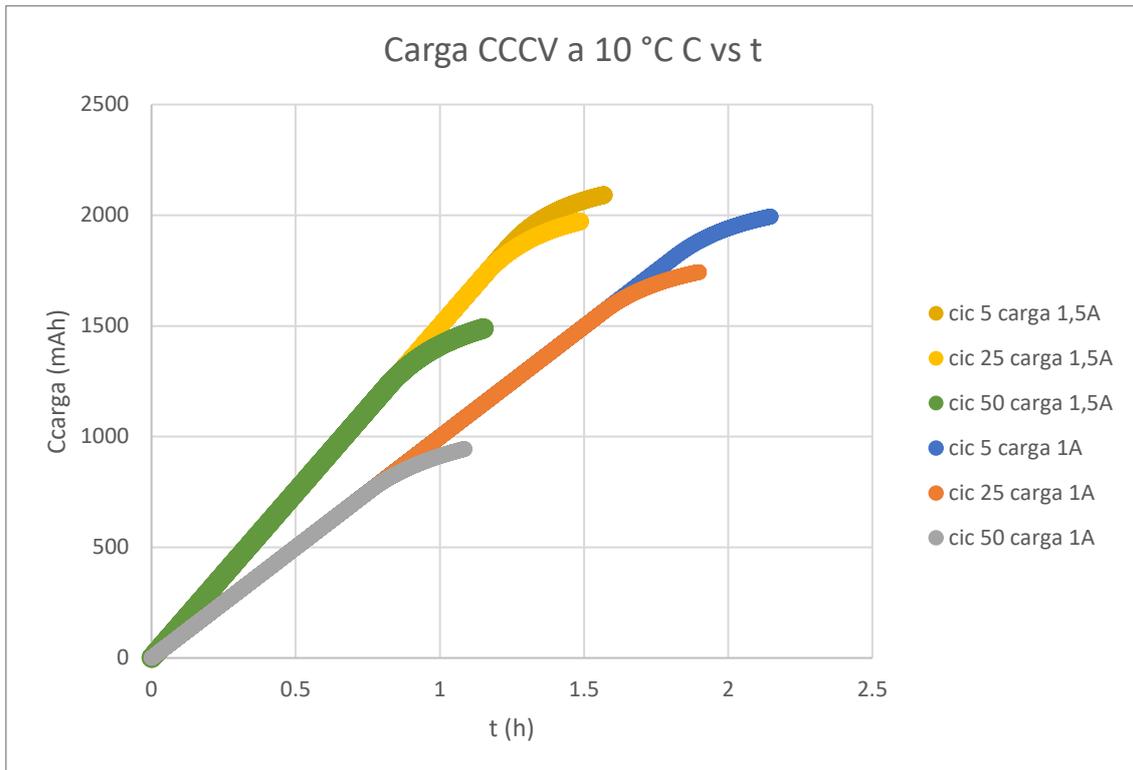


Figura 96. Intensidad de carga en función del tiempo para distintos ciclos CCCV a 10 °C.

