



Universidad de  
Oviedo



# **ESCUELA POLITÉCNICA DE INGENIERÍA DE GIJÓN.**

**GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL**

**ÁREA DE QUÍMICA FÍSICA**

**MODELADO DESDE PRIMEROS PRINCIPIOS  
ELECTROQUÍMICOS DE CELDAS DE IONES DE LITIO**

**D. ORDÓÑEZ SANTOS, Darío**  
**TUTOR: D. GARCÍA FERNANDEZ, Víctor Manuel**

**FECHA: Septiembre 2020**

# Agradecimientos

En primer lugar deseo expresar mi agradecimiento al director de este trabajo de fin de grado, Víctor Manuel García Fernández, por la gran dedicación y apoyo que ha brindado a este trabajo y con quien he compartido este proyecto muy ilusionante, gracias por la confianza ofrecida.

Pero un trabajo de investigación es también fruto del apoyo vital que nos ofrecen las personas que nos estiman, sin el cual no tendríamos la fuerza y energía que nos anima a crecer como personas y como profesionales. Gracias a mis padres y a mi hermana, porque con ellos compartí grandes y muy bonitos momentos juntos. Gracias a mis amigos, que siempre me han prestado un gran apoyo moral y humano, necesarios en los momentos difíciles. Y gracias a mi novia Araceli, por su paciencia y ayuda en este proyecto, ya que ha colaborado en la realización de varias figuras y esquemas de este trabajo. Sin el apoyo de todas estas personas este trabajo nunca se habría escrito y, por eso, este trabajo es también el suyo. A todos, muchas gracias.

# ÍNDICE GENERAL

1.	Introducción del trabajo expuesto.....	7
1.1.-	Objetivos y alcance.....	7
2.	Baterías Ion-Litio, LIB (Lithium Ion Battery).....	9
2.1.-	Composición y esquema de la batería.....	9
2.2.-	Principio de funcionamiento.....	14
2.2.1.-	Doble capa eléctrica.....	15
2.2.2.-	Potencial en la celda electroquímica.....	16
2.2.3.-	Corriente en la celda electroquímica.....	18
2.2.4.-	Electrodos Porosos.....	20
3.	Modelo de Batería.....	22
3.1.-	Dominios del cálculo y variables independientes.....	22
3.2.-	Variables dependientes y parámetros.....	24
3.3.-	Leyes de funcionamiento de la batería.....	33
3.3.1.-	Relación entre las densidades de corriente $i_s(x,t)$ , $i_L(x,t)$ e $i_{tc}(x,t)$ .....	33
3.3.2.-	Descripción de la corriente y voltaje en la parte sólida del electrodo poroso.....	34
3.3.3.-	Descripción de la corriente y el voltaje en la parte líquida del electrodo poroso ...	35
3.3.4.-	Descripción de las concentraciones de intercalación de litio en el interior de las partículas sólidas de los electrodos.....	35
3.3.5.-	Descripción de la concentración del electrolito en los poros.....	36
3.3.6.-	Descripción de las reacciones y de la densidad de corriente de transferencia de carga $i_{tc}(x,t)$ .....	37
3.4.-	Condiciones frontera.....	39
4.	Validación, resultados y discusión del modelo.....	43
4.1.-	Curvas de descarga experimental de la batería.....	43
4.2.-	Validación del modelo COMSOL Multiphysics®.....	44
4.3.-	Extensión de resultados obtenidos en el COMSOL Multiphysics®.....	46
4.3.1.-	Concentración de litio en la superficie y centro de las partículas sólidas frente a la distancia $x$ y el tiempo $t$ de descarga.....	46
4.3.2.-	Concentración del electrolito frente a la distancia $x$ y el tiempo $t$ .....	51
4.3.3.-	Potenciales eléctricos en los electrodos porosos de una celda Li-ion.....	54
4.4.-	Tabla de parámetros utilizados en COMSOL Multiphysics®.....	57
4.5.-	Variación de parámetros.....	59
5.	Conclusiones.....	65
6.	Anexos.....	66

6.1.-	Manual del programa COMSOL Multiphysics® .....	66
6.1.1.-	Creación de un nuevo archivo.....	66
6.1.2.-	Elecciones de los Parámetros Globales.....	66
6.1.3.-	Definición de la geometría .....	67
6.1.4.-	Adicción de Material .....	67
6.1.5.-	Variables del Sistema .....	67
6.1.6.-	Electrodo Poroso .....	68
6.1.7.-	Electrolito .....	69
6.1.8.-	Tierra de Batería y Valores Iniciales 2 y 1.....	69
6.1.9.-	Estudio 1.....	70
6.2.-	Manual de resultados de comsol Multiphysics® .....	70
6.2.1.-	Concentración De la Sal de Electrolito .....	70
6.2.2.-	Perfiles de Concentración de Litio en las Partículas de los Electrodo. ....	71
6.2.3.-	Estudio 2 Y Variación de Parámetros. ....	72
6.2.4.-	Descargas de la batería variando C-RATE.....	72
6.3.-	Terminología del modelado de primeros principios .....	74
6.4.-	Bibliografía .....	76

# ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 2.1.- Batería utilizada durante el proceso experimental y utilizada como modelo para la realización de la simulación COMSOL Multiphysics®.....	9
Figura 2.2.- Estructura básica de componentes, medidas y sentido de flujo de la corriente (en descarga) de la celda A123 de 2.3 Ah. ....	10
Figura 2.3.- Estructura cristalina de grafito y de grafito litiado $\text{Li}_x\text{C}_6$ . ....	11
Figura 2.4.- Partícula primaria y secundaria de Grafito que forma el electrodo negativo de la batería utilizada en el trabajo. ....	12
Figura 2.5.- Estructura del Separador de Polietileno utilizado en la batería A123 Systems. ....	12
Figura 2.6.- Estructura cristalina de $\text{FePO}_4$ y $\text{Li}_y\text{FePO}_4$ . ....	13
Figura 2.7.- Partículas de LFP recubiertas de carbono para mejorar su conductividad electrónica. ....	14
Figura 2.8.- Esquema actualizado de la celda Grafito   LFP. ....	14
Figura 2.9.- Esquema de Doble Capa en un electrodo y explicación del salto de potencial eléctrico que se produce en ella. ....	16
Figura 2.10.- Esquema de la celda electroquímica a corriente cero (equilibrio) y origen de su FEM u OCV como consecuencia de dos saltos de potencial eléctrico $\Delta\phi$ en las dobles capas de los electrodos. ....	17
Figura 2.11.- Cambios en los potenciales eléctricos como consecuencia del paso de una corriente en descarga de la celda. ....	18
Figura 2.12.- Tránsito de carga sobre el área interfacial de las partículas de electrodo y suma de corrientes de electrones por el sólido y de iones por el electrolito líquido. ....	19
Figura 2.13.- Esquema de transferencia de carga sobre grafito (oxidación) y LFP (reducción) durante la descarga de la celda Grafito   LFP. ....	20
Figura 2.14.- Esquema de los potenciales eléctricos en los electrodos porosos de una celda Li-ion durante su descarga. En azul y rojo los perfiles de potencial eléctrico en el electrodo negativo de grafito y el positivo de LFP, respectivamente. En verde el perfil de potencial eléctrico en el electrolito de los poros y del separador. ....	21
Figura 3.1.- Dominios de la batería A123 Systems. ....	23
Figura 3.2.- Variable "r" en una partícula esférica de electrodo de radio R. ....	24
Figura 3.3.- Perfil de concentración $c_s(\mathbf{r})$ de Li intercalado dentro de una partícula de radio R, situada a distancia x del inicio del electrodo negativo en el instante t. El perfil corresponde a una difusión radial por deslitiación, puesto que la concentración de Li es mayor en el interior de la partícula. ....	25
Figura 3.4.- Densidades de corriente neta (azul), en el sólido $i_s(\mathbf{x},t)$ (rojo), en el líquido $i_l(\mathbf{x},t)$ (verde) y de transferencia de carga $i_{tc}(\mathbf{x},t)$ (sobre la superficie de las partículas). (Modificación de la Figura 2.14). ....	27
Figura 3.5.- Curvas termodinámicas u OCV de la celda completa Grafito   LFP de 2.3 Ah de capacidad (morado), del material positivo (verde) y del material negativo (rojo). Se ilustran los conceptos y relaciones entre SOC de la celda completa, estados de litiación x e y, concentraciones máximas de litiación, y estequiometrías de los materiales al inicio ( $x_{100\%}$ , $y_{100\%}$ ) y al final ( $x_{0\%}$ , $y_{0\%}$ ) de la descarga de la celda completa. ....	32
Tabla 3.1.- Resumen de las ecuaciones que rigen el sistema. ....	33
Figura 3.6.- Proceso de transferencia de carga para la litiación en una partícula de grafito. El proceso total implica i) el acercamiento por difusión de $\text{Li}^+$ desde el electrolito y de los electrones por la matriz sólida, ii) la propia reacción de transferencia de carga en la interfase y iii) la difusión	

de los átomos de litio hacia el interior de la partícula sólida. La ecuación de BV se aplica solamente en la etapa ii), utilizando las concentraciones de la interfase. .... 38

Figura 3.7.- Esquema de la celda con todas las fronteras y sus distancias respecto al origen,  $x=0$ , situado a la mitad del colector del ánodo.  $A_f$ =colector del ánodo,  $A_n$ =ánodo o electrodo n,  $Sep$ =separador,  $C_a$ =cátodo o electrodo p,  $C_f$ =colector del cátodo. .... 40

Figura 4.1.- Apertura de la batería ANR26650M1 por varios miembros del grupo de investigación del laboratorio de baterías de la Universidad de Oviedo. .... 43

Figura 4.2.- Curvas de descarga experimentales (líneas discontinuas) y simuladas en este trabajo (líneas continuas), para tres corrientes de descarga de la celda ANR26650M1..... 44

Figura 4.3.- Curvas de variación de concentración de  $Li^+$  en el centro de las partículas (líneas discontinuas) y en la superficie de las partículas (líneas continuas) del electrodo negativo, para diversos tiempos de descarga (en segundos) de la celda ANR26650M1 a C/25. .... 47

Figura 4.4.- Curvas de variación de concentración de  $Li^+$  en el centro de las partículas (líneas discontinuas) y en la superficie de las partículas (líneas continuas) del electrodo positivo, para diversos tiempos de descarga (en segundos) de la celda ANR26650M1 a C/25. .... 48

Figura 4.5.- Curvas de variación de concentración de  $Li^+$  en el centro de las partículas (líneas discontinuas) y en la superficie de las partículas (líneas continuas), para diversos tiempos (en segundos) de descarga de la celda ANR26650M1 a corriente 1C..... 49

Figura 4.6.-Curvas de variación de concentración de  $Li^+$  en el centro de las partículas (líneas discontinuas) y en la superficie de las partículas (líneas continuas), para diversos tiempos (en segundos) siendo  $\kappa$  con valores superiores a  $\sigma$  de la celda ANR26650M1 a corriente 1C. .... 50

Figura 4.7.- Curvas de variación de concentración de  $Li^+$  en el centro de las partículas (líneas discontinuas) y en la superficie de las partículas (líneas continuas), para diversos tiempos de descarga de la celda ANR26650M1 a 4C..... 51

Figura 4.8.- Curvas de variación de concentración de  $Li^+$  en el electrolito EC:DMC:1:2, para diversos tiempos de descarga (incluido 0 donde no existe movimiento de iones  $Li^+$ ) de la celda ANR26650M1 a 4C. .... 52

Figura 4.9.- Representación 3D de la variación de concentración de  $Li^+$  en el electrolito EC:DMC:1:2 en función de la distancia al electrodo negativo y el tiempo de la celda ANR26650M1 a C/25. .... 53

Figura 4.10.- Representación 3D de la variación de concentración de  $Li^+$  en el electrolito EC:DMC:1:2 en función de la distancia al electrodo negativo y el tiempo de la celda ANR26650M1 a 1C..... 53

Figura 4.11.- Representación 3D de la variación de concentración de  $Li^+$  en el electrolito EC:DMC:1:2 en función de la distancia al electrodo negativo y el tiempo de la celda ANR26650M1 a 4C..... 54

Figura 4.12.- Esquema con eje quebrado de los potenciales eléctricos en los electrodos porosos del modelo COMSOL Multiphysics® durante su descarga 4C. En azul y rojo los perfiles de potencial eléctrico en el electrodo negativo de grafito y el positivo de LFP, respectivamente. En verde el perfil de potencial eléctrico en el electrolito de los poros y del separador ( $t=500s$ ). .... 55

Figura 4.13.- Diferencia entre potencial sólido y líquido a lo largo del eje x, durante la descarga de la celda a 4C ( $t = 500s$ ).  $\eta_a$  y  $\eta_c$  son los sobrepotenciales resultantes. .... 56

Figura 4.14.- Ampliación de la Figura 4.12: diferencia entre potencial sólido y líquido a lo largo del electrodo negativo, durante la descarga de la celda a 4C ( $t = 500s$ ). .... 56

Tabla 4.1.- Parámetros críticos de la batería utilizados en la simulación del programa COMSOL Multiphysics® a C/25 para una batería A123 Systems modelo High Power Lithium Ion ANR26650M de tipo Grafito | LFP de 2.3 Ah. .... 58

Figura 4.15.- Curvas de descarga del modelo C/25 COMSOL Multiphysics® para la variación del parámetro radio de partículas en el cátodo en condiciones normales (sin variar ningún otro parámetro). El valor óptimo utilizado en la simulación es  $5 \cdot 10^{-8}$  ..... 59

Figura 4.16.- Curvas de descarga del modelo C/25 COMSOL Multiphysics® para la variación del parámetro Porosidad en el cátodo en condiciones normales (sin variar ningún otro parámetro). El valor óptimo utilizado en la simulación es 0.5..... 60

Figura 4.17.- Curvas de descarga del modelo C/25 COMSOL Multiphysics® para la variación del parámetro Porosidad en el ánodo en condiciones normales (sin variar ningún otro parámetro). El valor óptimo utilizado en la simulación es 0.36..... 61

Figura 4.18.- Curvas de descarga del modelo C/25 COMSOL Multiphysics® para la variación del parámetro  $Ds$  en el ánodo en condiciones normales (sin variar ningún otro parámetro). El valor óptimo utilizado en la simulación es  $6.2 \cdot 10^{-14}$ ..... 62

Figura 4.19.- Curvas de descarga del modelo C/25 COMSOL Multiphysics® para la variación del parámetro  $C_{so}$  en el ánodo en condiciones normales (sin variar ningún otro parámetro). El valor óptimo utilizado en la simulación es 23222.22..... 63

Figura 4.20.- Presentación esquemática de la selección de electrolitos para la batería Grafito|LFP A123 Systems modelo High Power Lithium Ion ANR26650M1..... 64

# 1. Introducción del trabajo expuesto

Las baterías de ion litio (en inglés Lithium Ion Batteries, LIB), son fuentes de energía compactas que basan su funcionamiento en iones de litio, son los dispositivos más utilizados como fuentes de energía en vehículos eléctricos (Neubauer & Wood, 2015), electrónica portátil (Chen, Yang, Lai, Hwang, & Lee, 2009), o sistemas de almacenamiento de energía (Dunn, Kamath, & Tarascon, 2011). Estas baterías al igual que otras poseen la capacidad de tener un efecto reversible, esto quiere decir que no son de un solo uso, se pueden recargar.

Existen básicamente tres tipos de modelos que se pueden utilizar para el estudio de las baterías electroquímicas: modelos de circuito equivalente (que emplea condensadores, resistencias, generadores, etc.) (Fernandez Pulido, 2020), modelos de caja negra (se utiliza para designar aquel elemento estructural de un modelo sobre el funcionamiento de un sistema que se halla entre la entrada y la salida) y semifísicos (que incorpora conocimiento experto al modelo de caja negra) (Sanchez et al., 2015) y modelos de primeros principios electroquímicos (basados en las leyes de conservación de la carga y la materia) (Newman & Thomas-Alyea, 2014).

La importancia de tener un modelo de la batería ion-litio es que permita predecir el estado de la batería para el análisis y la optimización del sistema, y posiblemente extender su vida útil. En este trabajo se ha modelizado una batería de la marca A123 Systems. Tomando como referencia modelos de otros autores y resultados experimentales obtenidos en el grupo de investigación del director del este trabajo, se ha creado un modelo de primeros principios electroquímicos para una batería de Ion-litio tomando como variable de salida fundamental el voltaje descargado de la batería.

## 1.1.- OBJETIVOS Y ALCANCE

En este trabajo se presenta y valida un modelo de primeros principios electroquímicos para una batería de iones de litio. Se utiliza la tecnología Grafito|LFP para ilustrar el modelo. La organización del trabajo se muestra a continuación:



- Una primera sección presenta los fundamentos cualitativos de las baterías de iones de litio, enfatizando los componentes, y los principios de funcionamiento, en particular cómo fluye la corriente y cómo son los perfiles de potencial eléctrico dentro de la batería.
- En la sección segunda se muestra el modelo electroquímico de primeros principios, basado en el modelo electroquímico que desarrollaron Doyle, Fuller y Newman (Doyle, M. Fuller, T.F. Newman, 2010; Fuller, Doyle, & Newman, 1993; M. Doyle, T.F. Fuller, 2010) para las baterías de ion-litio. Este modelo consta de varias ecuaciones diferenciales no lineales acopladas, que una vez resueltas dan el voltaje y la corriente como funciones de las variables independientes tiempo y espacio, así como en función de parámetros característicos internos de la celda (concentración de sal electrolito, dimensiones y área de la batería, radio de las partículas, conductividades eléctricas, coeficientes de difusión etc.)
- En la sección tercera se muestran los resultados obtenidos mediante el programa [COMSOL Multiphysics®](#), un software comercial que facilita la modelización de celdas electroquímicas mediante primeros principios. En particular se comprueba la validación del modelo mediante comparación con curvas de descarga experimentales obtenidas por el grupo de investigación del director de este trabajo. Gracias a la validación de las curvas de descarga se pueden validar también los demás resultados calculados en el modelo y efectuar su pertinente discusión.
- Para terminar, se obtendrán las conclusiones de que el modelo realizado por COMSOL Multiphysics® se ajusta de manera bastante satisfactoria a la medida experimental, teniendo en cuenta varias fuentes de error que hemos identificado. Mejorar el acuerdo experimento-modelo conlleva un trabajo extra que no puede realizarse en este trabajo.

## 2. Baterías Ion-Litio, LIB (Lithium Ion Battery)

### 2.1.- COMPOSICIÓN Y ESQUEMA DE LA BATERÍA

Para el modelado y simulación de la batería se utilizará la estructura física más pequeña y básica que posee las propiedades eléctricas de toda la celda. Por tanto, en este epígrafe mostraremos primero el diseño y composición macroscópica de los componentes de la celda e iremos descendiendo en su descripción hasta la microestructura y la escala cristalina de sus materiales.

En este trabajo la batería utilizada es una celda comercial de la marca A123 Systems modelo High Power Lithium Ion ANR26650M1(A123 Systems Data Sheet, 2012) con una capacidad de 2.3 Ah empaquetada en una carcasa cilíndrica. En la [Figura 2.1](#) puede observarse su estructura de hojas enrollada en espiral.

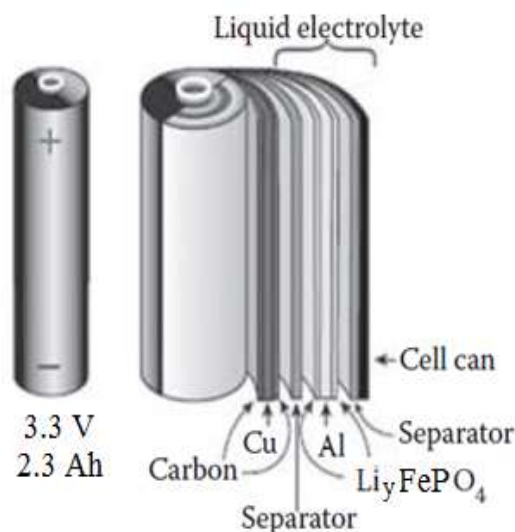


Figura 2.1.- Batería utilizada durante el proceso experimental y utilizada como modelo para la realización de la simulación COMSOL Multiphysics® (Modificado Tarascon & Armand, 2010).

En la [Figura 2.2](#) se muestra en detalle un corte transversal de las hojas o láminas componentes de la celda. Se han incluido las medidas de espesores, de longitud y de área

geométrica total de las láminas. Todas estas medidas son necesarias como parámetros geométricos para el proceso de simulación mediante primeros principios con el programa COMSOL Multiphysics®.

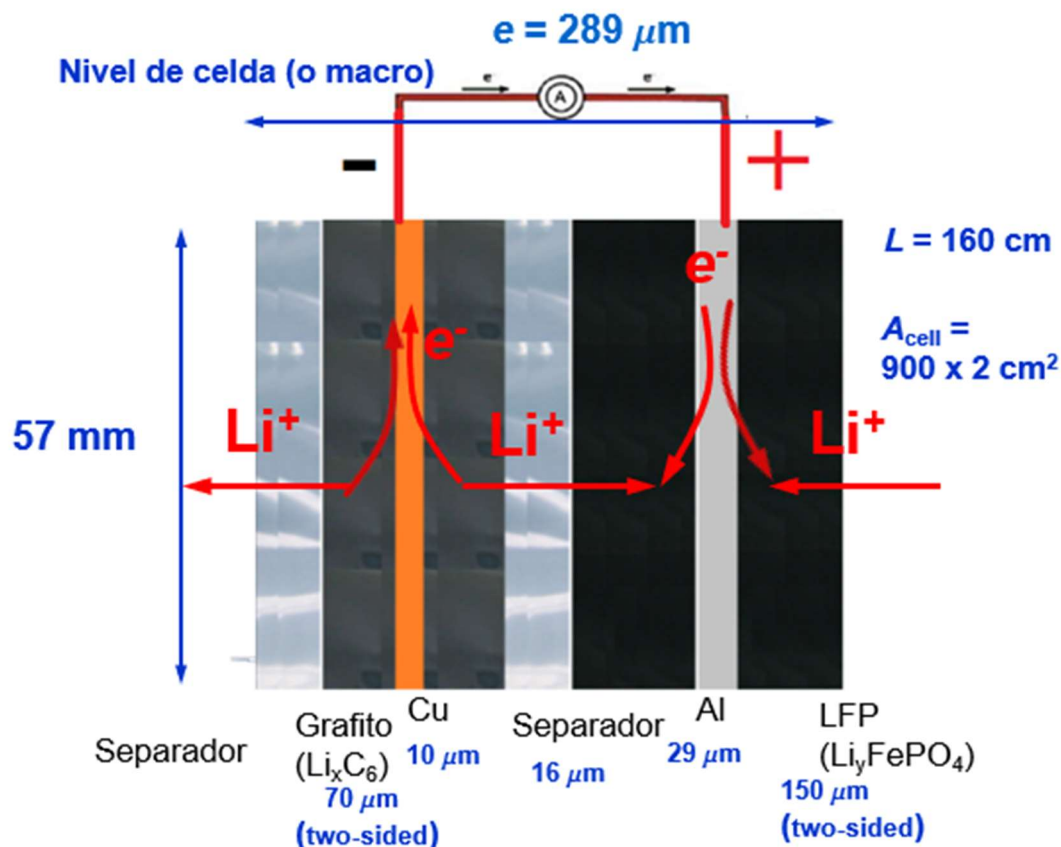


Figura 2.2.- Estructura básica de componentes, medidas y sentido de flujo de la corriente (en descarga) de la celda A123 de 2.3 Ah.

El primer electrodo en el esquema (si se observa de izquierda a derecha) de la batería es el electrodo negativo de la celda. Está formado por un composite de grafito, cuya composición es un 90% de grafito y un 10% de *Binder* (el *Binder* es el material aglutinante del electrodo que soporta la estructura del composite para que no pierda su coherencia y se adhiera bien a la superficie del metal. La elección de este material afectará a las propiedades del electrodo) y una lámina de cobre metálico que actúa como colector para el transporte de electrones hacia dentro y fuera del sistema.

Si se observa más de cerca la estructura del grafito que forma parte del composite, se puede ver que el grafito tiene una estructura cristalina. Estas redes de grafito se unen entre sí

apilándose en varios niveles dejando un espacio entre sus niveles. Estos huecos serán utilizados por el litio que existe dentro de la estructura de la batería (ya sea en forma de iones o unido a los electrodos), ocupándolos o desocupándolos, dependiendo del régimen utilizado (carga/descarga) formando el compuesto  $\text{Li}_x\text{C}_6$  en el electrodo (siendo el valor de  $x$  comprendido entre 0 y 1 formando grafito  $\text{C}_6$  o  $\text{LiC}_6$ ). Se puede observar dicha estructura cristalina en la [Figura 2.3](#).

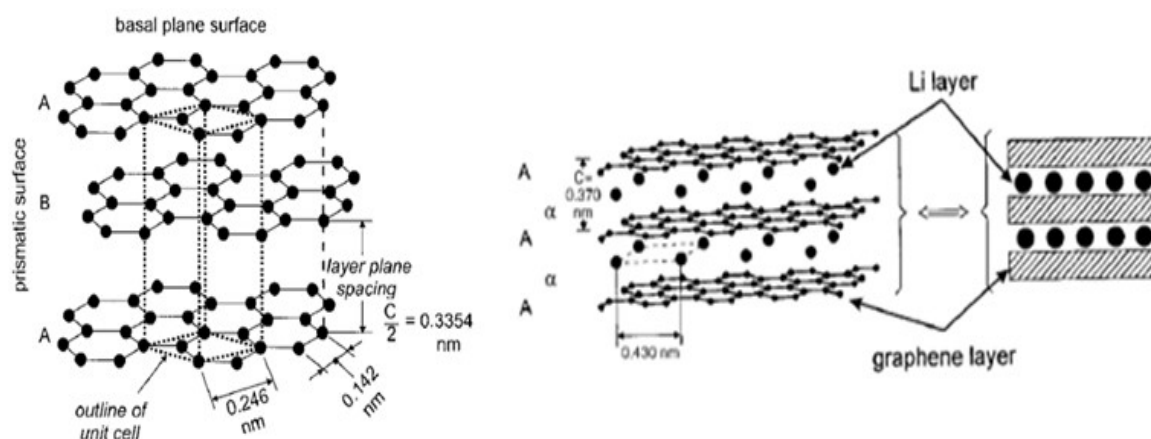


Figura 2.3.- Estructura cristalina de grafito y de grafito litiado  $\text{Li}_x\text{C}_6$  (Winter, Besenhard, Spahr, & Novák, 1998).

Esta es la estructura más pequeña del grafito, pero no es la que mayormente influye en el funcionamiento de la batería, sino que se organizan en varios niveles de celdas cristalinas de grafito (alrededor de 50 niveles o celdas de grafito apiladas) dando lugar a lo que se conocen como partículas gráficas primarias.

Estas partículas de grafito tienen un nivel de asociación más, en el que un número determinado de partículas primarias se aglutinan formando unas esferas de un radio de 3,5 micrómetros que dará las propiedades eléctricas específicas al electrodo, a estas esferas se les denominan partículas gráficas secundarias. Al contrario de la red cristalina, estas esferas tienen una estructura irregular y no una estructura fija y constante. En la [Figura 2.4](#) se puede ver la estructura de las dos partículas gráficas.

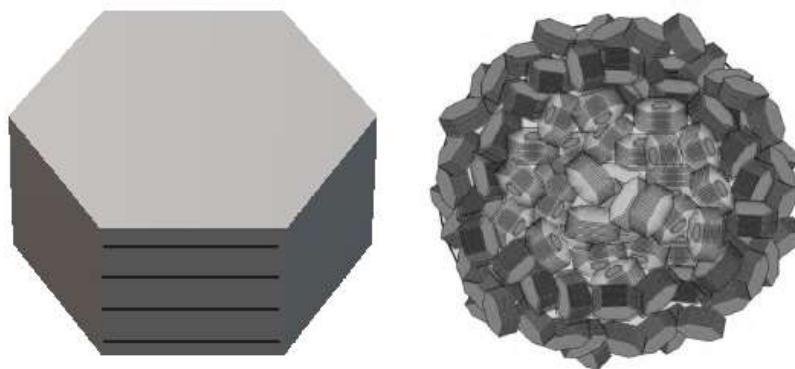


Figura 2.4.- Partícula primaria y secundaria de Grafito que forma el electrodo negativo de la batería utilizada en el trabajo (Bernardi & Go, 2011).

El siguiente elemento en la batería es el separador, el cual es una membrana permeable colocada entre los electrodos de la celda, bañada o impregnada por un electrolito (mezcla líquida de disolvente orgánico y sal de iones litio), cuya función principal es mantener los dos electrodos separados para evitar cortocircuitos mientras que también permite el transporte de iones portadores de carga que son necesarias para cerrar el circuito durante el paso de corriente. En este sistema el separador utilizado está fabricado de polietileno con una estructura molecular que se puede observar en la siguiente [Figura 2.5.](#)

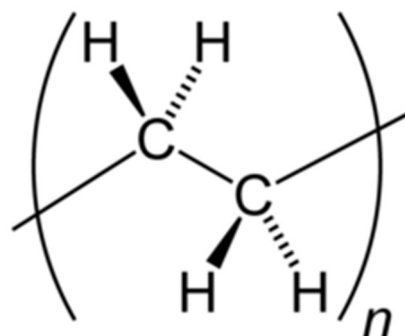
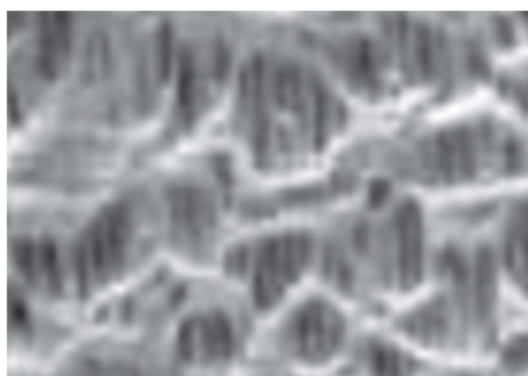


Figura 2.5.- Estructura del Separador de Polietileno utilizado en la batería A123 Systems.

El electrolito es otro componente más que impregna los electrodos porosos y el separador. Se trata de una sal como  $\text{Li}^+\text{PF}_6^-$ , que aporta los iones de  $\text{Li}^+$  que llevarán parte de la corriente por el interior de la celda, disuelta en un disolvente orgánico líquido. No es posible utilizar agua como disolvente en celdas Li-ion por la alta reactividad del metal litio. Los fabricantes mantienen en secreto la formulación de sus electrolitos. En consecuencia, en este trabajo de

simulación se ha escogido la sal  $\text{Li}^+\text{PF}_6^-$  y el disolvente EC:DMC:1:2. Esto es debido a que se realizaron varias simulaciones siendo este electrolito el que mejores resultados ha reportado.

Por último, en el extremo derecho de la [Figura 2.2](#) se encuentra el electrodo positivo de la celda. Su estructura viene dada por un 85% del compuesto LFP ( $\text{Li}_y\text{FePO}_4$ ), un 5% de *Binder* y un 10% de *Filler* (aditivo utilizado para mejorar la conductividad electrónica del material).

Igual que con el electrodo negativo, si se observa más de cerca la estructura del LFP, se puede observar que tiene una estructura cristalina también. A diferencia de la estructura 2D del grafito, la estructura de LFP muestra canales 1D para la intercalación de los iones de litio. Los iones litio de la celda ocuparán o desocuparán los canales, dependiendo del régimen utilizado en el sistema (carga/descarga), generando la estequiometría  $\text{Li}_y\text{FePO}_4$  en el electrodo (siendo el valor de  $y$  comprendido entre 0 y 1, formando en los extremos  $\text{FePO}_4$  o  $\text{LiFePO}_4$ ). Se puede observar dicha estructura en la siguiente [Figura 2.6](#).

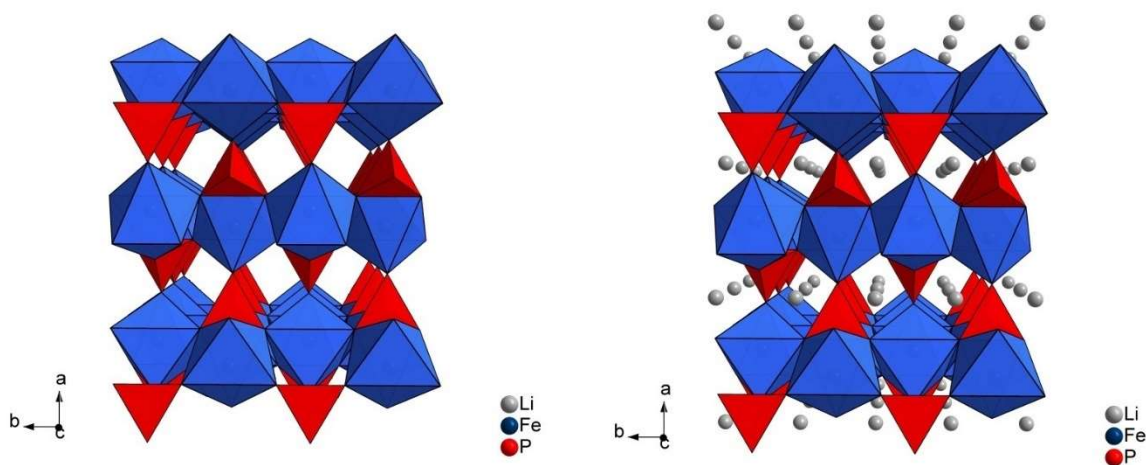


Figura 2.6.- Estructura cristalina de  $\text{FePO}_4$  y  $\text{Li}_y\text{FePO}_4$  (C. Li, Wang, Li, & Wang, 2018).

De manera similar al comportamiento del grafito, la estructura cristalina del LFP se apila en varios niveles (36 celdas de red cristalina de LFP unidas y apiladas entre sí)(Braun, Cho, Pikul, King, & Zhang, 2012) para formar unas partículas de estructura ovalada amorfa, debido a que la agrupación de las partículas no se hace de forma perfectamente estructurada,

dando las propiedades específicas al electrodo positivo de la celda. La estructura de la partícula se muestra a continuación, en la [Figura 2.7](#):

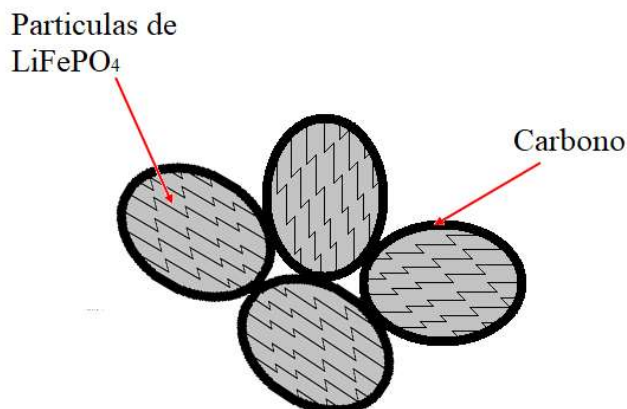


Figura 2.7.- Partículas de LFP recubiertas de carbono para mejorar su conductividad electrónica (Representación propia de Braun, Cho, Pikul, King, & Zhang, 2012).

Una vez explicada la composición de la celda a estudiar se puede actualizar la [Figura 2.2](#) para poder detallar los diferentes dominios y escalas de cada electrodo y del electrolito dentro de la celda. En la [Figura 2.8](#) se muestra el esquema básico de la celda Grafito|LFP que se utilizará como unidad para la modelización

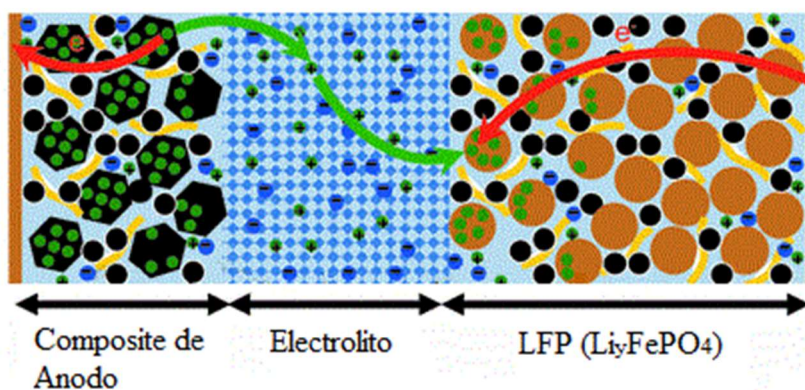


Figura 2.8.- Esquema actualizado de la celda Grafito|LFP.

## 2.2.- PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

Para explicar el principio de funcionamiento de la batería, hay que tener en cuenta que la batería eléctrica es un sistema capaz de almacenar energía en forma química (átomos de litio intercalados en los electrodos) y, posteriormente, es capaz de transformarla en energía eléctrica gracias a una reacción química rédox llamada de transferencia de carga.

Como consecuencia de la Ley de Ohm sabemos que en descarga de la celda fluye una corriente eléctrica por el cable del circuito exterior desde el electrodo del electrodo positivo (que está a potencial eléctrico más positivo) hasta el electrodo del electrodo negativo (que está a potencial eléctrico más negativo). Por la Ley de Kirchhoff tiene que existir una continuidad en la corriente, por lo que no puede desaparecer del sistema, y la única solución posible es que en el interior de la celda deberá circular una corriente eléctrica en el mismo sentido que venía circulando, desde el electrodo negativo hasta el positivo. Esto es debido a la existencia de la denominada doble capa eléctrica en las superficies de los electrodos.

### 2.2.1.- Doble capa eléctrica

Dependiendo del tipo de metal y su estructura, los iones se adsorben en la interfaz entre metal y electrolito. Los detalles se muestran en la [Figura 2.9](#). La primera capa, al lado del metal, se conoce como plano interior de Helmholtz (IHP) y generalmente consiste en moléculas de disolvente, pero algunos iones que no tienen una cubierta de disolvente a su alrededor también pueden ser adsorbidos. Como muestra la figura, los iones negativos pueden ser adsorbidos específicamente por superficies metálicas cargadas negativamente mediante fuerzas atractivas de Van del Waals que superan a la repulsión culómbica. Los iones solvatados de carga opuesta a la superficie del metal pueden formar una capa externa adicional que será la segunda capa y se conoce como plano exterior de Helmholtz (OHP). Esta segunda capa se forma por atracción culómbica.

Gracias a estas dos capas se produce un salto del potencial eléctrico  $\Delta\phi$  a lo largo de la longitud de la estrecha interfase (nm). El fenómeno de formación de este salto de potencial eléctrico en una interfase se produce en ausencia de corriente eléctrica.



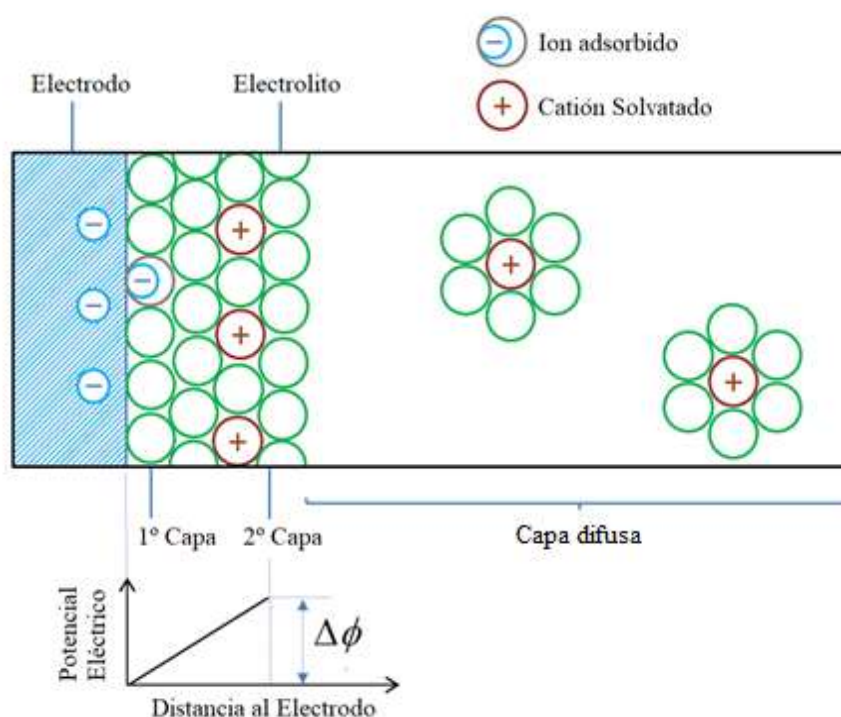


Figura 2.9.- Esquema de Doble Capa en un electrodo y explicación del salto de potencial eléctrico que se produce en ella (Fontes & Comsol Multiphysics®, 2015).

### 2.2.2.- Potencial en la celda electroquímica

Si se realiza el montaje de la celda uniendo los dos electrodos con un voltímetro de alta impedancia entre ellos para evitar cualquier flujo de corriente, se obtiene una diferencia de potencial entre los electrodos. Esta diferencia de potencial entre los dos electrodos es la cantidad exacta requerida para evitar que la corriente fluya. A este voltaje se le denomina voltaje de celda abierta u OCV (Open Circuit Voltage) o también fuerza electromotriz (fem) de la celda. Este OCV es uno de los parámetros a modelar durante la simulación del modelo de la celda. En la [Figura 2.10](#) se puede observar el montaje de la celda y el OCV en la misma. Es evidente en la figura que la fem u OCV de celda es una consecuencia de la existencia de sendas dobles capas sobre las superficies de los electrodos. En cada electrodo y dentro del electrolito, el perfil de potencial eléctrico  $\phi(x)$  es plano, indicando que no hay paso de corriente.

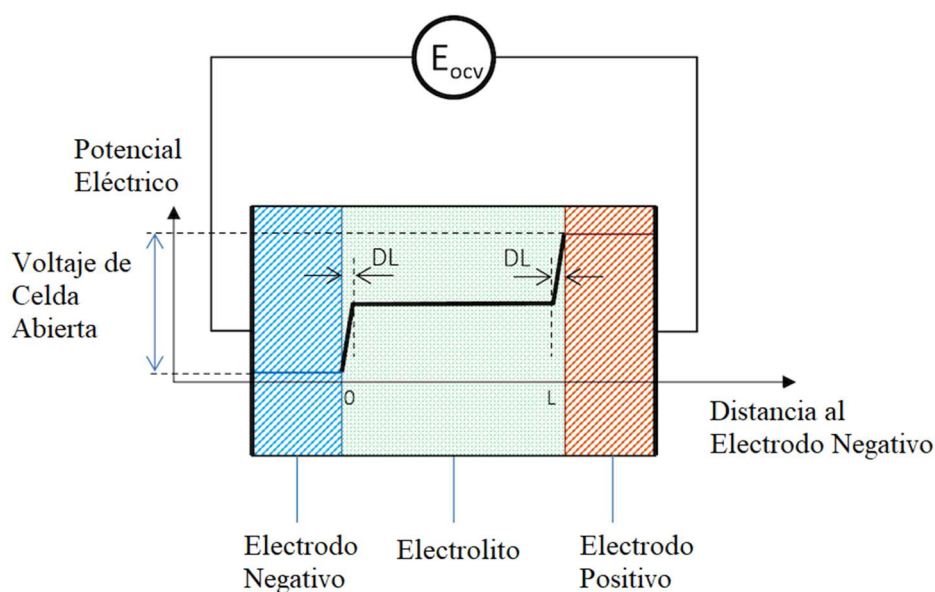


Figura 2.10.- Esquema de la celda electroquímica a corriente cero (equilibrio) y origen de su FEM u OCV como consecuencia de dos saltos de potencial eléctrico  $\Delta\phi$  en las dobles capas de los electrodos (Fontes & Comsol Multiphysics®, 2015).

Al conectar la batería a una resistencia externa y permitir el paso de corriente la celda se va descargando. Los cambios en los perfiles de potencial eléctrico durante la descarga de la celda se muestran en la [Figura 2.11](#).

La corriente provoca que aumente el potencial en el metal del electrodo negativo, disminuyendo la diferencia de potencial sobre su doble capa. El potencial más positivo en el metal obliga a producirse una oxidación que libera electrones en el circuito externo. En el metal del electrodo positivo, el potencial se vuelve menos positivo permitiendo recibir los electrones del circuito externo mediante una reacción de reducción y disminuyendo también la diferencia de potencial sobre su doble capa eléctrica.

En la [Figura 2.11](#) se aprecia también que los perfiles de potencial eléctrico  $\phi(x)$  dentro de los electrodos y del electrolito no son planos sino que tienen la inclinación necesaria para que la corriente eléctrica  $I$  fluya en el sentido indicado por la flecha (sentido antihorario).