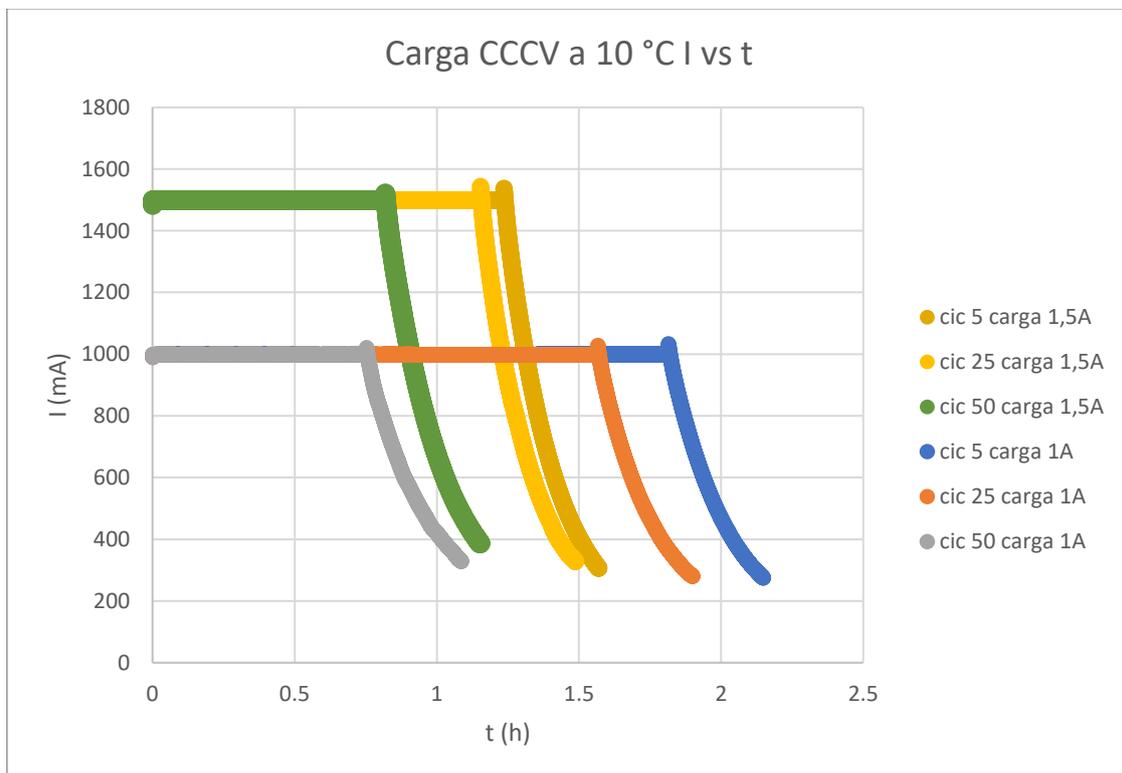


Figura 97. Capacidad de carga en función del tiempo para distintos ciclos CCCV a 10 °C.

Anexo 4: Hoja de datos de las baterías cicladas

沃博源
WOBOYUAN

Cell physical dimension listed in Figure 1(unit: mm).

电芯尺寸示意图如图 1 所示 (单位: mm)。

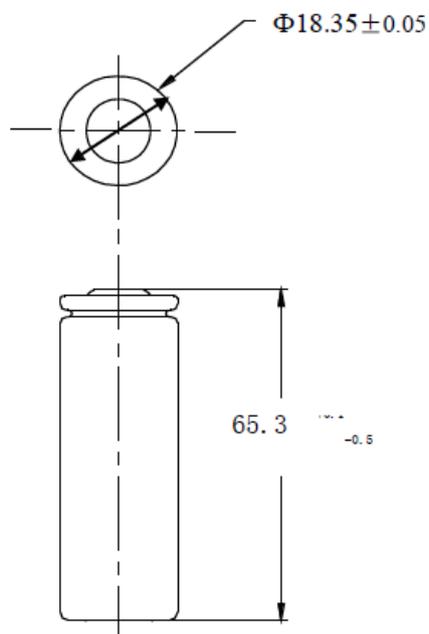


Figure 1/ 图 1

4 Cell specification 电芯特性

ITEM 项目	SPECIFICATION 特性
Normal capacity 标称容量	2600 mAh Rate discharge by 0.2C
Minimum capacity 最小容量	2550 mAh Rate discharge by 0.2C (Discharge the cell from 4.2V to 2.75V by 0.2C current)
Normal voltage 标称电压	3.7V
Charging voltage 充电电压	4.2 ± 0.05 V
Discharge ending voltage 放电终止电压	2.75 ± 0.05 V
Standard charging current 标准充电电流	0.5C(1300 mA)
Standard discharge current 标准放电电流	0.5C(1300mA)
Max continue charge current 最大持续充电电流	1C (2600mA)

Max continue discharge current 最大持续放电电流	3C (7800mA)
Max recommended charge and discharge cell body temperature 充放电过程中电芯表面的最大推	Charge: 0~ 45℃ Discharge: -20~ 60℃ 充电时: 0~45℃ 放电时: -20~60℃
Maximum short term allowable charge and discharge cell body temperature. Charging and discharging at these conditions will shorten cell cycle life. 充放电过程中电芯表面的短时间最大温度 (在这些情况下充放电将会导致电池循环寿命很快衰	Charge: 50℃ Discharge: 60℃ 充电时: 50℃ 放电时: 60℃
Humidity range 湿度范围	0~90%RH(non-condensing 不冷凝)
Internal resistance 内阻	≤25 mΩ(AC Impedance, 1000 Hz)
Cell dimension 电芯尺寸	Height : 65.4 mm Max 最大高度: 65.4 mm Diameter : 18.4mm Max 最大直径: 18.4
Weight 重量	<46g