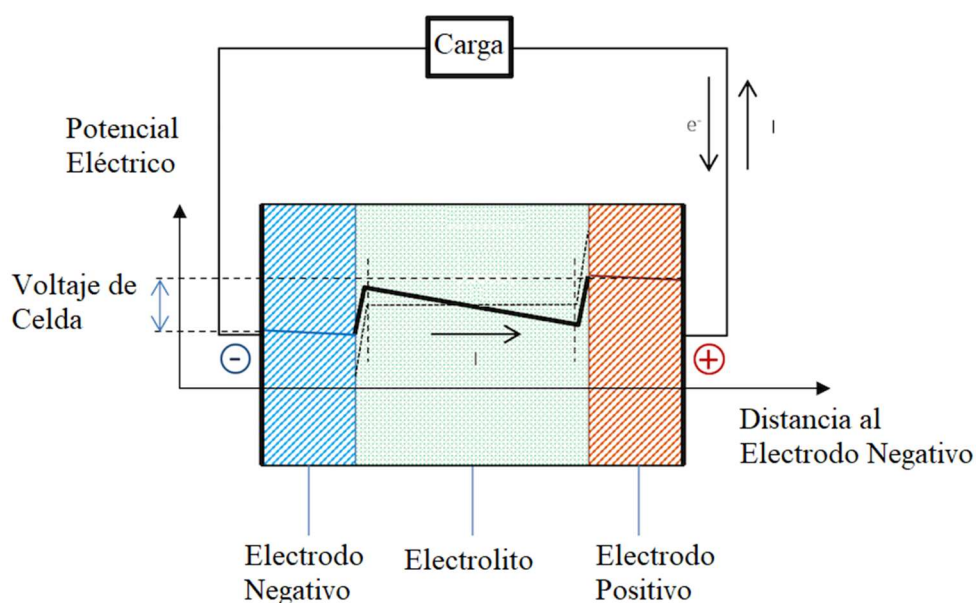


Figura 2.11.- Cambios en los potenciales eléctricos como consecuencia del paso de una corriente en descarga de la celda (Fontes & Comsol Multiphysics®, 2015).

### 2.2.3.- Corriente en la celda electroquímica

Una vez estudiado cómo funciona el potencial en la celda, el siguiente punto será estudiar el funcionamiento de la corriente en la celda. En cualquier sección de la batería circula una corriente eléctrica  $I$  que, por simplificar, podemos considerar constante en el tiempo.

Esta corriente total constante puede repartirse entre corriente eléctrica en las partes sólidas de la celda, colectores y electrodos (transportada por los electrones) y corriente eléctrica en el electrolito líquido (transportada por los iones en disolución).

Estas dos corrientes serán las que variarán a lo largo de la celda pero manteniendo la corriente total que circula por el sistema con un valor constante. Para conseguir esto se realiza la reacción química rédox de transferencia de carga que cambia de una corriente a otra.

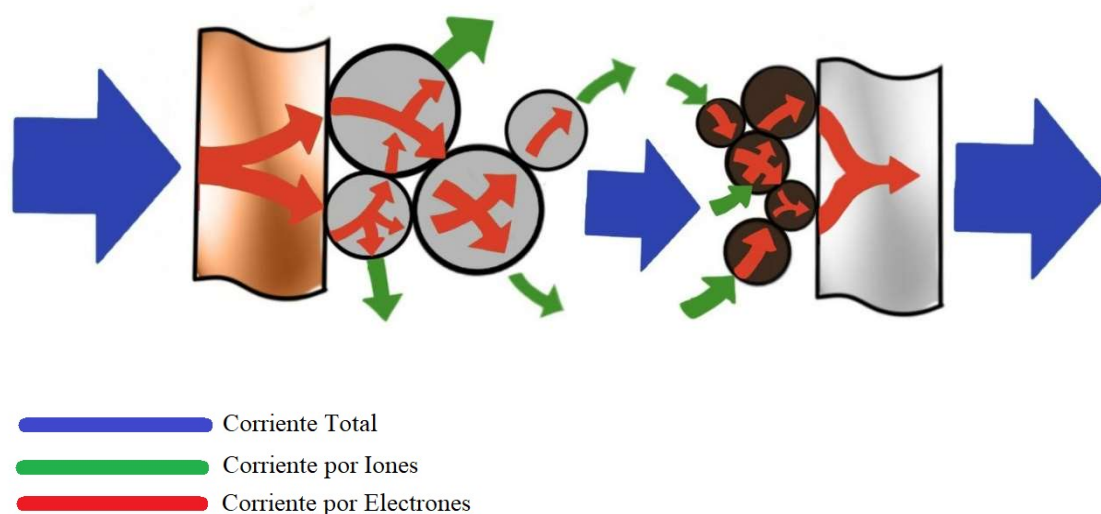


Figura 2.12.- Tránsito de carga sobre el área interfacial de las partículas de electrodo y suma de corrientes de electrones por el sólido y de iones por el electrolito líquido. (Araceli Benítez Contreras, 2020).

Si en la [Figura 2.8](#) que muestra las partículas de los electrodos de la celda Grafito|LFP se dibujan esquemáticamente las trayectorias de los electrones e iones que llevan la corriente eléctrica y se dibujan también las reacciones de transferencia de carga, se obtiene la [Figura 2.12](#). Sobre esta figura definiremos las corrientes involucradas y sus medios de transporte:

-Se tiene la corriente  $I_S$  o corriente por el sólido, es la definida en el dominio de fase sólida, esta corriente solo puede transportarse por el medio sólido (grafito o LFP) y si se degradan las conexiones o contactos entre partículas no podrá continuar. El medio utilizado son los electrones que recorren la celda.

-La corriente  $I_L$  o corriente líquida, es la definida en el dominio del electrolito o disolución, esta corriente solo puede transportarse por el electrolito por medio de los iones de  $\text{Li}^+$  presentes en la disolución de concentración definida.

Cuando un electrón y un ion  $\text{Li}^+$  se encuentran en la superficie de una partícula, se produce la transferencia de carga dando lugar a una densidad de corriente de transferencia de carga y una variación de las corrientes sólida y líquida transformándose una de las corrientes en la otra, pero manteniéndose constante la corriente total de la celda. En la [Figura 2.13](#) se

esquematisa la transferencia de carga sobre una partícula de grafito (izquierda) y sobre una partícula de LFP (derecha) durante la descarga de la celda: se produce una transferencia de carga de oxidación sobre el grafito que inyecta iones  $\text{Li}^+$  al electrolito y una transferencia de carga de reducción sobre el LFP que retira iones  $\text{Li}^+$  del electrolito para intercalarlos en el sólido.

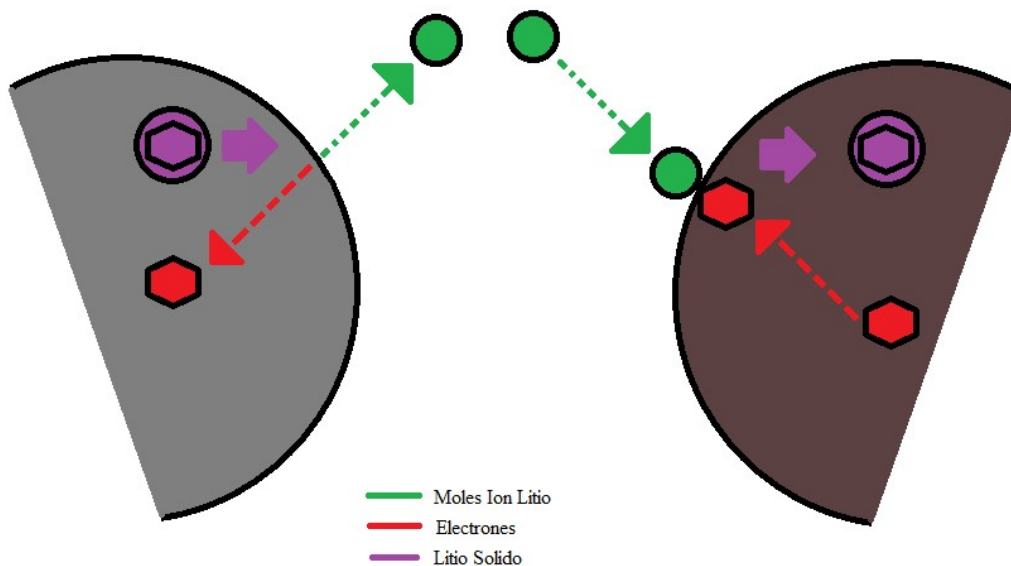


Figura 2.13.- Esquema de transferencia de carga sobre grafito (oxidación) y LFP (reducción) durante la descarga de la celda Grafito|LFP. (Darío Ordóñez Santos, 2020).

#### 2.2.4.- Electrodo Poroso

La mayoría de las baterías modernas usan electrodos porosos. Esto proporciona un área de superficie mucho más grande para las reacciones electroquímicas de transferencia de carga, de modo que las densidades de corriente de transferencia de carga (corriente/área superficial de las partículas) y las pérdidas de voltaje asociadas a ellas puedan ser pequeñas incluso cuando circula una gran corriente. En estas baterías los poros en los electrodos contienen electrolito y las capas dobles se forman alrededor de las paredes de los poros. A medida que se descarga la batería, la corriente fluye desde el material del electrodo hacia el electrolito de los poros en el electrodo negativo y desde el electrolito al material sólido del electrodo positivo. La densidad de corriente en el electrolito aumenta a medida que avanzamos por el espesor del electrodo negativo y disminuye a medida que lo hacemos en el electrodo positivo.

Dado que las densidades de corriente de electrones en el sólido y de iones en el líquido no son uniformes sino que son funciones de  $x$ , el perfil de potencial en los electrodos no es una línea de pendiente constante, como se indica en la [Figura 2.14](#). En el electrodo negativo la pendiente del potencial de la disolución en los poros (en verde) aumenta con  $x$  debido a que gracias a la transferencia de carga de oxidación la corriente de electrolito es mayor; y por ende la pendiente del potencial en el metal (en azul) disminuye cuando  $x$  aumenta, ya que la corriente que adquiere el electrolito es transferida de la corriente de electrones del sólido.

En el electrodo positivo, tiene lugar el proceso opuesto. La pendiente del potencial en la disolución (en verde) en el borde frente al separador es máxima y disminuye cuando  $x$  aumenta, ya que la corriente se transfiere por reducción del electrolito al sólido poroso y por ende la pendiente del potencial del sólido (en rojo) aumenta.

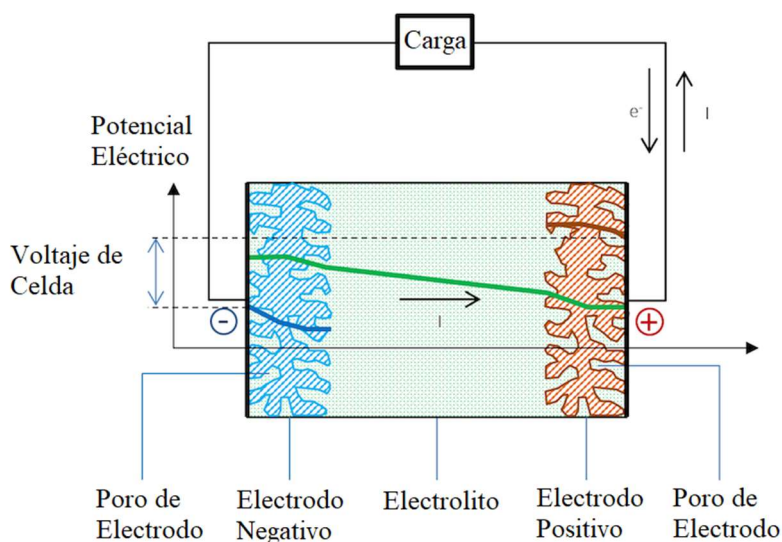


Figura 2.14.- Esquema de los potenciales eléctricos en los electrodos porosos de una celda Li-ion durante su descarga. En azul y rojo los perfiles de potencial eléctrico en el electrodo negativo de grafito y el positivo de LFP, respectivamente. En verde el perfil de potencial eléctrico en el electrolito de los poros y del separador.

## 3. Modelo de Batería

En la sección anterior se han presentado un conjunto de ideas cualitativas sobre la estructura y materiales de la celda, sobre sus potenciales eléctricos de equilibrio cuando no circula corriente y sobre las corrientes y potenciales eléctricos de no equilibrio que intervienen en su descarga.

Para definir cuantitativamente el comportamiento de la batería durante su descarga, se deben traducir las ideas cualitativas anteriores en conceptos físicos y matemáticos bien definidos. El modelo de primeros principios que se incorpora en el software COMSOL Multiphysics® ha sido diseñado por la escuela del profesor Newman (Doyle, M. Fuller, T.F. Newman, 2010; Fuller et al., 1993; M. Doyle, T.F. Fuller, 2010). El modelo se conoce como P2D (pseudo bidimensional), puesto que utiliza las variables independientes  $x$  (distancia a partir de un origen) y  $r$  (dirección radial en las partículas supuestamente esféricas de los electrodos) para describir toda la física significativa de la celda.

Los electrodos se consideran medios porosos cuyas propiedades materiales (como conductividades, difusividades, etc.) se consideran homogéneas (independientes de  $x$ ) y se deben conocer a priori porque intervienen como parámetros en el cálculo. Las leyes que gobiernan la física de no equilibrio de la batería incluyen conservación de la carga eléctrica, conservación de la materia y la ley de Butler-Volmer de las reacciones de transferencia de carga. El programa COMSOL Multiphysics® permite la resolución automática de las ecuaciones diferenciales para obtener una variedad de propiedades de salida, tales como las curvas de descarga de la celda, los perfiles de potencial eléctrico o los perfiles de concentración mientras la celda se descarga.

En este apartado se explicará cada una de las variables, parámetros y leyes que rigen el comportamiento electroquímico de la celda Grafito|LFP de 2.3 Ah.

### 3.1.- DOMINIOS DEL CÁLCULO Y VARIABLES INDEPENDIENTES

El sistema por estudiar se puede dividir en varios dominios, cada uno de ellos con sus propias ecuaciones que son función de la distancia al inicio del electrodo negativo (variable  $x$ ) y del

tiempo durante la descarga. Si se observa el esquema de la [Figura 3.1](#) del sistema con el que se está trabajando podemos observar que existen 5 dominios: dos electrodos, un separador y dos colectores.

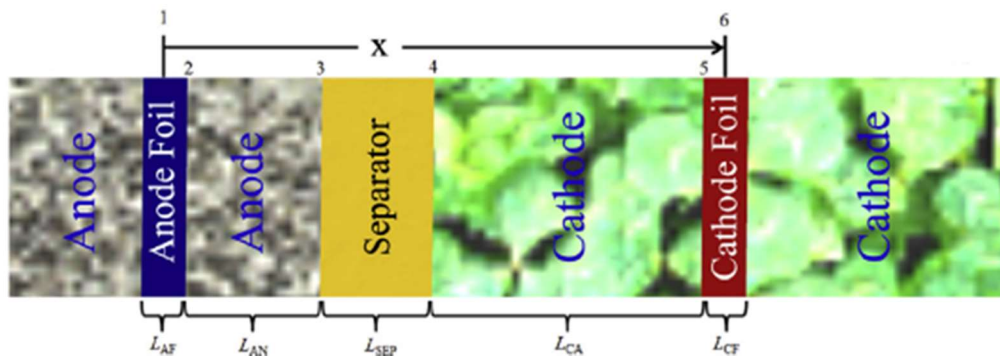


Figura 3.1.- Dominios de la batería A123 Systems.(J. Li et al., 2014).

- Colector anódico: lámina metálica de cobre que soporta el ánodo de grafito, desde el cual se desprenden los electrones del sistema que se desplazan hasta el cátodo por el cable exterior (no representado). Este dominio comprende el espesor  $L_{AF}$  en la variable  $x$
- Ánodo: electrodo donde ocurre la oxidación. El ánodo durante la descarga es el electrodo negativo de grafito. Este dominio se extiende en el espesor  $L_{AN}$  en la variable  $x$ ,
- Separador: membrana permeable colocada entre el ánodo y cátodo de una batería, bañada o impregnada por un electrolito cuya función principal es permitir el transporte de iones portadores de carga que son necesarias para cerrar el circuito durante el paso de corriente e impedir el contacto directo de los materiales electródicos. Este dominio comprende el espesor  $L_{SEP}$  en la variable  $x$ .
- Cátodo: electrodo donde ocurre la reducción. El cátodo durante la descarga es el electrodo positivo de LFP. Este dominio se extiende en el espesor  $L_{CA}$  en la variable  $x$ .



- Colector catódico: lámina metálica de aluminio que soporta el cátodo de LFP, desde el cual se reciben los electrones que se desplazaron por el cable externo desde el ánodo. Este dominio comprende el espesor  $L_{CF}$  en la variable  $x$ .

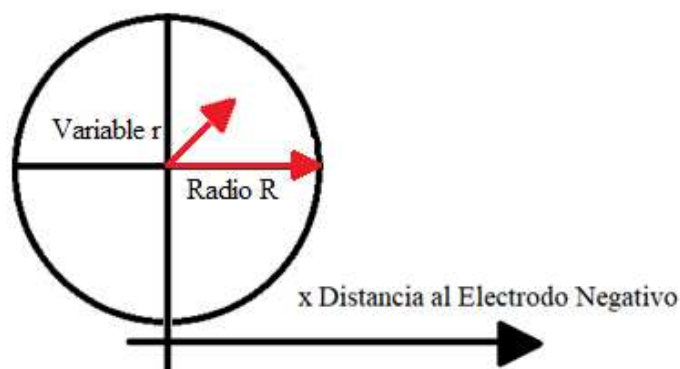


Figura 3.2.- Variable "r" en una partícula esférica de electrodo de radio  $R$  (Darío Ordóñez Santos,2020).

La otra variable independiente del sistema es la variable  $r$  definida en las partículas supuestamente esféricas de los electrodos. Esta variable indica la posición dentro de una partícula con respecto a su centro en un radio " $r$ ". La variable  $r$  puede tomar valores desde 0 (centro de la partícula) hasta  $R$  (radio de la partícula). Véase la [Figura 3.2.](#)

Las variables dependientes que se expondrán a continuación en el trabajo dependerán de estas dos variables independientes además del tiempo transcurrido en la descarga, es decir, las variables dependientes son funciones de la distancia  $x$  al inicio del electrodo negativo, la posición  $r$  con respecto al centro de la partícula y el tiempo de descarga  $t$ .

### 3.2.- VARIABLES DEPENDIENTES Y PARÁMETROS

Una **variable dependiente** de una función  $f$  es aquella cuyos valores dependen de otra variable (en este trabajo será función de  $x, r, t$ ). Contrariamente al valor de la variable independiente, que se fija libre y previamente, el valor que en cada caso toma la variable dependiente está supeditado, "depende" de ese valor arbitrario que se le haya asignado a la variable independiente. Todos los cálculos de las variables dependientes de este sistema serán realizados por el programa COMSOL Multiphysics® de acuerdo con las ecuaciones

que presentaremos, siendo solo posible variar el valor de las variables independientes. En este sistema existen varias variables dependientes que se expondrán y explicarán a continuación:

- Concentración de  $\text{Li}^+$  en el electrolito líquido,  $c_l(\mathbf{x},t)$ : es función de la distancia al electrodo negativo y el tiempo de descarga y se expresa en  $\text{mol}/\text{m}^3$ .
- Concentración de litio en el electrodo sólido,  $c_s(\mathbf{x},r,t)$ : esta variable indica la concentración de Li intercalado en los electrodos. Si la concentración de litio es grande en el grafito y baja en el LFP la batería está cargada y por lo tanto lista para su funcionamiento, mientras que por el contrario si todo el litio está en el electrodo de LFP la batería estará completamente descargada.

La concentración de litio en el sólido se asocia a la difusión del litio con la 1ª Ley de Fick y es función de las variables  $x$ , distancia al electrodo negativo, la posición  $r$  con respecto al centro de la partícula y el tiempo. Ver [Figura 3.3](#). Se expresa en  $\text{mol}/\text{m}^3$ .

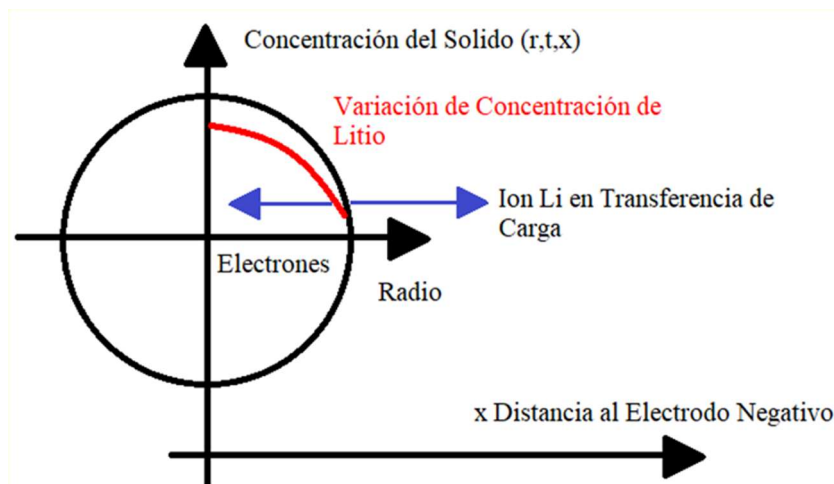


Figura 3.3.-Perfil de concentración  $c_s(r)$  de Li intercalado dentro de una partícula de radio  $R$ , situada a distancia  $x$  del inicio del electrodo negativo en el instante  $t$ . El perfil corresponde a una difusión radial por deslitiación, puesto que la concentración de Li es mayor en el interior de la partícula. (Darío Ordoñez Santos,2020).

- Potencial eléctrico en el sólido  $\phi_s(x,t)$ : el potencial eléctrico en el sólido (ya sea en el electrodo negativo o positivo) corresponde a las líneas azul y roja en la [Figura 2.14](#). Es función de las variables distancia  $x$  al electrodo negativo y el tiempo. Se expresa en voltios.
- Potencial eléctrico en el líquido  $\phi_L(x,t)$  o potencial electrolítico: el potencial electrolítico en la disolución líquida de la celda corresponde a la línea de color verde de la [Figura 2.14](#). Es función de las variables distancia  $x$  al electrodo negativo y el tiempo. Se expresa en V.
- Tensión o voltaje de la celda: la celda suministra la energía necesaria para que las cargas eléctricas circulen por un circuito. La tensión o voltaje ( $V$ ) de la celda es la energía por unidad de carga que proporciona una batería. Una vez calculado en la simulación el perfil de potencial eléctrico  $\phi_s(x,t)$  en los electrodos sólidos, la tensión de la celda se puede calcular como la diferencia de potencial eléctrico entre los puntos situados en  $x=0$  y  $x=L$  el espesor  $L$  de la batería.

$$V_{\text{Cell}}(t) = \Phi|_{x=L} - \Phi|_{x=0}$$

- Densidades de corriente por el líquido  $i_L(x,t)$  y por el sólido  $i_s(x,t)$ : estas densidades se definen como una cantidad de corriente por unidad de área a través de un electrodo, que en este caso será el área geométrica del electrodo y no su área interfacial. La densidad de corriente por el sólido es transportada por electrones y corresponde a las líneas de color rojo de la [Figura 3.4](#). La densidad de corriente por el líquido es transportada por los iones de  $\text{Li}^+$  y corresponde a las flechas de color verde de la [Figura 3.4](#). Las densidades de corriente sólida y líquida son función de las variables distancia  $x$  al electrodo negativo y el tiempo, y sus unidades son  $\text{A}/\text{m}^2$  geométricos. Pero, como se indicó en la sección 2.2.3, la suma de ambas densidades da la densidad de corriente total (flechas azules en la [Figura 3.4](#)) que, para celdas de área constante, en descargas de corriente constante, será también constante.
- Densidad de corriente de transferencia de carga  $i_{tc}(x,t)$ : esta densidad de corriente se define como la corriente de la reacción de transferencia de carga dividida por el área

interfacial de las partículas de electrodo sobre las que ocurren las reacciones rédox. Se expresa como  $A/m^2$  interfaciales. En la [Figura 3.4](#) correspondería al tránsito entre las flechas rojas y verdes. Dado que las densidades  $i_L(x,t)$  y  $i_s(x,t)$  se refieren a áreas geométricas pero  $i_{tc}(x,t)$  se define mediante áreas interfaciales, la relación exacta entre las tres densidades de corriente no es tan trivial como sugiere la [Figura 3.4](#) y se mostrará en la [sección 3.3.1](#).

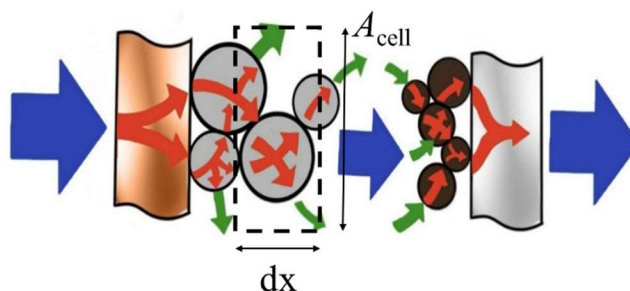


Figura 3.4.- Densidades de corriente neta (azul), en el sólido  $i_s(x,t)$  (rojo), en el líquido  $i_L(x,t)$  (verde) y de transferencia de carga  $i_{tc}(x,t)$  (sobre la superficie de las partículas). (Modificación de la [Figura 2.14](#)).

- Densidad de flujo de materia de litio  $j_{tc}(x,t)$ : es la cantidad de moles de ion litio que atraviesan, debido a la transferencia de carga de oxidación o reducción, el área interfacial por unidad de tiempo. Sus unidades son  $mol/m^2 s$ . La densidad de corriente de transferencia de carga y la densidad de flujo de materia están relacionadas la una con la otra mediante  $i_{tc}(x,t) = F j_{tc}(x,t)$ , donde  $F$  es la constante de Faraday, que proporciona la carga eléctrica (en valor absoluto) de un mol de electrones.

Los **parámetros** de la simulación son un tipo de variable que no depende de las variables espaciales  $x$  y  $r$ , ni del tiempo de la descarga, sino que están relacionados con las propiedades físicas de los materiales utilizados (conductividades eléctricas, por ejemplo) o con las dimensiones geométricas de los dominios (espesores, etc.). Estos parámetros suelen ser función de la temperatura  $T$  de la batería. En la simulación realizada en este trabajo presentamos solo un modelo electroquímico para una descarga isoterma de la batería, de modo que podemos obviar la dependencia de los parámetros con la temperatura. Las leyes de funcionamiento de la batería emplean variables independientes y parámetros para relacionarlos con las variables dependientes que se desea calcular. Por tanto, es necesario alimentar al programa COMSOL Multiphysics® con valores de los siguientes parámetros

para poder realizar todos los cálculos y poder obtener la simulación y las variables dependiente/salidas explicadas anteriormente. Todos ellos son parámetros que, variando lo más mínimo su valor, puede cambiar bastante el comportamiento de la simulación de la batería, como se analizará más adelante.

- $\epsilon$ , Porosidad del Electrodo o fracción en volumen del electrolito: la porosidad del electrodo se define como el volumen de los poros rellenos de electrolito que existen en el electrodo dividido por el volumen total del electrodo. Si variamos su valor el efecto en la descarga de la batería es que, a mayor valor de porosidad, la capacidad de la celda disminuye y su caída de tensión es más prominente. Esto se debe a que hay menos partículas para la transferencia de carga.
- $\epsilon_s$ , Fracción en volumen de sólido: es el volumen ocupado por las partículas sólidas dividido por el volumen de electrodo.
- **Brugg**, Exponente de Bruggeman: las ecuaciones de Bruggeman correlacionan los factores de tortuosidad de los medios porosos con su porosidad. Tienen diversas aplicaciones, pero recientemente recibieron considerable atención en la investigación de pilas de combustible y baterías. La capacidad de estimar la resistencia tortuosa del transporte de masa basada solo en la porosidad es atractiva, porque el acceso directo a los factores de tortuosidad es notoriamente difícil, aunque la correlación, sin embargo, tiene limitaciones, que no son muy apreciadas debido a la limitada accesibilidad del manuscrito original (Tjaden, Cooper, Brett, Kramer, & Shearing, 2016).
- $R$ , Radio de partículas de los electrodos, supuestas de forma esférica: si se varía el valor del radio de partícula se observa que, a mayor radio de partícula, la capacidad y el voltaje disminuyen. Su valor viene dado en m.
- $a_s$ , Área interfacial específica: es el área interfacial total de las partículas del electrodo (es decir la suma de todas las áreas de las partículas que conforman un electrodo) por una unidad de volumen del electrodo. Este es el área utilizada en la

transferencia de carga. Sus unidades son  $\text{m}^2/\text{m}^3$ . Se relaciona con la fracción en volumen de sólido y el radio de las partículas, mediante la expresión  $a_s = 3\epsilon_s/R$ .

- $A_{\text{cell}}$ , Área geométrica,  $L_{\text{cell}}$ , Longitud de las láminas de electrodo y  $L_i$ , Espesores de los dominios: el área geométrica se refiere al área de las láminas paralelas de los electrodos.  $L_{\text{cell}}$  es la longitud de las láminas de electrodos cuando se desenrolla el apilamiento en espiral de la [Figura 2.1](#). Los espesores  $L_i$  de los dominios aparecen en la [Figura 2.2](#) y en la [Figura 3.1](#) y se definen en el eje x. Sus unidades respectivamente son  $\text{m}^2$  y m.
- $\sigma_{\text{eff}}$ , Conductividad electrónica efectiva de las partículas sólidas del electrodo: si  $\sigma$  es la conductividad electrónica de un material no poroso, la correspondiente conductividad efectiva del material poroso en forma de partículas de fracción en volumen  $\epsilon_s$  es  $\sigma_{\text{eff}} = \sigma \epsilon_s$ . Recordemos que la conductividad electrónica de un sólido mide la facilidad del transporte de electrones en un campo eléctrico. Por tanto, si el material es poroso, su conductividad efectiva  $\sigma_{\text{eff}}$  es menor que la conductividad  $\sigma$  si fuera no poroso. Por regla general los materiales que componen los electrodos negativos tienen una conductividad electrónica  $\sigma$  de mayor valor que los electrodos positivos. Se expresa en S/m.
- $\kappa_{\text{eff}}$ , Conductividad iónica efectiva del electrolito en los poros: si  $\kappa$  es la conductividad iónica de una disolución “normal” de electrolito (o sea, una disolución que no está impregnando poros de un sólido), y  $\epsilon$  es la fracción en volumen de la disolución en los poros de un material de tortuosidad dada por el exponente **Brugg**, entonces  $\kappa_{\text{eff}} = \kappa \epsilon^{\text{Brugg}}$ . Las conductividades iónicas miden la facilidad del transporte de iones en un campo eléctrico. Así pues, si la disolución iónica ocupa los poros de un material sólido, su conductividad efectiva  $\kappa_{\text{eff}}$  se reduce respecto de la conductividad  $\kappa$  de una disolución “normal”. Se expresa en S/m.
- $t_+$ , Número de transporte catiónico: es la fracción de la corriente de una disolución que es portada por los cationes. En esta simulación se considera un parámetro constante de valor 0.363 para la fracción de corriente portada por el catión  $\text{Li}^+$ .

- $D_{\text{eff}}$ , Coeficiente de difusión efectivo del  $\text{Li}^+$  en el electrolito: si  $D$  es el coeficiente de difusión de Li en una disolución “normal” de electrolito (o sea, una disolución que no está impregnando poros de un sólido), y  $\epsilon$  es la fracción en volumen de la disolución en los poros de un material de tortuosidad dada por el exponente **Brugg**, entonces  $D_{\text{eff}} = D \epsilon^{\text{Brugg}}$ . Las difusividades líquidas expresan la facilidad de transporte por difusión en respuesta a un gradiente de concentración  $c_L(\mathbf{x}, t)$  en el líquido. Sus unidades son  $\text{m}^2/\text{s}$ .
- $D_s$ , Coeficiente de difusión de Li dentro de las partículas de material sólido donde intercalan. La difusividad sólida mide la facilidad de difusión de átomos de Li dentro de un gradiente de concentración radial  $c_s(\mathbf{x}, r, t)$ . Se expresa también en  $\text{m}^2/\text{s}$ .
- $c_{s, \text{máx}}$ , Concentración máxima de Li en el material de intercalación: el material del que está formado cada electrodo puede litiarse o deslitiarse. El estado de litiación máxima correspondiente a las estequiometrías  $\text{Li}_1\text{FePO}_4$  o  $\text{Li}_1\text{C}_6$  corresponde a la concentración máxima. La concentración de intercalación máxima en cada sólido expresada en  $\text{mol}/\text{m}^3$  es  $c_{s, \text{máx}}$ . Puede calcularse a partir de la siguiente relación con la densidad del material sólido y su masa molar.

$$c_{s, \text{máx}} = \frac{\text{densidad del sólido } \text{Li}_1\text{FePO}_4 \text{ o } \text{Li}_1\text{C}_6 \text{ (g/m}^3\text{)}}{\text{masa molar de } \text{FePO}_4 \text{ o } \text{C}_6 \text{ (g/mol)}}$$

Como indica la [Figura 3.5](#), la concentración máxima en cada electrodo nunca llega a alcanzarse cuando la celda formada por ambos se descarga o carga. Solo es posible alcanzar la litiación o concentración máxima si cada electrodo se ensaya en una celda con un contraelectrodo de litio metal.

- $c_{\text{electrolito}}$ , Concentración de  $\text{Li}^+$  en el electrolito en equilibrio o reposo de la celda: es el valor plano de la concentración de electrolito (tanto en los poros del ánodo, como en el separador y en los poros del cátodo) cuando no pasa corriente. Cuando pasa corriente los perfiles de concentración en el electrolito vienen dados por la variable  $c_L(\mathbf{x}, t)$  y se forman gradientes de concentración respecto a la  $c_{\text{electrolito}}$  en reposo. Se

expresa en mol/ m<sup>3</sup>. En este trabajo de simulación no se estudia la degradación del electrolito, de modo que  $c_{\text{electrolito}}$  es una constante correspondiente al valor de preparación en fábrica o determinada por análisis químico.

- $\alpha_{\text{ox}}$  y  $\alpha_{\text{rd}}$ , Coeficientes de transferencia de carga para sentido anódico y catódico: este valor se mantendrá constante en 0.5 para la reacción de oxidación y reducción en ambos electrodos. Como se verá en la sección de leyes de funcionamiento de la celda, la transferencia de carga está gobernada por la ecuación de Butler y Volmer adaptada para incluir los efectos de difusión. En ella intervienen estos parámetros, que regulan en cada electrodo la asimetría del intercambio de electrones. Es tradicional en simulación utilizar el valor simple de 0.5 para ellos, lo que indica simetría en la transferencia, es decir, la oxidación de Li o reducción de Li<sup>+</sup> en la superficie de las partículas está igual de favorecida.
- $k$ , Constante de velocidad de transferencia de carga electroquímica. Se expresa en m<sup>2.5</sup>/mol<sup>0.5</sup> s como corresponde al análisis dimensional en la ecuación de Butler y Volmer donde interviene.
- $U_N(x)$  y  $U_P(y)$ , Curvas de potencial de circuito abierto (OCV) o equilibrio de los electrodos negativo y positivo. En ellas  $x$  es el estado de litación en el negativo (Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>), mientras que  $y$  es el estado de litación en el positivo (Li<sub>y</sub>FePO<sub>4</sub>). No confundir el estado de litación  $x$  con la variable espacial  $x$  en la que se extienden los dominios de la celda. La resta de ambas proporciona la fem u OCV de la celda completa, como se explica en la [Figura 3.5](#).

Las leyes de funcionamiento de la batería, que se presentarán en la siguiente sección, describen el comportamiento dinámico de la batería cuando está en descarga o carga, pero no el comportamiento termodinámico o de equilibrio cuando la batería está en reposo. El programa COMSOL Multiphysics®, que resuelve las ecuaciones dinámicas, necesita ser alimentado previamente con las curvas  $U_N(x)$  y  $U_P(y)$ . Estas curvas son parámetros imprescindibles en el programa COMSOL Multiphysics® y pueden obtenerse de la biblioteca del programa o incluirlas externamente después de medirlas en semiceldas formadas por el material y un contraelectrodo de metal litio.



Como se verá en la sección de validación, las curvas de la biblioteca COMSOL Multiphysics® para el grafito y el LFP son la principal fuente de error que se ha encontrado en la simulación realizada en este trabajo.

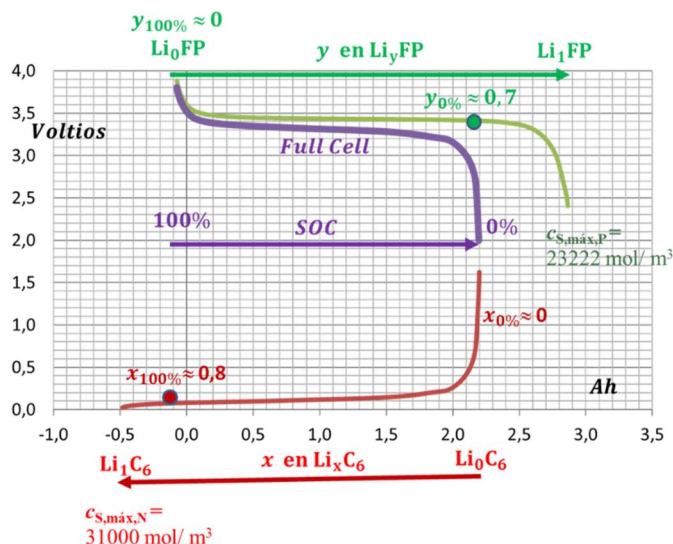


Figura 3.5.- Curvas termodinámicas u OCV de la celda completa Grafito|LFP de 2.3 Ah de capacidad (morado), del material positivo (verde) y del material negativo (rojo). Se ilustran los conceptos y relaciones entre SOC de la celda completa, estados de litiación  $x$  e  $y$ , concentraciones máximas de litiación, y estequiometrías de los materiales al inicio ( $x_{100\%}$ ,  $y_{100\%}$ ) y al final ( $x_{0\%}$ ,  $y_{0\%}$ ) de la descarga de la celda completa (figura elaborada por el director de este trabajo).

- $x_{100\%}$  e  $y_{100\%}$ , Estequiometría de los materiales al 100% del estado de carga de la celda completa, es decir, al inicio de la descarga. Como indica la [Figura 3.5](#), el OCV o fem de la celda completa Grafito|LFP (color morado) es la resta de las curvas OCV de los electrodos,  $U_P(y)$  (color verde) y  $U_N(y)$  (color rojo). Sin embargo, estas curvas que se restan se encuentran desplazadas entre ellas. El inicio de la descarga corresponde al 100% del SOC (estado de carga) de la celda completa, instante en el que el negativo de grafito no se encuentra completamente litiado sino en un estado de litiación aproximadamente  $Li_{0.8}C_6$  ( $x_{100\%} = 0.8$ ), mientras que el electrodo positivo  $Li_0FP$  se encuentra prácticamente vacío de litio ( $y_{100\%} = 0$ ). En el programa COMSOL Multiphysics® esta información se incorpora en unidades de  $mol/m^3$ . Por ejemplo, la concentración de Li correspondiente a  $Li_{0.8}C_6$  es 0.8 por la concentración máxima  $c_{S,max,N}$  del estado totalmente litiado. En el programa COMSOL

Multiphysics® el parámetro  $x_{100\%}$  se introduce como una concentración inicial en el sólido de grafito ( $\text{mol/m}^3$ ),  $c_{s0,n}$ , y el parámetro  $y_{100\%}$  se introduce como una concentración inicial en el sólido de fosfato de hierro ( $\text{mol/m}^3$ ),  $c_{s0,p}$ .

- $x_0\%$  e  $y_0\%$ , Estequiometría de los materiales al 0% del SOC de la celda completa, es decir, al finalizar la descarga. De acuerdo con la [Figura 3.5](#), al final de la descarga el grafito se ha vaciado de litio (estado  $\text{Li}_0\text{C}_6$ ) pero el fosfato de hierro solo se ha litiado aproximadamente al 70% (estado  $\text{Li}_{0.7}\text{FP}$ ).

La lista de valores concretos de estos parámetros que se ha utilizado para realizar la simulación se describirá en la [sección 4.4](#).

### 3.3.- LEYES DE FUNCIONAMIENTO DE LA BATERÍA

En este apartado se presentarán en forma de ecuaciones diferenciales las leyes que rigen la física y el funcionamiento de la batería con una explicación breve. Un resumen de las ecuaciones aparece en la [Tabla 3.1](#).

Tabla 3.1.- Resumen de las ecuaciones que rigen el sistema.

Ecuaciones del modelo electroquímico P2D	
Fase sólida: conservación de la carga	$\sigma_{eff} \frac{\partial^2 \Phi_S}{\partial x^2} = a_S \cdot i_{tc} \quad (1)$
Fase líquida: conservación de la carga	$-\frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa_{eff} \frac{\partial \Phi_L}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa_{eff}^{dif} \frac{\partial \ln c_L}{\partial x} \right) = a_S \cdot i_{tc} \quad (2)$
	$\kappa_{eff}^{dif} = \frac{2RT}{F} \kappa_{eff} (1 - t_+) \left( 1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d c_L} \right) \quad (2a)$
Fase sólida: conservación de $\text{Li}^+$	$\frac{\partial c_S}{\partial t} = D_S \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_S}{\partial r} \right) \quad (3)$
Fase líquida: conservación de $\text{Li}^+$	$\varepsilon_L \frac{\partial c_L}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{eff} \frac{\partial c_L}{\partial x} \right) + (1 - t_+) \cdot a_S \cdot j_{tc} \quad (4)$
Cinética electroquímica de transferencia de carga	$i_{tc} = i_0 \left[ \exp \left( \frac{\alpha_{ox} F}{RT} \eta \right) - \exp \left( - \frac{\alpha_{rd} F}{RT} \eta \right) \right] \quad (5)$
	$\eta = \Phi_S - \Phi_L - U \quad (5a)$
	$i_0 = F k c_L^{\alpha_{ox}} (c_{S,m\acute{a}x} - c_{S,sup})^{\alpha_{ox}} c_{S,sup}^{\alpha_{rd}} \quad (5b)$

#### 3.3.1.- Relación entre las densidades de corriente $i_s(x,t)$ , $i_L(x,t)$ e $i_{tc}(x,t)$

De acuerdo con la [Figura 3.4](#), la densidad de corriente total  $i$  que atraviesa un área geométrica uniforme  $A_{cell}$  de un electrodo es la suma de una densidad de corriente de electrones que

migran por el sólido,  $i_S(x,t)$ , y de la densidad de corriente de iones  $\text{Li}^+$  que migran o difunden por el electrolito líquido,  $i_L(x,t)$  tal como se expresa en la [ecuación \(6\)](#).

$$i = i_S(x, t) + i_L(x, t) \quad (\text{A/m}^2) \quad (6)$$

Como la densidad de corriente neta es uniforme en el espacio (aunque puede cambiar en el tiempo), al derivar en  $x$  la relación anterior se obtiene la [ecuación \(7\)](#).

$$\frac{\partial i}{\partial x} = 0 = \frac{\partial i_S}{\partial x} + \frac{\partial i_L}{\partial x}, \quad \frac{\partial i_L}{\partial x} = -\frac{\partial i_S}{\partial x} \quad (\text{A/m}^3) \quad (7)$$

Esta expresión relaciona ambas densidades de corriente: los  $\text{A/m}^3$  de iones  $\text{Li}^+$  que salen por los poros del elemento de volumen  $A_{\text{cell}} dx$  equivalen a los  $\text{A/m}^3$  de electrones que salen (en sentido contrario a las flechas rojas de la [Figura 3.4](#)) por el material sólido del elemento de volumen  $A_{\text{cell}} dx$ .

En la superficie  $a_S$  ( $\text{m}^2$  interfaciales/ $\text{m}^3$  de electrodo) de las partículas dentro del elemento de volumen  $A_{\text{cell}} dx$  está ocurriendo la reacción electroquímica de transferencia de carga, por ejemplo la oxidación  $\text{Li}(\text{superficie}) \rightarrow \text{Li}^+(\text{electrolito}) + e(\text{sólido})$ , con una densidad de corriente de transferencia de carga  $i_{tc}(x,t)$  ( $\text{A/m}^2$  interfacial). La corriente total de transferencia de carga dentro del elemento de volumen será entonces  $a_S i_{tc}$  ( $\text{A/m}^3$  de electrodo). En consecuencia, el balance de  $\text{A/m}^3$  de las tres densidades de corriente se puede observar en la [ecuación \(8\)](#).

$$\frac{\partial i_L}{\partial x} = a_S i_{tc} = -\frac{\partial i_S}{\partial x} \quad (8)$$

Esta ecuación describe en lenguaje matemático preciso las ideas presentadas en torno a la [Figura 3.4](#) y será utilizada para obtener el resto de las ecuaciones de balance de la [Tabla 3.1](#).