5 Technical characteristics 技术要求

5.1 Cell usage conditions 电芯使用环境

Temperature of charge 充电温度: 0~45℃

Temperature of discharge 放电温度: -20~60℃

5.2 Cell testing conditions 电芯试验环境

Unless otherwise specified, all tests stated according to following:

除非有特殊说明, 所有测试的环境条件要求如下:

Temperature 温度: 25±3℃

5.3 Requirement of the testing equipment 测量仪表要求

Voltage meter: The voltage tester internal resistance is ≥ 10 KΩ/V

电压仪表要求: 测量电压的仪表内阻不小于 10KΩ/V

Temperature meter: The precision is ≤0.5℃ 温度仪表要求: 测

量温度的仪表精度不低于 0.5℃

5.4 Electronic performance 电性能

电性能测试方法参见MOTO标准。Test method refer to MOTO criteria.

NO. 序号	ITEM 测试项目	Specification 规格
5.4.1	Discharge rate capability 倍率放电性能	Cap(3.0C)/Cap(1.0C) ≥95%

5.4.2	Cycle life 循环寿命	0.5C充/1.0C放: Cap(500th)/Cap(Av10) ≥80% ; 0.5C charge/3.0C discharge: Cap(300th)/Cap(Av10) ≥80%;
5.4.3	High-Low temperature discharge performance 高低温放电性能	Cap(-10℃)/Cap(25℃) ≥ 70% Cap(0℃)/Cap(25℃) ≥85% Cap(60℃)/Cap(25
5.4.4	Storage performance 存储性能	28 days:Cap(After)/Cap(before) ≥93%

5.5 Environmental characteristics 环境适应性能

NO · 序	ITEM 测试项目	CRITERION 性能标准	TESTING METHOD 测试条件与方法
5.5. 1	Vibration 振动性能	There shall be no electrolyte leakage 电解液无泄漏	After standard fully charge, cell shall be attached to a vibration table directly and subjected to vibration that consists of 10 Hz to 55 Hz to 10 Hz at the speed of 1Hz/min in 90~100mins.The total excursion of the vibration is 0.8mm(0.060 inches). The cell shall be vibrated in each direction along axis of the cylinder and the vertical directions of axis of the cylinder. 将满电电芯放在振动实验台上, 在 90~100mins 由 10 Hz 到 55 Hz 再到 10Hz 以 1Hz/min 的速率变化, 振幅为 0.8mm(0.060 英寸)进行振动实验。电芯在电芯的轴方向和与电芯轴垂直的两个方向上振动。

5.6 Safety characteristics 安全性能

NO · 序	ITEM 测试项目	CRITERION 性能标准	TESTING METHOD 测试条件与方法
5.6. 1	Overcharge test 过充测试	No leakage、No flame 、No fire、Noexplode 电芯不漏液、不冒烟 、不起火、不爆炸	The cell is discharged following the standard discharge method. Apply a 4.6V power supply and a 3C charge current for 1.5hrs. 电芯按照标准放电方式放完电后, 采用 3C 电流 4.6V 电压恒流恒压充电 1.5 小时。
5.6. 2	130℃hot oven test 130℃热箱测试	When the temperature of the cell is 150℃. Cell must not fire or explode in 60 minutes 电芯表面温度达到 130℃后的 60 分钟内, 电芯不起火、不爆炸	The cell is charged following the standard charge method. After charging the cell is put in the oven. And then the oven temperature will be ramped at 5℃ per minute to 130℃ and held at 130℃. When the temperature of the cell reach 130℃, the cell is maintained in the 130℃ oven for a maximum of 60 minutes or until a fire or explosion is obtained, whichever comes first. Record the time that the cell temperature reaches 130℃ and the time when a fire or explosion occurs. 电芯按照标准充电方式充满电后, 将电芯放进热箱里, 然后将热箱按 5℃/min 升温到 130℃, 当电芯的温度也达到 130℃时, 电芯在热箱 130℃环境下保持 60 分钟或者电芯起火爆炸为止。记录电芯温度升