### 3.3.2.- Descripción de la corriente y voltaje en la parte sólida del electrodo poroso

La ley de Ohm describe la densidad de corriente de migración de electrones en los sólidos en respuesta a un campo eléctrico. Escrita para el sólido poroso, la ley de Ohm está expresada en la [ecuación \(9\)](#).

$$i_S = -\sigma_{eff} \cdot \frac{\partial \phi_S}{\partial x} \quad (9)$$

Al derivar la ley de Ohm respecto a  $x$  y emplear la ecuación de balance se obtiene la primera ([ecuación \(1\)](#)) de las ecuaciones de la [Tabla 3.1](#).

$$\sigma_{eff} \frac{\partial^2 \Phi_S}{\partial x^2} = a_S \cdot i_{tc} \quad (1)$$

### 3.3.3.- Descripción de la corriente y el voltaje en la parte líquida del electrodo poroso

La descripción de la densidad de corriente iónica en una disolución de electrolito es más complicada que la simple ley de Ohm. En general, los iones transportan la corriente por migración (respuesta al campo eléctrico en la disolución) y por difusión (respuesta a un gradiente de concentración). La expresión más completa de esta corriente iónica emplea la teoría del transporte en disoluciones concentradas (como lo son las disoluciones de los dispositivos electroquímicos de potencia) (Newman & Thomas-Alyea, 2014). Escrita para el electrolito concentrado dentro de los poros de los electrodos, la densidad de corriente iónica está expresada en la [ecuación \(10\)](#)

$$i_L = -\kappa_{eff} \frac{\partial \Phi_L}{\partial x} + \kappa_{eff}^{dif} \frac{\partial \ln c_L}{\partial x} \quad (10)$$

Donde aparece un nuevo parámetro, la conductividad difusional iónica efectiva, definida como la segunda ecuación ([ecuación \(2a\)](#)) de la [Tabla 3.1](#).

$$\kappa_{eff}^{dif} = \frac{2R}{F} \kappa_{eff} (1 - t_+) \left( 1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d c_L} \right) \quad (2a)$$

En ella  $f_{\pm}$  es el coeficiente de actividad del electrolito concentrado en la escala de concentración molar. Al derivar  $i_L(x,t)$  respecto a  $x$  y emplear la ecuación de balance se obtiene la segunda de las ecuaciones ([ecuación \(2\)](#)) de la [Tabla 3.1](#).

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa_{eff} \frac{\partial \Phi_L}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa_{eff}^{dif} \frac{\partial \ln c_L}{\partial x} \right) = a_S \cdot i_{tc} \quad (2)$$

### 3.3.4.- Descripción de las concentraciones de intercalación de litio en el interior de las partículas sólidas de los electrodos

Dentro de una partícula esférica de electrodo de radio  $R$ , situada en  $x$ , la concentración  $c_s(r,t,x)$  puede cambiar en el tiempo y en la distancia radial debido a la difusión de átomos de litio hacia o desde la superficie  $r=R$  donde tiene lugar la transferencia de carga. Por ejemplo, en la [Figura 3.3](#) se muestra un perfil de concentración  $c_s(r)$  (para un instante  $t$  y posición  $x$ ) que corresponde a deslitiación. Los átomos de Li difunden hacia la superficie,

donde está ocurriendo la reacción de transferencia de carga de oxidación con densidad de flujo  $j_{tc}$ . Matemáticamente la primera ley de Fick ([ecuación \(11\)](#)) en sentido radial describe el flujo radial de difusión.

$$-D_S \frac{\partial c_S}{\partial r} = j_{dif}(r, x, t) \quad (11)$$

Observando la [Figura 3.3](#) se puede ver que en  $r = R$  se produce el acoplamiento con la densidad de flujo de la transferencia de carga

$$-D_S \frac{\partial c_S}{\partial r} \Big|_{r=R} = j_{tc}(x, t) \quad (11 a)$$

Y hay que tener en cuenta que en  $r = 0$  no hay flujo de materia, por lo tanto:

$$-D_S \frac{\partial c_S}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (11 b)$$

Este acoplamiento actúa como condición frontera, la cual se explicará en el [apartado 3.4](#) de este trabajo. Para hallar las concentraciones  $c_S(r, t, x)$  se precisa el balance de materia al litio en el interior de la partícula:

$$\left( \begin{array}{l} \text{acumulado en un diferencial} \\ \text{de volumen dentro de la esfera} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{l} \text{Entrada} - \text{Salida dentro} \\ \text{del diferencial de volumen} \end{array} \right)$$

Que expresado matemáticamente conduce a la segunda ley de Fick ([ecuación \(11\)](#)) en sentido radial, tercera ecuación ([ecuación \(3\)](#)) de la [Tabla 3.1](#).

$$\frac{\partial c_S}{\partial t} = D_S \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_S}{\partial r} \right) \quad (3)$$

### 3.3.5.- Descripción de la concentración del electrolito en los poros

Como indica la [Figura 3.4](#) dentro de un diferencial de volumen  $A_{cell} dx$  de electrodo poroso, la sal  $\text{Li}^+ \text{PF}_6^-$  cambiará de concentración en el tiempo  $t$  y en la distancia  $x$  debido a dos razones:

- Entran y salen iones del diferencial de volumen al variar la densidad de corriente iónica con la distancia  $i_L(x, t)$
- Se producen o consumen iones de litio en las reacciones electroquímicas de transferencia de carga sobre el área interfacial de las partículas dentro del elemento de volumen

Es posible entonces formular el siguiente balance material de iones de litio dentro del elemento de volumen  $A_{cell}dx$ :

$$\left( \begin{array}{l} \text{acumulación de moles} \\ \text{en la unidad de tiempo} \\ \text{y unidad de volumen} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{l} \text{moles que} \\ \text{entran - salen} \\ \text{de la unidad de volumen} \\ \text{en la unidad de tiempo} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{l} \text{moles que se generan} \\ \text{por tc} \\ \text{en la unidad de volumen} \\ \text{en la unidad de tiempo} \end{array} \right)$$

Lo que escrito matemáticamente es el balance descrito en la [ecuación \(12\)](#)

$$\varepsilon \frac{\partial c_L(x,t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} N + a_S \cdot j_{tc} \quad (12)$$

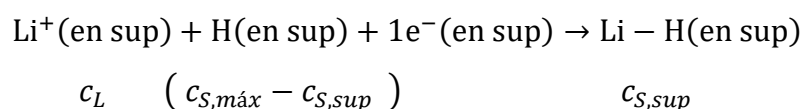
Donde  $N = dn/A_{cell} dt$  es la densidad de flujo iónico. Cuando se emplea la teoría de disoluciones concentradas de Newman (Newman, 1983) para describir la densidad de flujo iónico y el balance se expresa para el electrolito como un todo, se obtiene la [ecuación \(4\)](#), que es la cuarta ecuación de la [Tabla 3.1](#)

$$\varepsilon \frac{\partial c_L(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{eff} \frac{\partial c_L}{\partial x} \right) + (1 - t_+) \cdot a_S \cdot j_{tc} \quad (4)$$

### 3.3.6.- Descripción de las reacciones y de la densidad de corriente de transferencia de carga $i_{tc}(x,t)$

Las ecuaciones diferenciales de la [Tabla 3.1](#) solo pueden solucionarse para hallar  $\phi_s(x,t)$ ,  $\phi_L(x,t)$ ,  $c_s(r,x,t)$  y  $c_L(x,t)$  si se conoce la densidad de corriente  $i_{tc}(x,t)$  de las reacciones de transferencia de carga en la superficie de las partículas de electrodo, que conecta las corrientes iónica en el electrolito y electrónica en el sólido.

La descripción de esta densidad de corriente se realiza mediante la ecuación de Butler y Volmer de la cinética electroquímica. El proceso global de intercalación de un átomo de Li dentro del sólido se muestra en la [Figura 3.6](#). Intervienen dos difusiones, sólida y líquida, y una transferencia de carga. La tc ocurre en una estrecha (unos pocos ángstroms) zona interfacial denotada como sup. La ecuación de BV se aplicará solo al proceso de tc, que se debe formular de la siguiente manera.



Donde H representa un hueco sin litio en el lado sólido de la interfase sup,  $\text{Li}^+$  es el ion litio que ha llegado por difusión a la zona sup y Li-H es el litio intercalado en superficie y dispuesto para difundir hacia el interior del sólido. Las concentraciones de las tres especies que intervienen en la reacción superficial de tc se han indicado en la parte inferior.

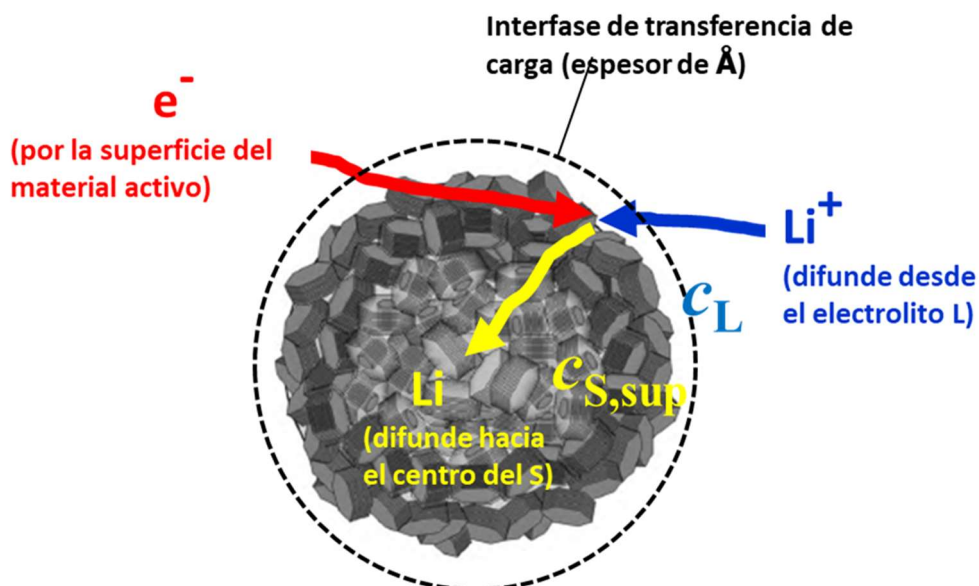


Figura 3.6.- Proceso de transferencia de carga para la litiación en una partícula de grafito. El proceso total implica i) el acercamiento por difusión de  $\text{Li}^+$  desde el electrolito y de los electrones por la matriz sólida, ii) la propia reacción de transferencia de carga en la interfase y iii) la difusión de los átomos de litio hacia el interior de la partícula sólida. La ecuación de BV se aplica solamente en la etapa ii), utilizando las concentraciones de la interfase (Modificación Bernardi & Go, 2011).

Con las notaciones anteriores la ecuación de BV para la densidad de corriente de transferencia de carga en la superficie de una partícula de electrodo se escribe mediante la [ecuación \(5\)](#) como:

$$i_{tc} = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_{ox}F}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{rd}F}{RT}\eta\right) \right] \quad (5)$$

Donde el sobrepotencial del electrodo se calcula mediante la [ecuación \(5a\)](#) como la diferencia entre las diferencias de potencial eléctrico en la interfase al paso de la corriente

( $\Phi_S - \Phi_L$ ) y la diferencia de potencial eléctrico en equilibrio termodinámico ( $U$ , que es el OCV del electrodo presentado en la sección de parámetros).

$$\eta = \Phi_S - \Phi_L - U \quad (5a)$$

Y donde la densidad de corriente de intercambio de la reacción de transferencia de carga ( $i_0$ ) se define en la [ecuación \(5b\)](#) como función de las concentraciones de superficie de la reacción

$$i_0 = Fk c_L^{\alpha_{ox}} (c_{S,máx} - c_{S,sup})^{\alpha_{ox}} c_{S,sup}^{\alpha_{rd}} \quad (5b)$$

En esta [ecuación \(5b\)](#) los coeficientes de transferencia  $\alpha_{ox}$  y  $\alpha_{rd}$  y la concentración máxima de litio en las partículas sólidas  $c_{S,máx}$  ya se presentaron en la sección de [parámetros](#). La concentración de litio en el electrolito en posición  $x$ ,  $c_L(x,t)$  (determinada en los cálculos), se considera el valor de la concentración en la superficie de contacto con la partícula sólida en posición  $x$ . El valor de la concentración de litio en el lado sólido de la interfase,  $c_{S,sup}$ , se toma como  $c_S(r=R)$ , que se conoce en el cálculo cuando se determina la variable  $c_S(x,r,t)$  mediante la ecuación de difusión en el sólido.

Para finalizar con el apartado de las leyes de primeros principios se ha de destacar que todas se han escrito sin subíndices para los electrodos para no recargar la notación. Debe ser evidente que existe una versión de cada ecuación aplicada al electrodo negativo (n) y al positivo (p).

### 3.4.- CONDICIONES FRONTERA

La solución de una ecuación diferencial depende de las condiciones iniciales y de las condiciones de contorno, estas últimas se refieren a los valores que toman las variables dependientes en las fronteras de los dominios. Por comodidad de lectura se muestra de nuevo la [Figura 3.1](#) de los dominios en la [Figura 3.7](#). Las fronteras se numeran de 1 a 6.

Una breve explicación del significado físico de estas condiciones frontera se presenta a continuación.



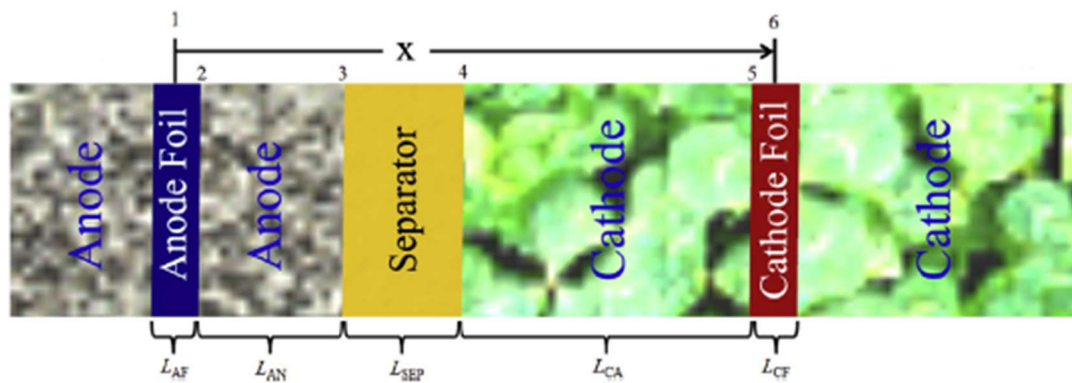


Figura 3.7.- Esquema de la celda con todas las fronteras y sus distancias respecto al origen,  $x=0$ , situado a la mitad del colector del ánodo. Af=colector del ánodo, An=ánodo o electrodo n, Sep=separador, Ca=cátodo o electrodo p, Cf=colector del cátodo (J. Li et al., 2014).

- I. Frontera 1: en el colector de Cu del ánodo se establece arbitrariamente el potencial eléctrico de 0 V, ya que para el potencial es necesario definir un punto como cero u origen.

$$\Phi_{Af}|_{x=0} = 0 \text{ V}$$

Así mismo, la densidad de corriente por el colector del ánodo es solo de electrones y corresponde a la densidad de corriente total,  $i_{app} = I/A_{cell}$

$$-\sigma_{Af} \frac{\partial \Phi_{Af}}{\partial x} \Big|_{x=0} = i_{app}$$

- II. Frontera 6: en el colector de Al del cátodo, situado en el extremo final a la derecha  $L = L_{Af}/2 + L_{An} + L_{Sep} + L_{Ca} + L_{Cf}/2$ , la densidad de corriente es también la total

$$-\sigma_{Cf} \frac{\partial \Phi_{Cf}}{\partial x} \Big|_{x=L} = i_{app}$$

Así mismo, el potencial en ese punto coincide con la tensión de la celda tal como se expresa en la [ecuación \(13\)](#)

$$V_{Cell}(t) = \Phi|_{x=L} - \Phi|_{x=0} = \Phi|_{x=L} \quad (13)$$

- III. Frontera 3: en la frontera entre el electrodo negativo y el separador, situada en  $x = L_{Af}/2 + L_{An}$ , la corriente se transporta únicamente por iones  $Li^+$  del líquido y de modo que en ella no hay corriente de electrones por el material sólido

$$-\sigma_{eff,n} \frac{\partial \Phi_{S,n}}{\partial x} \Big|_{x=L_{Af}/2+L_{An}} = 0$$

- IV. Frontera 4: en la frontera entre el separador y el electrodo positivo, situada en  $x = L_{Af}/2 + L_{An} + L_{Sep}$ , ocurre lo mismo, no hay corriente de electrones por el sólido

$$-\sigma_{eff,p} \frac{\partial \Phi_{S,p}}{\partial x} \Big|_{x=L_{Af}/2+L_{An}+L_{Sep}} = 0$$

- V. En las fronteras 3 y 4 con el separador las funciones o variables dependientes  $\phi_L(x, t)$ ,  $c_L(x, t)$  y sus derivadas con  $x$  son continuas. Un ejemplo para el potencial eléctrico  $\phi_L(x, t)$  en el electrolito puede verse en la continuidad de la línea verde que lo representa en el esquema de la [Figura 2.14](#).

- VI. Frontera 2: en la frontera entre el electrodo negativo y el colector de Cu, situada en  $x = L_{Af}/2$ , ocurre lo contrario que en las fronteras 3 y 4. Toda la corriente es transportada únicamente por electrones en el sólido del ánodo y la corriente iónica por el electrolito líquido debe ser 0

$$-\kappa_{eff,n} \frac{\partial \Phi_{L,n}}{\partial x} \Big|_{x=L_{Af}/2} = 0$$

Por la misma razón, el flujo difusional de  $\text{Li}^+$  por el electrolito líquido debe ser 0 en esta frontera colector/ánodo

$$\frac{\partial c_{L,n}}{\partial x} \Big|_{x=L_{Af}/2} = 0$$

- VII. Frontera 5: en la frontera entre el electrodo positivo y su colector de Al, situada en  $x = L_{Af}/2 + L_{An} + L_{Sep} + L_{Ca}$ , la corriente iónica por el electrolito líquido debe ser también 0

$$-\kappa_{eff,p} \frac{\partial \Phi_{L,p}}{\partial x} \Big|_{x=L_{Af}/2+L_{An}+L_{Sep}+L_{Ca}} = 0$$

Igualmente, dado que no pueden difundir iones  $\text{Li}^+$  por el líquido en la frontera del cátodo con el colector, debe ser allí nulo el gradiente de concentración de  $\text{Li}^+$

$$\left. \frac{\partial c_{L,p}}{\partial x} \right|_{x=L_{Af}/2+L_{An}+L_{Sep}+L_{Ca}} = 0$$

VIII. En el centro de las partículas esféricas del ánodo y del cátodo no existe flujo de difusión de átomos de litio

$$-D_{S,n} \left. \frac{\partial c_{S,n}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad -D_{S,p} \left. \frac{\partial c_{S,p}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

IX. En la superficie de las partículas esféricas del electrodo positivo o negativo, donde se lleva a cabo la reacción de transferencia de carga, el flujo difusional sólido de átomos de litio debe coincidir con el flujo de transferencia de carga respectivo

$$j_{dif,n}(r = R_n, x, t) = -D_{S,n} \left. \frac{\partial c_{S,n}}{\partial r} \right|_{r=R_n} = j_{tc,n}(x, t) = \frac{i_{tc,n}}{F}$$

$$j_{dif,p}(r = R_p, x, t) = -D_{S,p} \left. \frac{\partial c_{S,p}}{\partial r} \right|_{r=R_n} = j_{tc,p}(x, t) = \frac{i_{tc,p}}{F}$$

Como resumen, en esta [sección 3.4](#) se han presentado las leyes de gobierno de primeros principios electroquímicos de las celdas electroquímicas Li-ion elaboradas por el equipo del profesor Newman (M. Doyle, T.F. Fuller, 2010; Thomas, Newman, & Robert M. Darling, 2002). Estas leyes emplean 4 ecuaciones diferenciales para formular distintas leyes de conservación de la carga y la materia, y usan como [quinta ecuación](#) la expresión algebraica de Butler y Volmer, fundamental en electroquímica para describir las reacciones rédox de oxidación y reducción sobre los electrodos. Emplean como variables básicas dos coordenadas espaciales (x y r) y una temporal. Permiten hallar potenciales eléctricos y concentraciones en el interior de las celdas. Requieren de condiciones iniciales y de contorno que conectan la física de los diferentes dominios del cálculo. Estas condiciones de contorno tienen un significado físico muy claro si se comprende bien el funcionamiento del conjunto. La solución del sistema de ecuaciones es muy laboriosa, pero, afortunadamente, el software COMSOL Multiphysics® permite una resolución automática de ellas. En el Anexo se muestran los detalles necesarios para efectuar los cálculos de la simulación. En la siguiente sección presentamos los resultados más relevantes y la validación del cálculo.

## 4. Validación, resultados y discusión del modelo

Para la validación del modelo realizado mediante una simulación con el programa COMSOL Multiphysics®, se compararán varias curvas de descarga  $V_{\text{cell}}$  calculadas con sus correspondientes descargas experimentales a la misma corriente. Las medidas experimentales y las simulaciones COMSOL Multiphysics® se han realizado para la celda comercial Grafito|LFP de 2.3 Ah, modelo ANR26650M1.

### 4.1.- CURVAS DE DESCARGA EXPERIMENTAL DE LA BATERÍA

Como se ha expuesto anteriormente en la [Figura 2.2](#) de este trabajo, el esquema de la batería ANR26650M1 está compuesto por las láminas de electrodos y separador, con unas dimensiones de 57 mm de alto y 160 cm de largo consiguiendo un área geométrica de 1.8 m<sup>2</sup>. Estas medidas, necesarias para introducir como parámetros al programa de simulación, se obtuvieron en un proceso de apertura realizado por varios miembros del grupo de investigación del laboratorio de baterías de la Universidad de Oviedo. En la [Figura 4.1](#) puede observarse una fotografía del momento de desenrollamiento de su estructura espiral.



Figura 4.1.- Apertura de la batería ANR26650M1 por varios miembros del grupo de investigación del laboratorio de baterías de la Universidad de Oviedo.

Otra celda ANR26650M1 idéntica a la desensamblada se utilizó en el equipo de investigación para medir las curvas de tensión en descarga a las corrientes de descarga constante de C/25, 1C y 4C. La capacidad nominal de esta celda es  $C_{\text{nominal}} = 2.3 \text{ Ah}$ . La

notación C/n de las corrientes de descarga se conoce como “Índice o tasa C” y en ella n es el número de horas que tarda en descargarse la capacidad nominal C. Por lo tanto, las tres corrientes (expresadas en amperios) que se usaron para realizar las descargas fueron

$$I_{C/25} = 2.3 \text{ Ah} / 25 \text{ h} = 0.092 \text{ A}, \quad I_{1C} = 2.3 \text{ Ah} / 1 \text{ h} = 2.3 \text{ A}, \quad I_{4C} = 2.3 \text{ Ah} / (1/4) \text{ h} = 9.2 \text{ A},$$

Las descargas experimentales se efectuaron entre los límites de tensión superior de 3.6 V (estado totalmente cargado, SOC = 100%) e inferior de 2.0 V (estado totalmente descargado, SOC = 0%). Estas tres curvas de descarga experimentales, expresadas frente a la capacidad descargada, se muestran en línea discontinua en la [Figura 4.2](#)

#### 4.2.- VALIDACIÓN DEL MODELO COMSOL MULTIPHYSICS®

Una vez obtenidos todos los datos experimentales y del modelo COMSOL Multiphysics®, se procederá a su representación gráfica para la validación del modelo y comprobar el grado de fidelidad de la simulación. En la [Figura 4.2](#) se presentan las descargas experimentales (líneas discontinuas) y simuladas en este trabajo (líneas continuas), para las tres corrientes de descarga C/25, 1C y 4C de la celda ANR26650M1.