Referencias

- [1] H. Niu *et al.*, “Strategies toward the development of high-energy-density lithium batteries,” May 30, 2024, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.est.2024.111666.
- [2] S. Petrovic, *Battery Technology Crash Course*, 1st ed. Springer Cham, 2021.
- [3] P. M. Roy, H. H. Sawant, P. P. Shelar, P. U. Sarode, and S. H. Gawande, “Battery Health Management- A Perspective of Design, Optimization, Manufacturing, Fault Detection, and Recycling,” *Energy Storage and Saving*, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.enss.2024.04.001.
- [4] I. Energy Agency, “Global EV Outlook 2024 Moving towards increased affordability,” 2024. [Online]. Available: www.iea.org
- [5] K. Mehmood, X. Qiu, A. Ghaffar, and M. A. Khan, “Deciphering the future of electric vehicles amid emissions and adoption drivers,” 2024, doi: 10.1007/s13280.
- [6] P. Makeen, H. A. Ghali, and S. Memon, “A Review of Various Fast Charging Power and Thermal Protocols for Electric Vehicles Represented by Lithium-Ion Battery Systems,” Mar. 01, 2022, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/futuretransp2010015.
- [7] J. Yuan *et al.*, “Progress in the prognosis of battery degradation and estimation of battery states,” Apr. 01, 2024, *Science China Press*. doi: 10.1007/s40843-023-2665-8.
- [8] X. Xu *et al.*, “Challenges and opportunities toward long-life lithium-ion batteries,” *J Power Sources*, vol. 603, p. 234445, May 2024, doi: 10.1016/j.jpowsour.2024.234445.
- [9] R. Xiong, Y. Pan, W. Shen, H. Li, and F. Sun, “Lithium-ion battery aging mechanisms and diagnosis method for automotive applications: Recent advances and perspectives,” Oct. 01, 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.rser.2020.110048.
- [10] M. Armand *et al.*, “Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments,” *J Power Sources*, vol. 479, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228708.
- [11] J. Mušović, D. Tekić, S. Marić, A. Jocić, D. Stanković, and A. Dimitrijević, “Sustainable recovery of cobalt and lithium from lithium-ion battery cathode material by combining sulfate leachates and aqueous biphasic systems based on tetrabutylphosphonium-ionic liquids,” *Sep Purif Technol*, vol. 348, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.seppur.2024.127707.
- [12] B. K. Sovacool, “When subterranean slavery supports sustainability transitions? power, patriarchy, and child labor in artisanal Congolese cobalt mining,” *Extractive Industries and Society*, vol. 8, no. 1, pp. 271–293, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.exis.2020.11.018.
- [13] D. Liu, X. Gao, H. An, N. Jia, and A. Wang, “Exploring market instability of global lithium resources based on chaotic dynamics analysis,” *Resources Policy*, vol. 88, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.resourpol.2023.104373.
- [14] J. Cabello, “Lithium brine production, reserves, resources and exploration in Chile: An updated review,” Jan. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.oregeorev.2020.103883.
- [15] F. Zinola, *Electroquímica fundamental y aplicaciones*, 2nd ed. Montevideo: DIRAC, Facultad de Ciencias UDELAR, 2009.
- [16] W. B. Andrews and K. Thornton, “Elucidating the complex interplay between thermodynamics, kinetics, and electrochemistry in battery electrodes through phase-field modeling,” *MRS Bull*, vol. 49, no. 6, pp. 644–654, Jun. 2024, doi: 10.1557/s43577-024-00732-7.