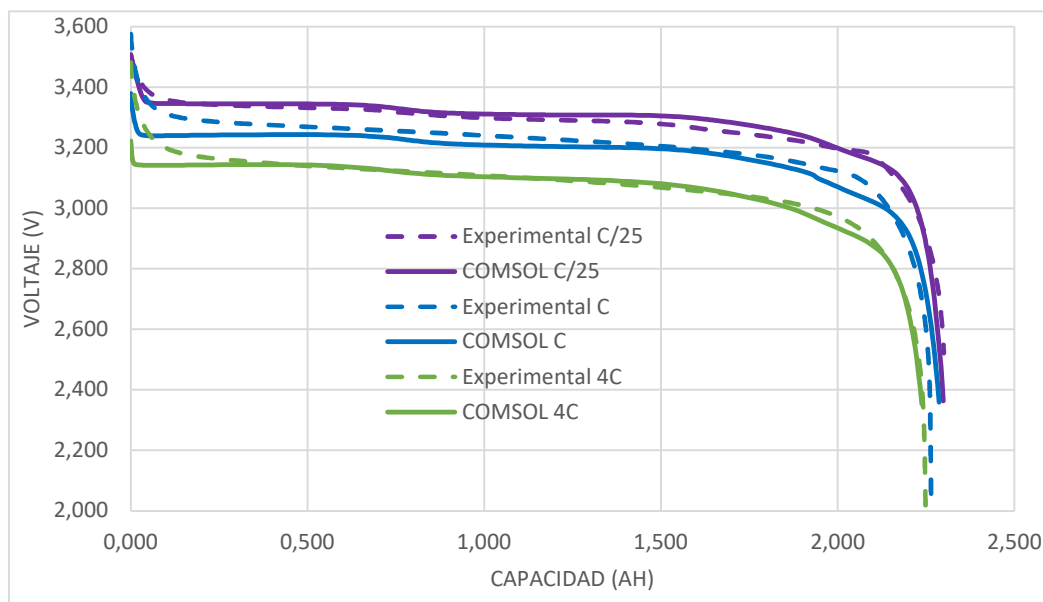


Figura 4.2.- Curvas de descarga experimentales (líneas discontinuas) y simuladas en este trabajo (líneas continuas), para tres corrientes de descarga de la celda ANR26650M1.

Como se puede observar, el modelo COMSOL Multiphysics® se ajusta aceptablemente a los resultados obtenidos mediante la medida experimental. Las principales fuentes de error que se han identificado son las siguientes.

- Las curvas de descarga  $C/25$  experimental y calculada ya presentan discrepancias. La descarga  $C/25$  se considera pseudotermodinámica y el programa COMSOL Multiphysics® la calcula básicamente como la diferencia  $U_P - U_N$  entre los OCV de los electrodos componentes, con una muy pequeña corrección de sobrepotencial que es insignificante para explicar las discrepancias. El factor de error principal se debe a que hay que alimentar el software con las correctas curvas OCV de los materiales concretos que se emplean en la celda real. El programa COMSOL Multiphysics® da la posibilidad de introducir a su Biblioteca de Materiales nuevos materiales o correcciones de los materiales existentes, pero al nivel en que está realizada la investigación de este TFG es más sencillo utilizar los materiales que nos proporciona el programa. Dentro del Programa COMSOL Multiphysics® existen más de 6 tipos de Grafito o Carbón Duro, cada uno con sus variaciones de parámetros y sus distintas curvas  $U_N$ , y no tienen por qué ser idénticos al utilizado en la batería real. Por lo tanto, al no ser el mismo material que en el experimento real, sino solo parecido, se pueden producir pérdidas de exactitud del cálculo respecto a la medida experimental.
- Los cálculos 1C y, especialmente, 4C son muy aceptables. De hecho, parte de las discrepancias con sus respectivos experimentales se deben a la herencia del error en  $C/25$ . En la mayor parte de la descarga el sobrepotencial (diferencia con las curvas  $C/25$ ) está bien calculado en 1C y muy bien calculado en 4C. La parte final de las descargas también coinciden plenamente, lo que significa que el programa predice sin apenas error la capacidad Ah de la celda. Sin embargo, en los puntos iniciales de las descargas, se puede observar que el modelo COMSOL Multiphysics® y la descarga experimental difieren bastante más a medida que se aumenta la velocidad de descarga de la batería. Esto es debido a que, como se explicó en el [apartado 2](#), existe una doble capa eléctrica que interviene en la curva experimental, mientras que en el modelo COMSOL Multiphysics® no se ha modelado esta doble capa.

El funcionamiento de la doble capa eléctrica es similar al de un condensador en paralelo con una resistencia en un circuito. En los momentos iniciales está descargado, pero cuando la carga empieza a fluir produciendo corriente en el circuito, el condensador se empieza a cargar. Una vez que el condensador adquiere la carga máxima, la corriente cesa en el condensador y el funcionamiento del modelo experimental y COMSOL Multiphysics® vuelve a ser el mismo. En un futuro trabajo se puede modelar la doble capa eléctrica para resolver y mejorar la representación de esos puntos.

- En las celdas Li-ion se forma siempre una capa de pasivación sobre el electrodo de grafito, conocida como interfase sólido-electrolito (SEI) (Agubra & Fergus, 2014; Choi, Jung, Kim, Kim, & Suh, 2018), que es fundamental para la duración de largo plazo o estado de salud de la celda. El efecto de la presencia de SEI no se ha modelado con COMSOL Multiphysics® en este trabajo.
- Interacción manual de los parámetros de la simulación: durante el desempeño de este trabajo toda la variación de parámetros se ha hecho de manera manual, y no con un programa automático que ajuste los decimales de los parámetros. Por lo tanto, para no alargar el proceso de simulación se limitó el cambio de decimales de los valores de los parámetros.

#### **4.3.- EXTENSIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS EN EL COMSOL MULTIPHYSICS®**

Ya obtenida la validación del modelo COMSOL Multiphysics® mediante la comparación de los resultados de la medida experimental, el programa COMSOL Multiphysics® proporciona más resultados y representaciones que por extensión quedan validados también. Los diversos resultados serán expuestos a continuación.

##### **4.3.1.- Concentración de litio en la superficie y centro de las partículas sólidas frente a la distancia $x$ y el tiempo $t$ de descarga**

La concentración en la fase sólida en la superficie y en el centro de las partículas varía con  $x$  y  $t$  y afecta a la densidad de corriente. Las figuras de este epígrafe representan la

distribución en el espacio  $x$  y la variación en el tiempo  $t$  de la concentración de  $\text{Li}^+$  en las partículas en fase sólida.

Debido a un problema de memoria en el software, solo se pueden simular los primeros 2000 segundos de la tasa de descarga, por lo que en las representaciones de C/25 y 1C no se ha completado todo el proceso (porque el lapso de operación es de 25 horas para modelos C/25 y 1 hora en el caso de 1C) mientras que en el 4C (15 minutos = 900 s) puede observarse que el régimen de descarga se ha terminado.

Lo primero que se puede observar en las [Figuras 4.3, 4.4](#) (corriente C/25), [4.5](#) (corriente 1C) y [4.7](#) (corriente 4C) es que a medida que se realiza la descarga de la celda, la concentración de litio varía de tal manera que disminuye en el ánodo y aumenta en el cátodo tanto en la superficie (líneas continuas) de las partículas como en su centro (líneas discontinuas).

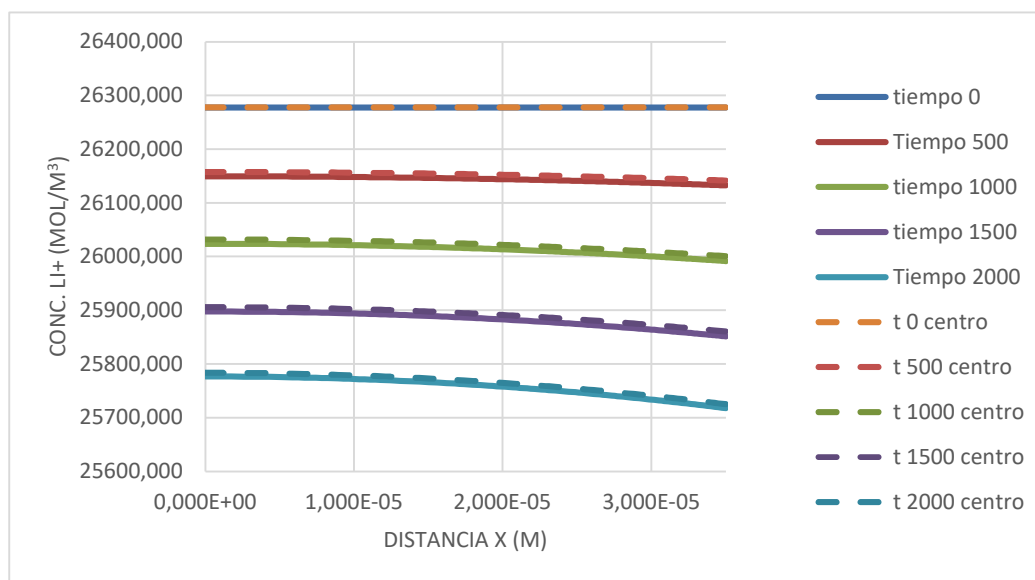


Figura 4.3.- Curvas de variación de concentración de  $\text{Li}^+$  en el centro de las partículas (líneas discontinuas) y en la superficie de las partículas (líneas continuas) del electrodo negativo, para diversos tiempos de descarga (en segundos) de la celda ANR26650M1 a C/25.

En el modelo C/25, al completarse solo los primeros puntos del período de descarga las variaciones de concentración no son apreciables si se representan ambos electrodos en la misma gráfica, esta es la única situación en la que se mostrarán dichos electrodos independientemente.



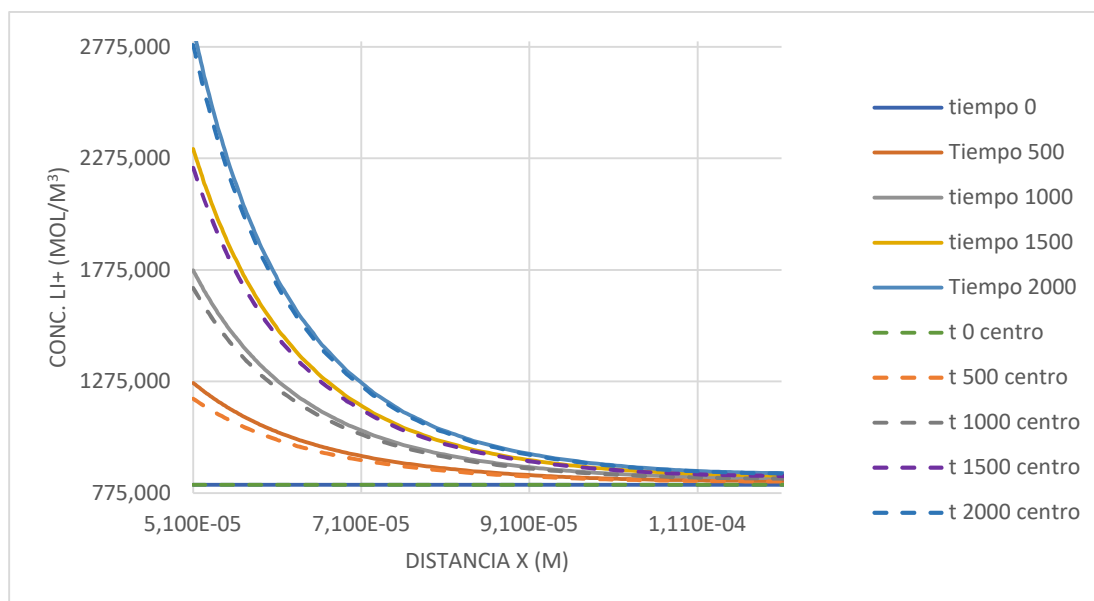


Figura 4.4.- Curvas de variación de concentración de  $\text{Li}^+$  en el centro de las partículas (líneas discontinuas) y en la superficie de las partículas (líneas continuas) del electrodo positivo, para diversos tiempos de descarga (en segundos) de la celda ANR26650M1 a C/25.

El segundo fenómeno que se puede advertir a todas las corrientes en las [Figuras 4.3, 4.4](#) (corriente C/25), [4.5](#) (corriente 1C) y [4.7](#) (corriente 4C) es la discrepancia de concentración entre el centro de la partícula (variable  $r=0$ ) y su superficie (variable  $r=R$ ). Durante la descarga, las partículas de ánodo liberarán iones de litio, y siempre se desprenden inicialmente de la superficie y a medida que se agota se van desprendiendo del centro de las mismas. Si se observan las gráficas, se encuentra que esto es correcto porque la concentración del centro de las partículas es superior a la de la superficie en cualquier punto del electrodo negativo y en cualquier instante de la descarga.

Mientras tanto, en el cátodo se va adquiriendo el litio soltado del ánodo. Los iones continuamente alcanzan primero la superficie antes que el interior, lo que conlleva que la concentración en  $r=R$  es siempre mayor a la que existe en el centro  $r=0$  de las partículas. Si se observan las figuras se aprecia que esto se cumple siendo la concentración en la superficie de las partículas superior a la del centro en todos los puntos del electrodo positivo.

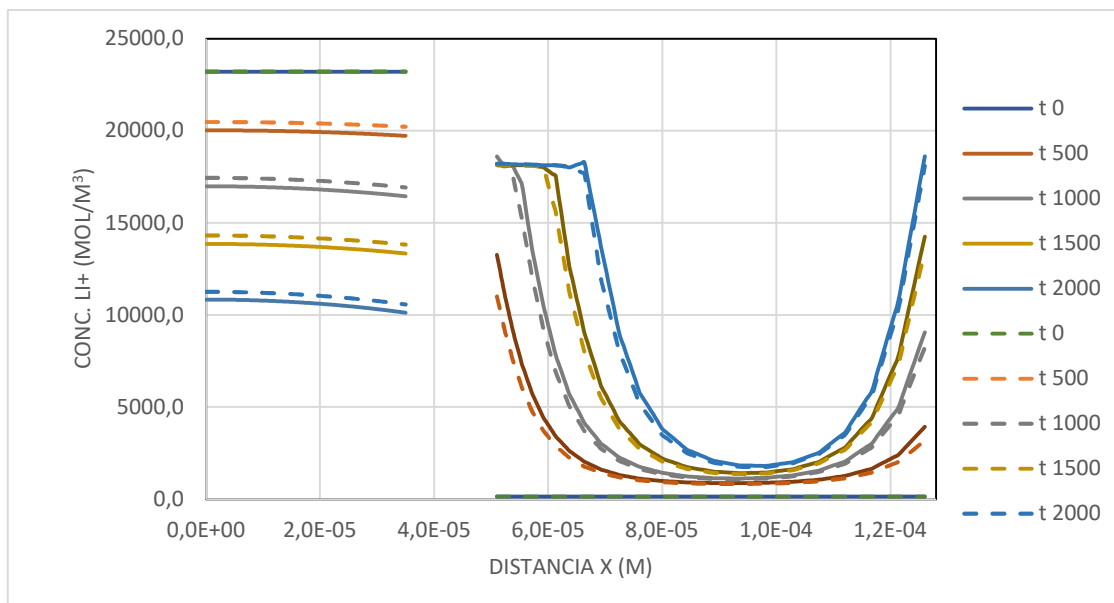


Figura 4.5.- Curvas de variación de concentración de  $\text{Li}^+$  en el centro de las partículas (líneas discontinuas) y en la superficie de las partículas (líneas continuas), para diversos tiempos (en segundos) de descarga de la celda ANR26650M1 a corriente 1C.

Se puede observar también una tercera idea referida a la distribución de la concentración con respecto a la variable  $x$ . Dependiendo de la relación de los valores entre los parámetros  $\sigma$  (conductividad de electrones en la fase sólida) y  $\kappa$  (conductividad eléctrica del electrolito), el comportamiento del frente de descarga es opuesto. Si  $\sigma$  es mayor que  $\kappa$  el transporte de los electrones por el sólido es más fácil que el de los iones por el electrolito, por lo tanto el sistema decide que es mejor que la distancia a recorrer por los iones sea mínima y el frente de descarga comienza por el separador. Esto significa que se empieza a deslitiar en el negativo y a litiarse en el positivo cerca del separador, como se ve en la [Figura 4.5](#). Este es el comportamiento real de la descarga de la celda de nuestro trabajo.

Por el contrario en otras celdas se ha descrito el comportamiento opuesto. Para ver la diferencia hemos realizado una simulación donde  $\sigma$  es menor que  $\kappa$ . En este caso el transporte de los electrones por el sólido sería más difícil que el de los iones por el electrolito y por lo tanto el sistema decidiría que es mejor que la distancia a recorrer por los electrones sea mínima y se empezaría a deslitiar en el negativo y a litiar en el positivo cerca del colector, como se ve en la [Figura 4.6](#). (J. Li et al., 2014).

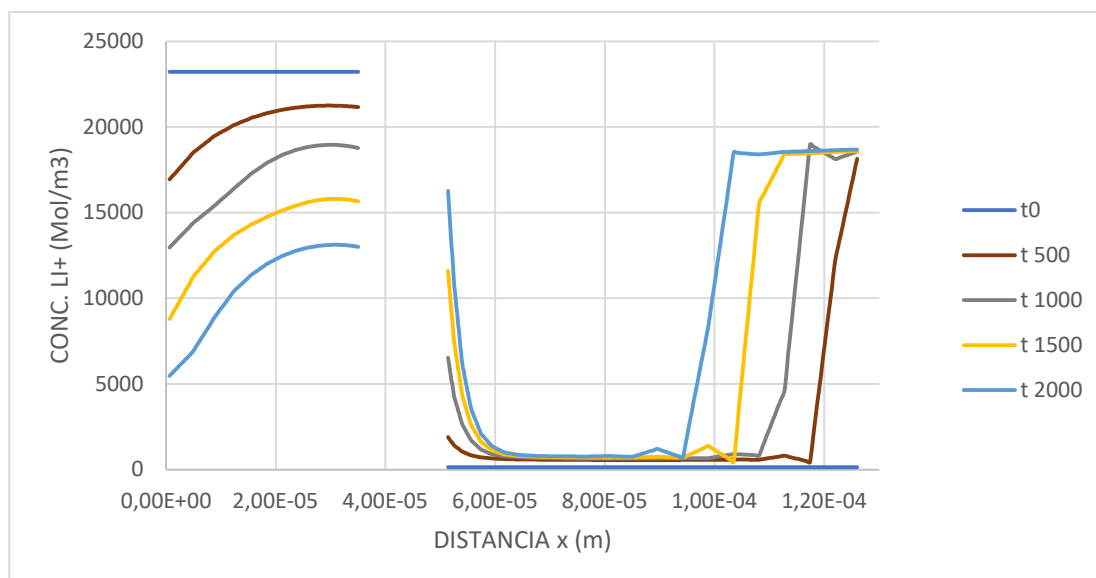


Figura 4.6.-Curvas de variación de concentración de  $\text{Li}^+$  en el centro de las partículas (líneas discontinuas) y en la superficie de las partículas (líneas continuas), para diversos tiempos (en segundos) siendo  $\kappa$  con valores superiores a  $\sigma$  de la celda ANR26650M1 a corriente 1C.

Por último se puede extraer de la [Figura 4.5](#) una cuarta idea respecto a la finalización del proceso de descarga. Aunque previamente se comentó que no ha sido viable acabar la simulación por problemas de memoria del software, sí se observan los primeros indicios de lo que ocurriría. Si se contempla el electrodo positivo en los tiempos finales (2000 s) se divisa que los puntos más cercanos al separador forman una recta horizontal, esto tiene la explicación en que todas las partículas en esa franja de longitud han sido completamente litiadas, llegándose a imaginar que se formaría una línea plana en todo el dominio del cátodo al concluir el proceso real a 3600 segundos.

En cuanto a la representación del modelo de descarga a corriente 4C, se pueden advertir todos los resultados explicados previamente, pero con una particularidad, y este es un dato muy significativo, se ha conseguido simular el proceso íntegro, ya que finaliza a los 900 segundos. Se observa en la [Figura 4.7](#) que no se ha alcanzado la litiación completa del electrodo positivo del sistema (la línea no es plana en toda la franja de extensión del cátodo), sin embargo en el electrodo negativo de la celda se puede apreciar que la concentración de iones litio es escasa tanto en la superficie como en el centro de las partículas, siendo insuficientes para completar el proceso.

Esto se puede aclarar debido a que la batería no tiene bastante material para la litiación completa del electrodo positivo a causa de una mala optimización de los componentes de la pila, y es interesante, puesto que varios estudios realizados por diversos equipos alrededor del mundo han observado este fenómeno, y asimismo ha ocurrido en el trabajo (Cai & White, 2011; Zhao, Liu, & Gu, 2015).

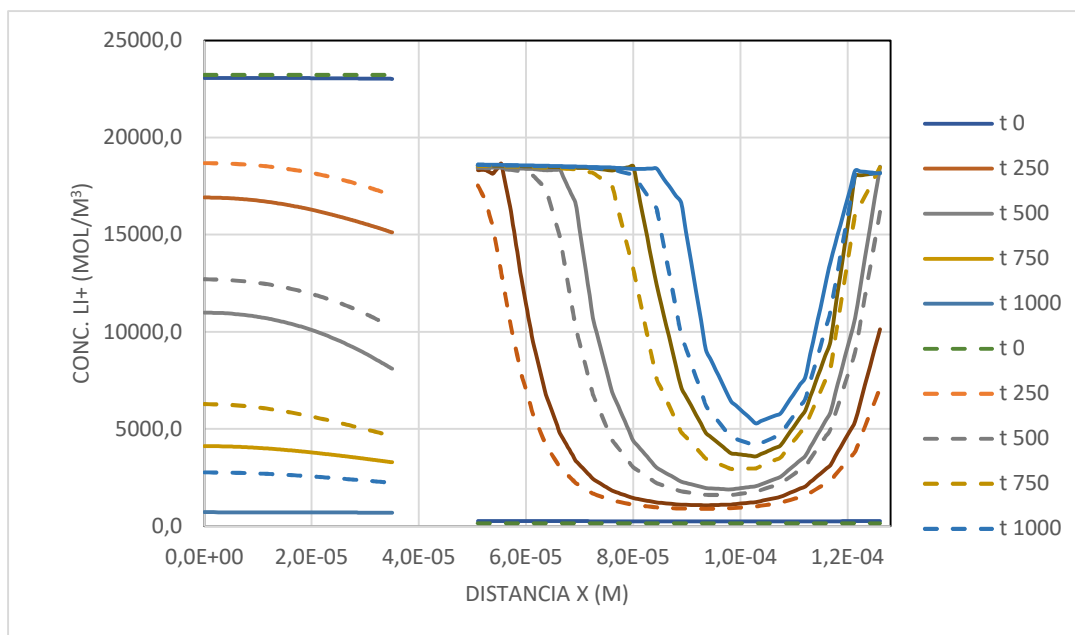


Figura 4.7.- Curvas de variación de concentración de  $\text{Li}^+$  en el centro de las partículas (líneas discontinuas) y en la superficie de las partículas (líneas continuas), para diversos tiempos de descarga de la celda ANR26650M1 a 4C.