- [17] V. Díaz, E. Téliz, and F. Zinola, “Notas de curso ‘Fisicoquímica de las interfases,’” Montevideo, 2024.
- [18] F. Sica Palacio, “Identificación y cuantificación de modos de degradación en baterías de litio-ion: modelado del estado de salud,” Facultad de Ingeniería, UDELAR, Montevideo, 2023.
- [19] A. J. . Bard and L. R. . Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [20] O. van der Heijden, S. Park, R. E. Vos, J. J. J. Eggebeen, and M. T. M. Koper, “Tafel Slope Plot as a Tool to Analyze Electrocatalytic Reactions,” *ACS Energy Lett*, vol. 9, no. 4, pp. 1871–1879, Apr. 2024, doi: 10.1021/acsenergylett.4c00266.
- [21] S. Ha, C. Lim, and Y. S. Lee, “Fluorination methods and the properties of fluorinated carbon materials for use as lithium primary battery cathode materials,” Jul. 25, 2022, *Korean Society of Industrial Engineering Chemistry*. doi: 10.1016/j.jiec.2022.03.044.
- [22] IEC, *Primary batteries*. 2006. [Online]. Available: www.iec.ch/searchpub
- [23] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, and G. Pasaoglu, “The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives,” Jun. 01, 2018, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.rser.2018.03.002.
- [24] Z. Gao, H. Xie, H. Yu, B. Ma, X. Liu, and S. Chen, “Study on Lithium-Ion Battery Degradation Caused by Side Reactions in Fast-Charging Process,” *Front Energy Res*, vol. 10, May 2022, doi: 10.3389/fenrg.2022.905710.
- [25] H. Sun *et al.*, “Quantitative analysis of degradation modes of lithium-ion battery under different operating conditions,” *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 2, Jan. 2021, doi: 10.3390/en14020350.
- [26] J. S. Edge *et al.*, “Lithium ion battery degradation: what you need to know,” Apr. 14, 2021, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d1cp00359c.
- [27] S. Schindler and M. A. Danzer, “A novel mechanistic modeling framework for analysis of electrode balancing and degradation modes in commercial lithium-ion cells,” *J Power Sources*, vol. 343, pp. 226–236, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.026.
- [28] K. Uddin, S. Perera, W. D. Widanage, L. Somerville, and J. Marco, “Characterising lithium-ion battery degradation through the identification and tracking of electrochemical battery model parameters,” *Batteries*, vol. 2, no. 2, Apr. 2016, doi: 10.3390/batteries2020013.
- [29] C. Pastor-Fernández, T. F. Yu, W. D. Widanage, and J. Marco, “Critical review of non-invasive diagnosis techniques for quantification of degradation modes in lithium-ion batteries,” Jul. 01, 2019, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.rser.2019.03.060.
- [30] Y. Dai and A. Panahi, “Thermal runaway process in lithium-ion batteries: A review,” *Next Energy*, vol. 6, p. 100186, Jan. 2025, doi: 10.1016/j.nxener.2024.100186.
- [31] C. Vidal, O. Gross, R. Gu, P. Kollmeyer, and A. Emadi, “XEV Li-Ion Battery Low-Temperature Effects-Review,” *IEEE Trans Veh Technol*, vol. 68, no. 5, pp. 4560–4572, May 2019, doi: 10.1109/TVT.2019.2906487.
- [32] Z. Zhang *et al.*, “State of health estimation method for lithium-ion batteries using incremental capacity and long short-term memory network,” *J Energy Storage*, vol. 64, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.107063.
- [33] C. Pastor-Fernández, K. Uddin, G. H. Chouchelamane, W. D. Widanage, and J. Marco, “A Comparison between Electrochemical Impedance Spectroscopy and Incremental Capacity-Differential Voltage as Li-ion Diagnostic Techniques to Identify and Quantify the Effects of