#### 4.3.2.- Concentración del electrolito frente a la distancia x y el tiempo t

Con el objetivo de investigar más a fondo la causa de la caída de voltaje, se rastreará el perfil de variación de la concentración de  $\text{Li}^+$  en el electrolito. En la [Figura 4.8](#) se pueden contemplar a diferentes tiempos las diversas curvas de la concentración de  $\text{Li}^+$  a lo largo de toda la geometría de la celda durante la descarga 4C.

La batería experimenta una polarización de concentración significativa debido al bajo valor del coeficiente de difusión en el electrolito, que a su vez conduce a variaciones en la conductividad iónica. Como se aprecia en la [Figura 4.8](#), COMSOL Multiphysics® proporciona curvas de concentración variando la distancia a un instante determinado, si se grafica el conjunto de todos los valores recibidos mediante una función continua en el

tiempo, se puede lograr una representación 3D del comportamiento del sistema ([Figura 4.9](#), [4.10](#) y [4.11](#)) que representa mejor los perfiles de concentración de  $\text{Li}^+$  durante la descarga a de la celda a las respectivas corrientes de  $C/25$ ,  $1C$  y  $4C$ .

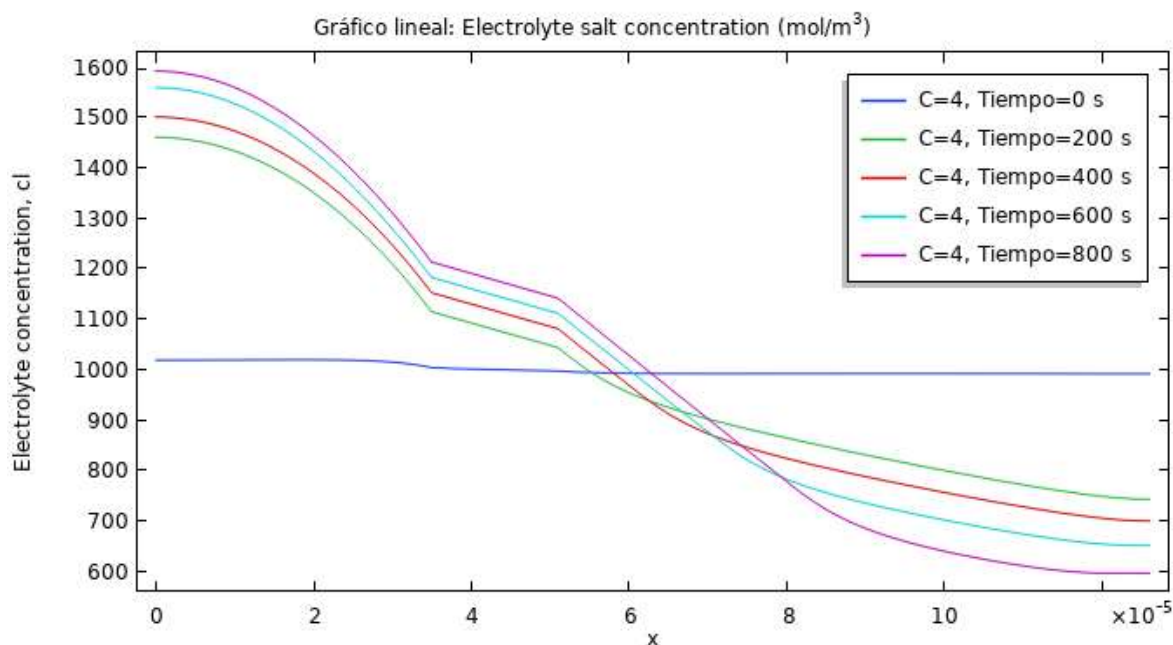


Figura 4.8.- Curvas de variación de concentración de  $\text{Li}^+$  en el electrolito EC:DMC:1:2, para diversos tiempos de descarga (incluido 0 donde no existe movimiento de iones  $\text{Li}^+$ ) de la celda ANR26650M1 a  $4C$ .

En el modelo  $C/25$  el cambio de concentración de iones litio es de un 4 %, este hecho se puede corroborar en la [Figura 4.9](#), apreciando que la forma obtenida es plana con mínima variación de la concentración de  $\text{Li}^+$  en ambos electrodos de la celda. Estas concentraciones casi constantes en el tiempo y casi uniformes a lo largo de la celda son la prueba de que la descarga  $C/25$  es cuasi-termodinámica.

A medida que se aumenta la tasa de descarga, como puede verse en el modelo  $1C$ , el cambio de la concentración de  $\text{Li}^+$  es mucho más pronunciado, apreciándose una variación de un 15%. Esto se puede verificar en la [Figura 4.10](#), que se aleja de la forma plana.

Respecto al modelo  $4C$ , que se muestra en la [Figura 4.11](#), se puede advertir que el cambio de la concentración de iones de  $\text{Li}^+$  es del 50%, siendo la gráfica con la forma más pronunciada entre ambos electrodos.

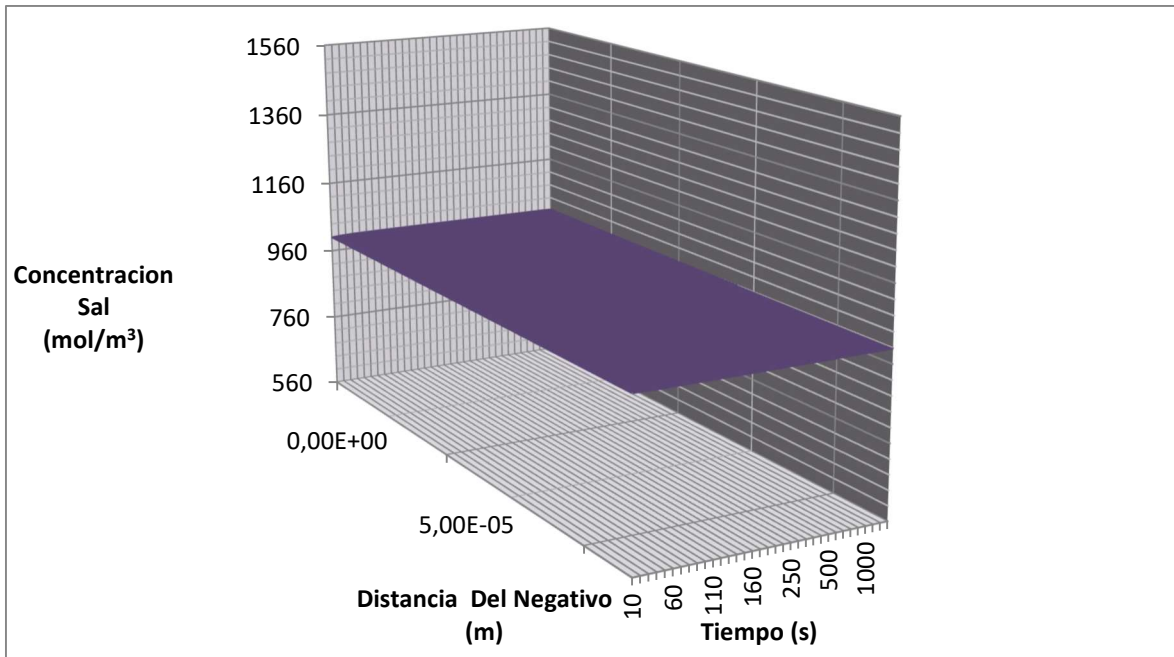


Figura 4.9.- Representación 3D de la variación de concentración de Li<sup>+</sup> en el electrolito EC:DMC:1:2 en función de la distancia al electrodo negativo y el tiempo de la celda ANR26650M1 a C/25.

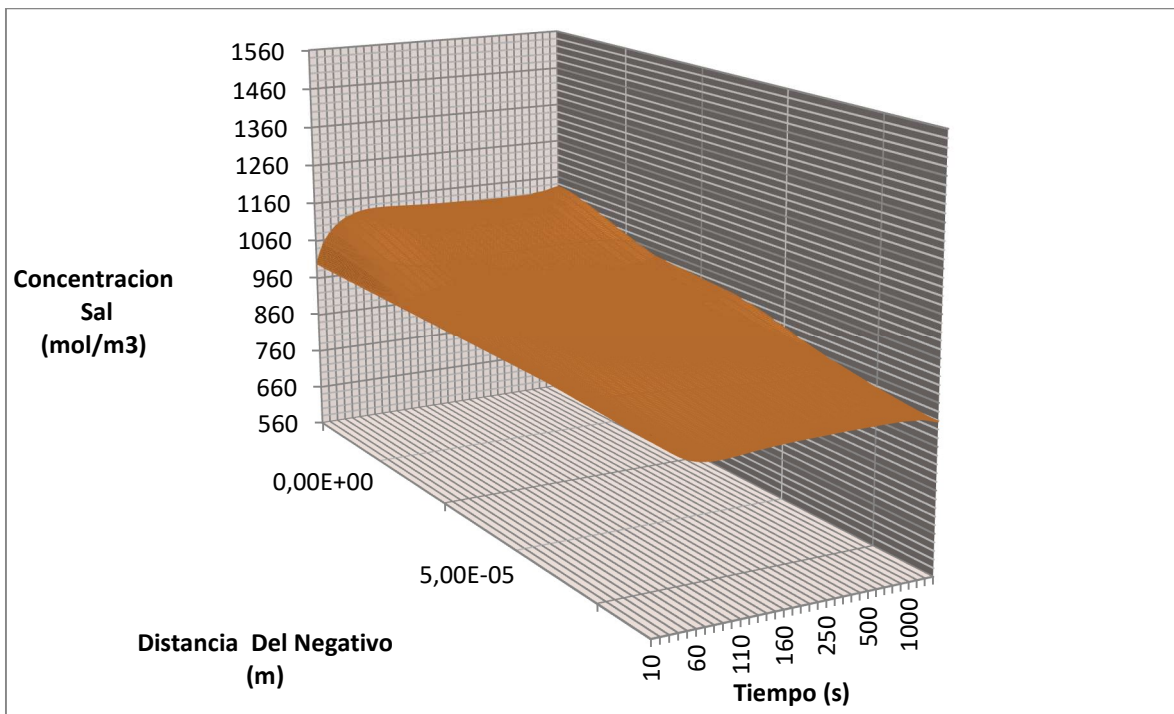


Figura 4.10.- Representación 3D de la variación de concentración de Li<sup>+</sup> en el electrolito EC:DMC:1:2 en función de la distancia al electrodo negativo y el tiempo de la celda ANR26650M1 a 1C.

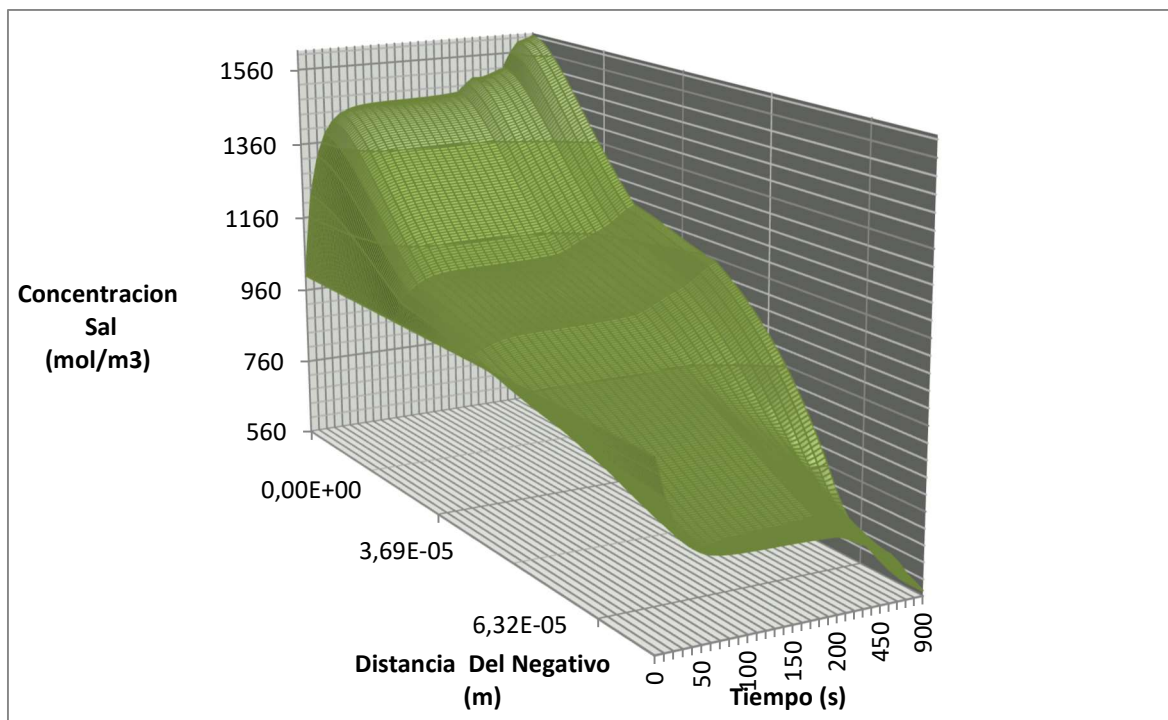


Figura 4.11.- Representación 3D de la variación de concentración de  $\text{Li}^+$  en el electrolito EC:DMC:1:2 en función de la distancia al electrodo negativo y el tiempo de la celda ANR26650M1 a 4C.

#### 4.3.3.- Potenciales eléctricos en los electrodos porosos de una celda Li-ion.

En la [sección 2.2.4](#) se presenta la [Figura 2.14](#), la cual explica los potenciales eléctricos en los electrodos porosos de una celda Li-ion durante su descarga. Mediante la simulación del modelo COMSOL Multiphysics® se puede trazar esa gráfica en el sistema a estudiar representada en la [Figura 4.12](#), en la que se puede notar una discrepancia entre ambos esquemas: la curva del potencial correspondiente al electrolito cambia de disposición en relación con las otras líneas, pasando de estar entre medias a poseer el menor potencial. Hemos comprobado que esto es posible con la lectura de otros trabajos realizados (Meyer, Komsijska, Lenz, & Agert, 2013).

En el momento de la descarga, los iones de litio se transportan desde el ánodo al cátodo a través de los electrodos de la celda y el separador. Por lo tanto, el potencial disminuye su valor a medida que aumenta la variable “x”, la forma escalonada observada del potencial iónico es la consecuencia de la forma de las partículas, que influyen en la distribución potencial a nivel local.

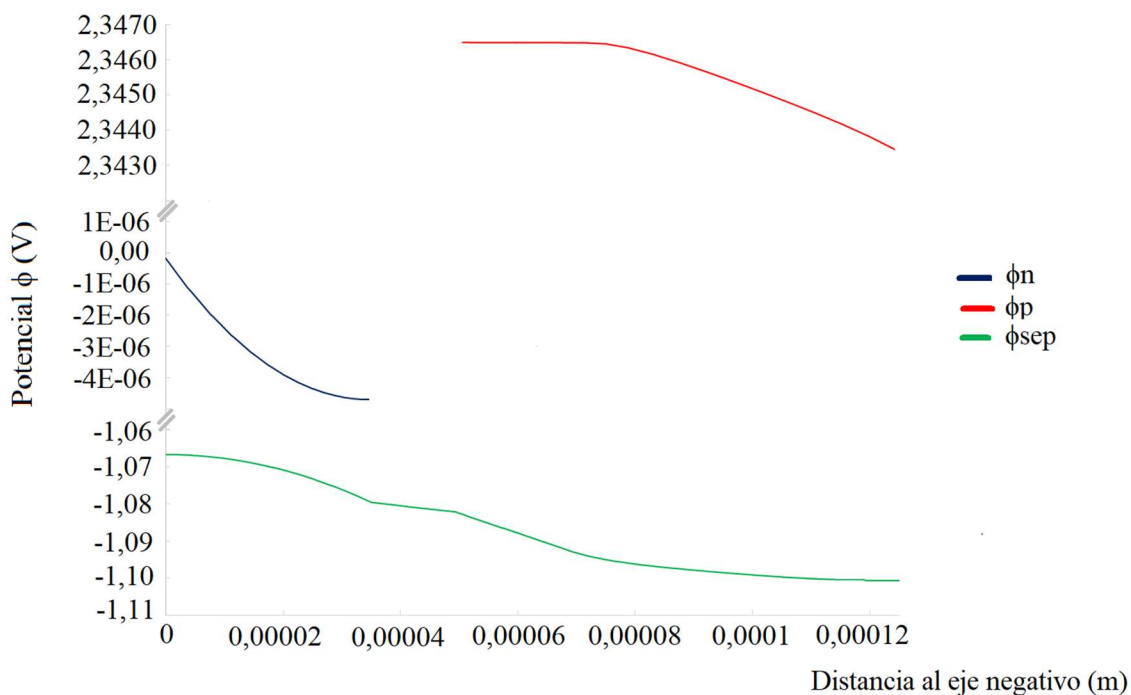


Figura 4.12.- Esquema con eje quebrado de los potenciales eléctricos en los electrodos porosos del modelo COMSOL Multiphysics® durante su descarga 4C. En azul y rojo los perfiles de potencial eléctrico en el electrodo negativo de grafito y el positivo de LFP, respectivamente. En verde el perfil de potencial eléctrico en el electrolito de los poros y del separador. Instante de la simulación:  $t=500s$  (aproximadamente la mitad de la descarga 4C).

Los electrones generados en la reacción de separación de carga no pueden atravesar el electrodo a través del electrolito y llegan al circuito externo a través del colector de corriente del ánodo y alcanzan el cátodo mediante el cable externo. Al tener carga negativa, los electrones se mueven en el sentido de los potenciales crecientes como se puede distinguir en la [Figura 4.12](#). Por su parte, los cationes de  $Li^+$  migran de alto a bajo potencial (línea verde).

La [Figura 4.13](#) muestra la simulación para la corriente 4C y el instante  $t=500$  segundos (que corresponde aproximadamente a la mitad de la descarga) de los sobrepotenciales en los electrodos mediante la [ecuación 5.a](#)). Los sobrepotenciales determinan la corriente de transferencia de carga según la ecuación de Butler y Volmer (ver [ecuación 5](#)). Para descargar la celda, se necesita un sobrepotencial positivo en el ánodo que permita la oxidación del litio y un sobrepotencial negativo en el cátodo que permita su reducción. Puede observarse en la figura que los sobrepotenciales tienen los signos correctos.



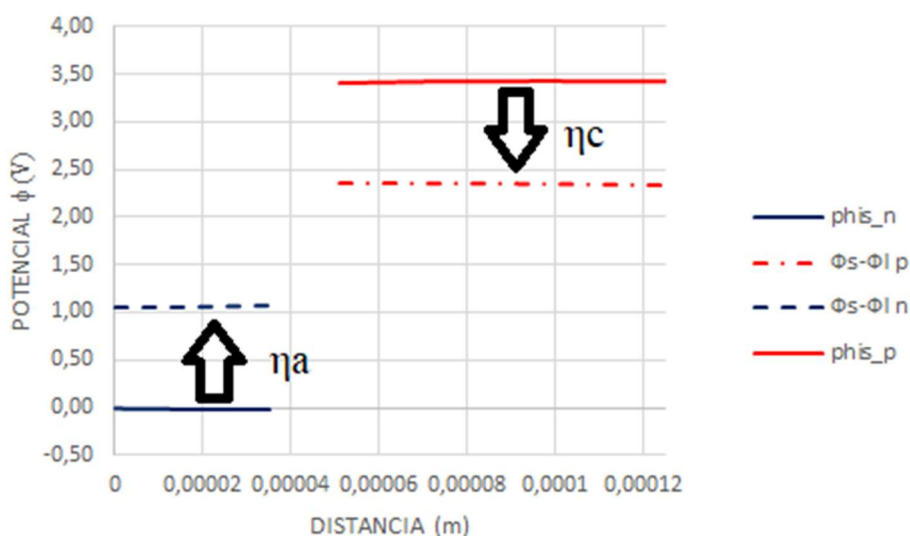


Figura 4.13.- Diferencia entre potencial sólido y líquido a lo largo del eje x, durante la descarga de la celda a 4C ( $t = 500s$ ).  $\eta_a$  y  $\eta_c$  son los sobrepotenciales resultantes.

Cerca del separador la diferencia  $\phi_s - \phi_L$  en el ánodo muestra los valores más positivos y, por lo tanto, el sobrepotencial toma los valores más altos. Como consecuencia, la transferencia de carga en las interfaces cercanas al separador tiene voltajes mayores que sus contrapartes cercanas al colector, como se puede observar en la [Figura 4.14](#).

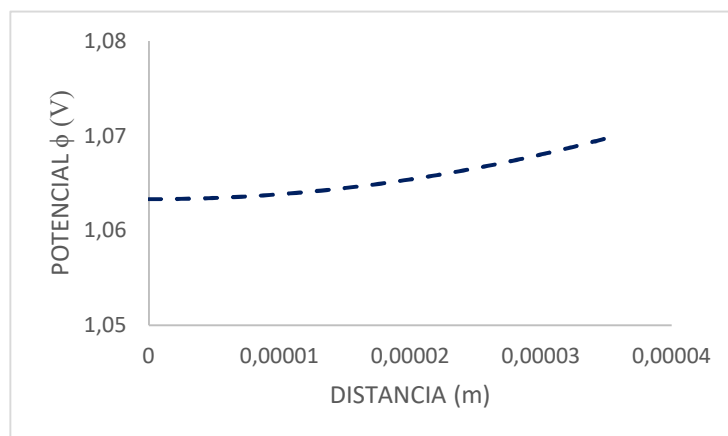


Figura 4.14.- Ampliación de la Figura 4.12: diferencia entre potencial sólido y líquido a lo largo del electrodo negativo, durante la descarga de la celda a 4C ( $t = 500s$ ).

De modo que las partículas cercanas al separador se descargan más rápido que las próximas al colector de corriente, coincidiendo con lo ya mencionado en el [apartado 4.3.1](#). En el cátodo, un sobrepotencial negativo favorece la reducción de iones de litio y su intercalación

en el material. De manera análoga, la reacción se beneficia de sobrepotenciales más elevados en la región próxima al separador.

#### 4.4.- TABLA DE PARÁMETROS UTILIZADOS EN COMSOL MULTIPHYSICS®

Para lograr los valores de los parámetros necesarios en la implementación del modelo COMSOL Multiphysics® con el fin de realizar la simulación del proceso, se han seleccionado varios artículos bibliográficos como punto de partida entre los que destaca el documento de Li (Cai & White, 2011; J. Li et al., 2014; Prada et al., 2012).