- Degradation Modes within Battery Management Systems,” *J Power Sources*, vol. 360, pp. 301–318, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.042.
- [34] N. Pushpalatha, G. Banu, G. Vishwanath Jagatap, S. Sivaranjani, Y. Shinde, and J. Uma, “A Complete Appraisal of Various Emerging Battery Technology Along with Its Own Attributes,” in *2023 9th International Conference on Advanced Computing and Communication Systems, ICACCS 2023*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2023, pp. 2072–2076. doi: 10.1109/ICACCS57279.2023.10112780.
- [35] S. S. Zhang, “Challenges and Strategies for Fast Charge of Li-Ion Batteries,” Sep. 01, 2020, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/celc.202000650.
- [36] Z. Yang *et al.*, “Extreme Fast-Charging of Lithium-Ion Cells: Effect on Anode and Electrolyte,” *Energy Technology*, vol. 9, no. 1, Jan. 2021, doi: 10.1002/ente.202000696.
- [37] C. Hendricks, N. Williard, S. Mathew, and M. Pecht, “A failure modes, mechanisms, and effects analysis (FMMEA) of lithium-ion batteries,” Aug. 11, 2015, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.07.100.
- [38] X. Zhao, Y. Yin, Y. Hu, and S. Y. Choe, “Electrochemical-thermal modeling of lithium plating/stripping of Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O₂/Carbon lithium-ion batteries at subzero ambient temperatures,” *J Power Sources*, vol. 418, pp. 61–73, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.001.
- [39] X. G. Yang, Y. Leng, G. Zhang, S. Ge, and C. Y. Wang, “Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging,” *J Power Sources*, vol. 360, pp. 28–40, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.110.
- [40] T. Liu *et al.*, “In situ quantification of interphasial chemistry in Li-ion battery,” *Nat Nanotechnol*, vol. 14, no. 1, pp. 50–56, Jan. 2019, doi: 10.1038/s41565-018-0284-y.
- [41] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, and M. Wohlfahrt-Mehrens, “Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries - A Post-Mortem study,” *J Power Sources*, vol. 262, pp. 129–135, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.112.
- [42] M. Dubarry *et al.*, “Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part II. Degradation mechanism under 2 C cycle aging,” *J Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 10336–10343, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.078.
- [43] A. Laforgue *et al.*, “Comparative investigation of the impact of fast charging at low temperature on commercial Li-ion cells,” *J Power Sources*, vol. 524, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231071.
- [44] M. Dubarry *et al.*, “Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part I: Initial characterizations,” *J Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 10328–10335, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.077.
- [45] Y. Du, S. Shironita, E. Hosono, D. Asakura, Y. Sone, and M. Umeda, “Differences in the deterioration behaviors of fast-charged lithium-ion batteries at high and low temperatures,” *J Power Sources*, vol. 556, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232513.
- [46] M. Dubarry, N. Qin, and P. Brooker, “Calendar aging of commercial Li-ion cells of different chemistries – A review,” Jun. 01, 2018, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.coelec.2018.05.023.

- [47] T. Raj, A. A. Wang, C. W. Monroe, and D. A. Howey, "Investigation of Path-Dependent Degradation in Lithium-Ion Batteries**," *Batter Supercaps*, vol. 3, no. 12, pp. 1377–1385, Dec. 2020, doi: 10.1002/batt.202000160.
- [48] H. Tian, P. Qin, K. Li, and Z. Zhao, "A review of the state of health for lithium-ion batteries: Research status and suggestions," Jul. 10, 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120813.
- [49] T. Zhang, Y. Wang, R. Ma, Y. Zhao, M. Shi, and W. Qu, "Prediction of Lithium Battery Health State Based on Temperature Rate of Change and Incremental Capacity Change," *Energies (Basel)*, vol. 16, no. 22, Nov. 2023, doi: 10.3390/en16227581.
- [50] C. Weng, Y. Cui, J. Sun, and H. Peng, "On-board state of health monitoring of lithium-ion batteries using incremental capacity analysis with support vector regression," *J Power Sources*, vol. 235, pp. 36–44, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.02.012.
- [51] E. Vasta *et al.*, "Models for Battery Health Assessment: A Comparative Evaluation," Jan. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/en16020632.
- [52] A. Gismero, K. Nørregaard, B. Johnsen, L. Stenhøj, D. I. Stroe, and E. Schaltz, "Electric vehicle battery state of health estimation using Incremental Capacity Analysis," *J Energy Storage*, vol. 64, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.107110.
- [53] Y. Li *et al.*, "A quick on-line state of health estimation method for Li-ion battery with incremental capacity curves processed by Gaussian filter," *J Power Sources*, vol. 373, pp. 40–53, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.10.092.
- [54] B. Jiang, H. Dai, and X. Wei, "Incremental capacity analysis based adaptive capacity estimation for lithium-ion battery considering charging condition," *Appl Energy*, vol. 269, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115074.
- [55] Y. C. Zhang, O. Briat, J. Y. Delétage, C. Martin, N. Chadourne, and J. M. Vinassa, "Efficient state of health estimation of Li-ion battery under several ageing types for aeronautic applications," *Microelectronics Reliability*, vol. 88–90, pp. 1231–1235, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.microrel.2018.07.038.
- [56] X. Li, C. Yuan, and Z. Wang, "State of health estimation for Li-ion battery via partial incremental capacity analysis based on support vector regression," *Energy*, vol. 203, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.117852.
- [57] D. I. Stroe and E. Schaltz, "Lithium-Ion Battery State-of-Health Estimation Using the Incremental Capacity Analysis Technique," in *IEEE Transactions on Industry Applications*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., Jan. 2020, pp. 678–685. doi: 10.1109/TIA.2019.2955396.
- [58] M. Dubarry, C. Truchot, and B. Y. Liaw, "Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model," *J Power Sources*, vol. 219, pp. 204–216, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.016.
- [59] U. Afzal and W. Shen, "Application of electrochemical impedance spectroscopy on overcharged lithium iron phosphate batteries: A review," in *2024 IEEE 34th Australasian Universities Power Engineering Conference, AUPEC 2024*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2024. doi: 10.1109/AUPEC62273.2024.10807558.
- [60] S. Jiang and Y. Wang, "Synthesis and characterization of vanadium-doped LiFePO₄ @C electrode with excellent rate capability for lithium-ion batteries," *Solid State Ion*, vol. 335, pp. 97–102, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.ssi.2019.03.002.

- [61] T. Shah and M. Shah, "Electrifying the future: Understanding the consumer trends of adoption of electric vehicles in developing nations," *Green Technologies and Sustainability*, vol. 2, no. 3, p. 100101, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.grets.2024.100101.
- [62] R. Suganya, L. M. I. L. Joseph, and S. Kollem, "Understanding lithium-ion battery management systems in electric vehicles: Environmental and health impacts, comparative study, and future trends: A review," Dec. 01, 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.rineng.2024.103047.
- [63] P. Sun, R. Bisschop, H. Niu, and X. Huang, "A Review of Battery Fires in Electric Vehicles," Jul. 01, 2020, *Springer*. doi: 10.1007/s10694-019-00944-3.
- [64] M. T. Shahed and A. B. M. H. ur Rashid, "Battery charging technologies and standards for electric vehicles: A state-of-the-art review, challenges, and future research prospects," Jun. 01, 2024, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.egy.2024.05.062.
- [65] A. Masias, J. Marcicki, and W. A. Paxton, "Opportunities and Challenges of Lithium Ion Batteries in Automotive Applications," Feb. 12, 2021, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acsenergylett.0c02584.
- [66] R. Wolbertus and R. van den Hoed, "Fast charging systems for passenger electric vehicles," *World Electric Vehicle Journal*, vol. 11, no. 4, pp. 1–11, Dec. 2020, doi: 10.3390/wevj11040073.
- [67] R. Collin, Y. Miao, A. Yokochi, P. Enjeti, and A. Von Jouanne, "Advanced electric vehicle fast-charging technologies," *Energies (Basel)*, vol. 12, no. 10, 2019, doi: 10.3390/en12101839.
- [68] N. Wassiliadis *et al.*, "Review of fast charging strategies for lithium-ion battery systems and their applicability for battery electric vehicles," Dec. 15, 2021, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.est.2021.103306.
- [69] S. LaMonaca and L. Ryan, "The state of play in electric vehicle charging services – A review of infrastructure provision, players, and policies," Feb. 01, 2022, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.rser.2021.111733.
- [70] S. Hemavathi and A. Shinisha, "A study on trends and developments in electric vehicle charging technologies," Aug. 25, 2022, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.est.2022.105013.
- [71] S. Jenu, A. Hentunen, J. Haavisto, and M. Pihlatie, "State of health estimation of cycle aged large format lithium-ion cells based on partial charging," *J Energy Storage*, vol. 46, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.est.2021.103855.
- [72] A. Barai *et al.*, "A comparison of methodologies for the non-invasive characterisation of commercial Li-ion cells," May 01, 2019, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.pecs.2019.01.001.
- [73] S. F. Schuster *et al.*, "Nonlinear aging characteristics of lithium-ion cells under different operational conditions," *J Energy Storage*, vol. 1, no. 1, pp. 44–53, 2015, doi: 10.1016/j.est.2015.05.003.