A partir del punto inicial el programa COMSOL Multiphysics® es capaz de realizar la primera simulación del modelo de la celda, la cual es comparada con los valores del modelo experimental C/25 hasta coincidir de la manera más exacta posible mediante prueba y error, ya que una mínima variación en unos de los parámetros de la simulación no afectará tanto en los resultados, siendo imposible hacer concordar las curvas experimental y simulada pertinentes a descargas más rápidas del sistema por lo que los parámetros se mantendrán constantes en las simulaciones de 1C y 4C.

Después de utilizar el programa COMSOL Multiphysics® para cada simulación y realizar la comparación de los modelos, teniendo en cuenta las variaciones de los parámetros que se explicarán en el [apartado 4.5](#), se corregirán manualmente todos los valores introducidos para llegar a conseguir otra representación en la que percibir el grado de mejora respecto a la anterior.

Un problema de este software es que no tiene implementado un servicio que ayude en el ajuste de parámetros al de una salida deseada o con valores finales deseados, por lo que todo el proceso de configuración de parámetros de entrada debe ejecutarse de manera manual y asumiendo los valores, por lo que este sistema de trabajo conlleva más de 1000 iteraciones, debido a la multitud de variables que entran en juego en el programa y que la variación de una puede llevar al cambio de otra que ya había sido ajustada. A continuación se recopilará en la [Tabla 4.1](#) los valores finales de los parámetros utilizados en el modelo C/25 del sistema y que se mantendrán constantes en las velocidades de descarga de 1C y 4C.

Tabla 4.1.- Parámetros críticos de la batería utilizados en la simulación del programa COMSOL Multiphysics® a C/25 para una batería A123 Systems modelo High Power Lithium Ion ANR26650M de tipo Grafito|LFP de 2.3 Ah.

Parámetros del modelo electroquímico P2D			
Acell	$A_{cell}$	Área geométrica de la celda ( $m^2$ )	0,18
C	$c_{electrolito}$	Concentración del Electrolito Binario ( $mol/m^3$ )	1000
Cmax_n	$c_{S,máx,n}$	Conc. Máx. Litio electrodo negativo ( $mol/m^3$ )	31000
Cso_n	$c_{S0,n}$	Conc. inicial Litio en el electrodo negativo ( $mol/m^3$ )	23222.22
Cso_p	$c_{S0,p}$	Conc. inicial Litio en el electrodo positivo ( $mol/m^3$ )	150
Dp	$D_p$	Coef. de Difusión Litio electrodo positivo (m/s)	$5.9 \cdot 10^{-18}$
Dn	$D_n$	Coef. de Difusión Litio electrodo negativo (m/s)	$6.2 \cdot 10^{-14}$
Iapp_C25	$i_{C/25}$	Densidad de Corriente aplicada C/25 (A/ m2)	0.512
Iapp_C	$i_{1C}$	Densidad de Corriente aplicada 1C (A/ m2)	12.8
Iapp_4C	$i_{4C}$	Densidad de Corriente aplicada 4C (A/ m2)	51.2
T	$T$	Temperatura (K)	298
t+	$t_+$	Numero de Transporte del Ion Litio	0.344
εpps_neg	$\epsilon_{S,n}$	Fracción Volumen sólido electrodo negativo	0.6074
εpps_pos	$\epsilon_{S,p}$	Fracción Volumen sólido electrodo positivo	0.4465
εppl_neg	$\epsilon_n$	Fracción Volumen líquido electrodo negativo	0.36
εppl_pos	$\epsilon_p$	Fracción Volumen líquido electrodo positivo	0.5
σn	$\sigma_{eff,n}$	Cond. Electrones fase sólida electrodo negativo (S/m)	100
Rp	$R_p$	Radio de Partícula del electrodo positivo (m)	$5 \cdot 10^{-8}$
Rn	$R_n$	Radio de Partícula del electrodo negativo (m)	$5 \cdot 10^{-6}$
α <sub>oxi</sub>	$\alpha_{ox}$	Coeficiente de Transferencia en oxidación	0.5
α <sub>red</sub>	$\alpha_{rd}$	Coeficiente de Transferencia en reducción	0.5
k <sub>p</sub>	$k_p$	Cte. Veloc. Reacción Electroquímica Electrodo Positivo ( $m^{2.5}/mol^{0.5}s$ )	$3.6 \cdot 10^{-12}$
k <sub>n</sub>	$k_n$	Cte. Veloc. Reacción Electroquímica Electrodo negativo ( $m^{2.5}/mol^{0.5}s$ )	$2 \cdot 10^{-11}$
t <sub>disch</sub>	t <sub>disch</sub>	Tiempo de Descarga (s)	20000
t <sub>open</sub>	t <sub>open</sub>	Tiempo de Circuito Abierto (s)	300
t <sub>charg</sub>	t <sub>charg</sub>	Tiempo de Carga (s)	20000
L <sub>neg</sub>	$L_{AN}$	Longitud del Electrodo negativo (m)	$35 \cdot 10^{-6}$
L <sub>sep</sub>	$L_{SEP}$	Longitud del Electrodo separador (m)	$16 \cdot 10^{-6}$
L <sub>pos</sub>	$L_{CA}$	Longitud del Electrodo positivo (m)	$75 \cdot 10^{-6}$

#### 4.5.- VARIACIÓN DE PARÁMETROS

En este apartado del trabajo se explicará cómo la variación de los parámetros elegidos para la simulación COMSOL Multiphysics® puede afectar a las variables de salida del modelo simulado.

Existen multitud de parámetros que actúan todos a la vez en el sistema y varios están interconectadas entre sí, por lo que no sería sensato variar más de una variable a la vez para poder ver el efecto en el sistema global, por lo tanto se comprobará el efecto de cada una de las variables existentes de manera individual en la celda.

- **R**, Radio de partículas del electrodo: como se mencionó anteriormente en la [sección 3.2](#), en tanto que el radio de partícula del electrodo aumentaba, la capacidad de la batería disminuía. De esta manera, al cambiar el parámetro en varios órdenes de magnitud en los electrodos positivo y negativo se puede verificar que la capacidad de la celda cambiará después del punto al que es posible llamar de ruptura, advirtiéndose que a medida que aumenta el valor del radio, disminuye significativamente. En la [Figura 4.15](#) (Zoom de la gráfica global después del dato donde se aprecia la primera variación) se observa este suceso en el sistema.

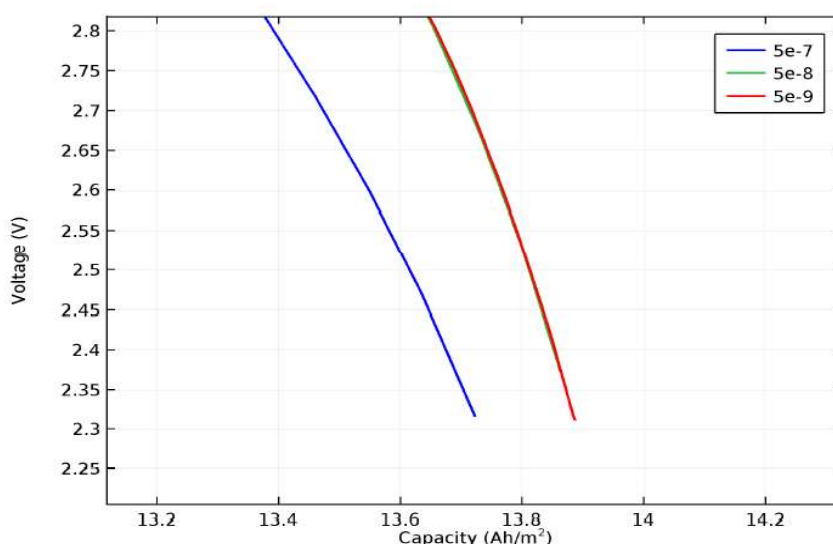


Figura 4.15.- Curvas de descarga del modelo C/25 COMSOL Multiphysics® para la variación del parámetro radio de partículas en el cátodo en condiciones normales (sin variar ningún otro parámetro). El valor óptimo utilizado en la simulación es  $5 \cdot 10^{-8}$  m.

- $\epsilon$ , Porosidad del Electrodo: en la variación del valor de este parámetro en varios órdenes de magnitud se ha incluido la porosidad del sólido y del líquido, ya que, si bien la suma de ambas no da el total (ya que existen varios componentes más en el electrodo), sí están relacionados entre sí como se observa en la [Tabla 4.1](#).

En este caso se observa que a mayor valor de porosidad la capacidad de la celda disminuye y su caída de tensión es más pronunciada, a causa de que hay menos partículas utilizadas en la transferencia de carga siendo válido tanto para el electrodo positivo como para el negativo.

Existen diferencias al variar los valores de la porosidad de los electrodos positivo y negativo. En el caso del cátodo, se puede distinguir en la [Figura 4.16](#) que solo afecta a la última parte del proceso de descarga, provocando que este fenómeno ocurra antes y de manera más abrupta.

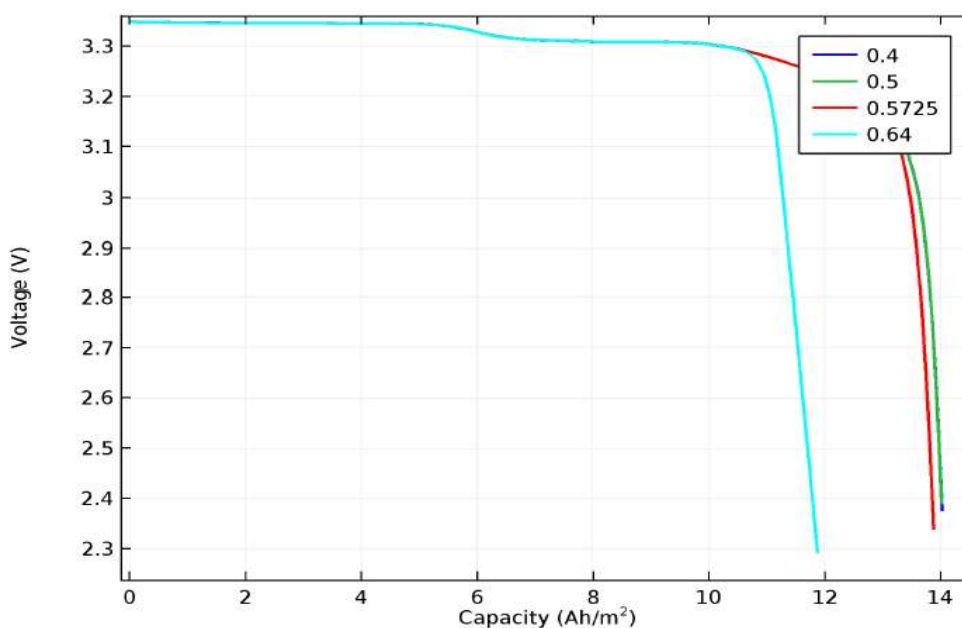


Figura 4.16.- Curvas de descarga del modelo C/25 COMSOL Multiphysics® para la variación del parámetro Porosidad en el cátodo en condiciones normales (sin variar ningún otro parámetro). El valor óptimo utilizado en la simulación es 0.5.

En el ánodo, se puede apreciar en la [Figura 4.17](#) que la curva de descarga del modelo COMSOL Multiphysics® se modifica de manera más significativa, siendo curvas completamente distintas, cuyo comportamiento a la misma corriente da una capacidad diferente.

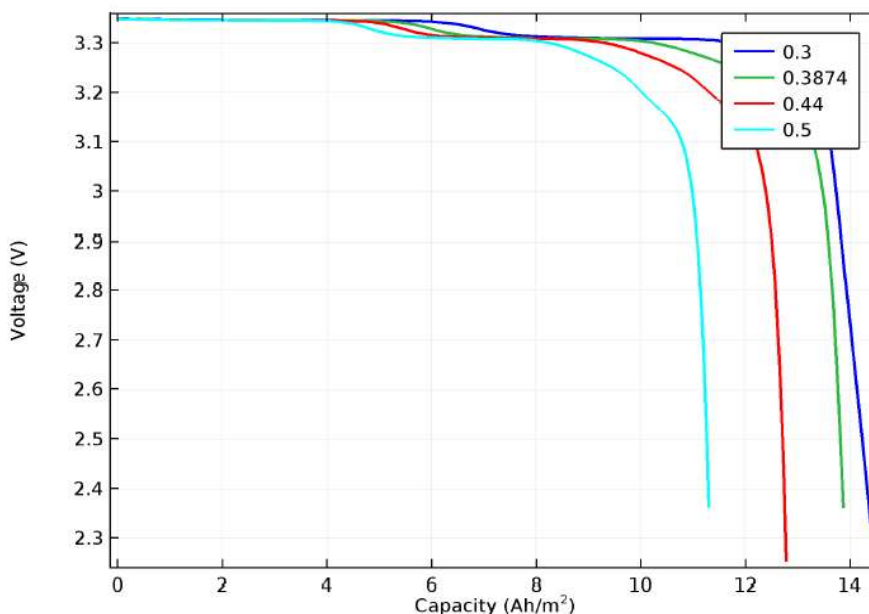


Figura 4.17.- Curvas de descarga del modelo C/25 COMSOL Multiphysics® para la variación del parámetro Porosidad en el ánodo en condiciones normales (sin variar ningún otro parámetro). El valor óptimo utilizado en la simulación es 0.36.

- $D_s$ , Coeficiente de Difusión en las partículas sólidas: el efecto del parámetro de difusión se puede entender de manera simple, cuanto menor sea el coeficiente de las partículas de los electrodos positivos y negativos, el movimiento de los iones dentro del sistema será más lento, en consecuencia se generará una tensión entre bornes de la celda reducida y la capacidad de la batería disminuirá de acuerdo con las ecuaciones del [apartado 3.3](#).

En la [Figura 4.18](#) (Zoom de la gráfica global después del dato donde se aprecia la primera variación) se puede apreciar este fenómeno verificando las ecuaciones que rigen el sistema.

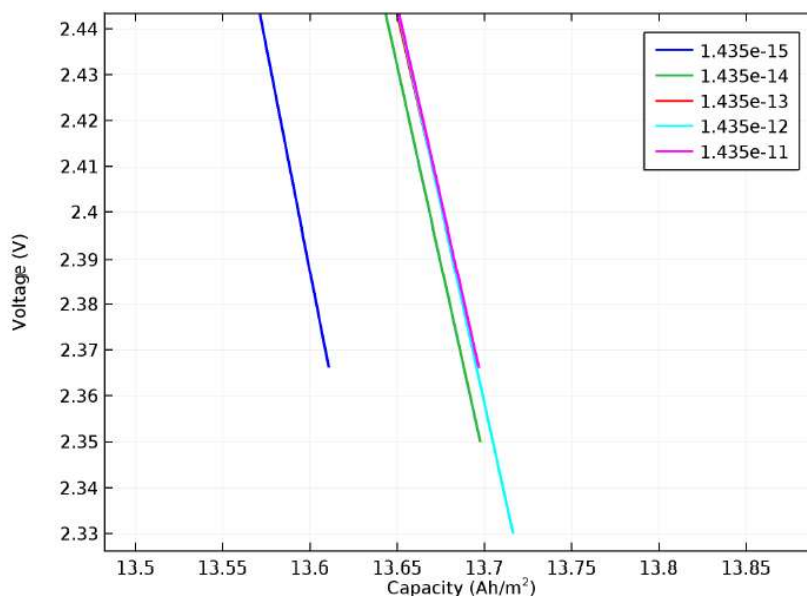


Figura 4.18.- Curvas de descarga del modelo C/25 COMSOL Multiphysics® para la variación del parámetro  $D_s$  en el ánodo en condiciones normales (sin variar ningún otro parámetro). El valor óptimo utilizado en la simulación es  $6.2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ .

- Concentraciones iniciales en los electrodos o estados de carga SOC (*State of Charge*): un parámetro crítico puesto que definirá las condiciones iniciales del sistema en el proceso de Carga/Descarga, está directamente relacionado con las curvas del modelo COMSOL Multiphysics® para cada uno de los electrodos, actuando de modo independiente en cada electrodo y de manera opuesta.

Si el estado de carga del electrodo negativo cambia a un valor menor, el punto inicial se modifica desplazando la curva de descarga hacia la izquierda (donde hay menos iones  $\text{Li}^+$  en el sistema), de modo que el instante en el que el proceso se completa ocurrirá en un tiempo más bajo y la capacidad de la batería será inferior tal como se observa en la [Figura 4.19](#).

Si el estado de carga del electrodo positivo cambia a un valor menor, el punto inicial se modifica desplazando la curva de descarga hacia la derecha (existen más lugares y posiciones libres en el electrodo donde el litio pueda llegar y hacer el proceso de

litiación), de modo que el instante en el que el proceso se completa ocurrirá en un tiempo más alto y la capacidad de la batería será superior.

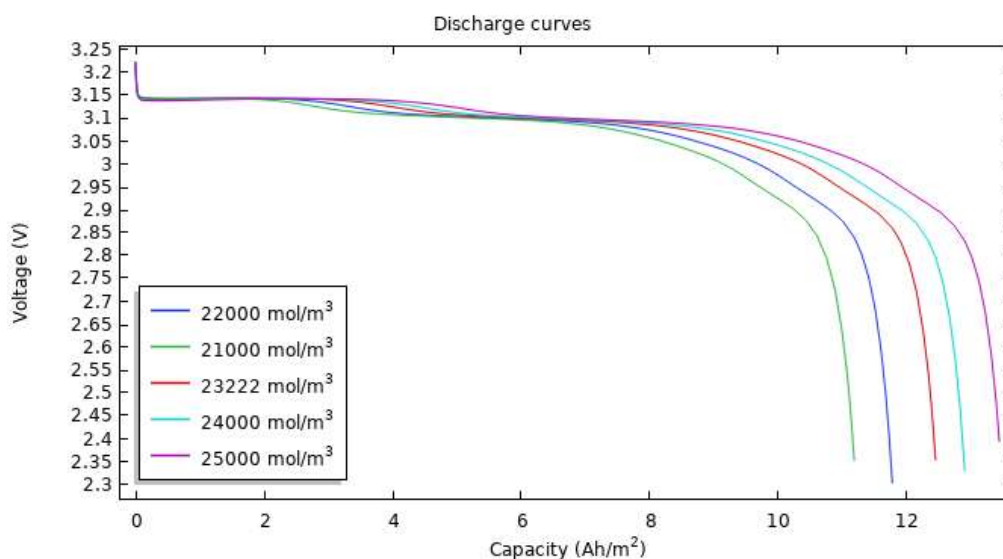


Figura 4.19.- Curvas de descarga del modelo C/25 COMSOL Multiphysics® para la variación del parámetro  $c_{S0,n}$  en el ánodo en condiciones normales (sin variar ningún otro parámetro). El valor óptimo utilizado en la simulación es 23222.22 mol/m³.

- El último parámetro del sistema que es posible variar es el electrolito que utiliza la batería. Para ello se realizó una simulación a 4C (el cambio de modelo se debe a que en C/25 no se aprecia ninguna diferencia entre los distintos componentes) siendo las variaciones más sensibles y se podrá apreciar cuál se ajusta mejor al modelo experimental.

En la [Figura 4.20](#) se observan las diferencias a la hora de realizar la simulación COMSOL Multiphysics® a 4C entre los siguientes electrolitos (Aldrich Chemical Company, 2011):

- EC-DEC 1:1: carbonato de etileno y carbonato de dietilo al 50% cada componente (*ethylene carbonate and diethyl carbonate*)
- EC-DMC 1:2 y EC-DMC 2:1: carbonato de etileno y dimetil carbonato en las proporciones especificadas (*ethylene carbonate and dimethyl carbonate*)



- EC-EMC 3:7: carbonato de etileno y etil-metil carbonato en las proporciones especificadas (*ethylene carbonate and ethyl-methyl carbonate*)
- PC-EC-EMC: carbonato de propileno, carbonato de etileno y etil-metil carbonato en proporciones iguales (*propylene carbonate, ethylene carbonate and ethyl-methyl carbonate*)

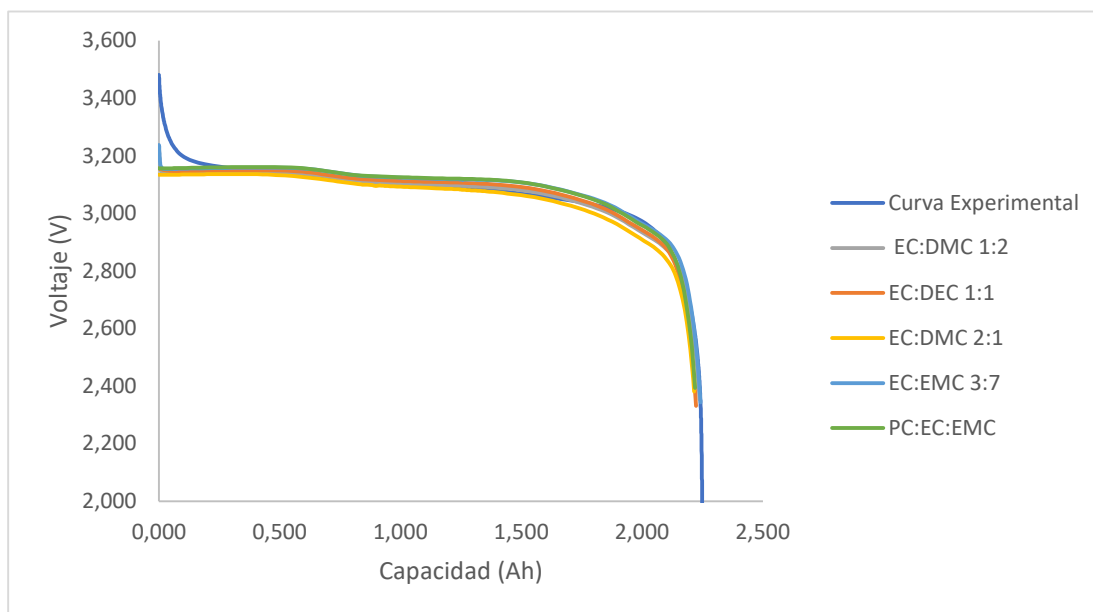


Figura 4.20.- Presentación esquemática de la selección de electrolitos para la batería Grafito|LFP A123 Systems modelo High Power Lithium Ion ANR26650M1.

## 5. Conclusiones

Como se observó durante la exposición y elaboración de este trabajo, la simulación del modelo COMSOL Multiphysics® se ha llevado a cabo con éxito (desde el principio de funcionamiento electroquímico pasando por el modelo matemático que rige la física y química de la batería hasta la obtención del programa), siendo validado por datos experimentales obtenidos en el grupo de investigación del director de este trabajo.

Por extensión el modelo COMSOL Multiphysics® ofrece resultados que mediante procesos en el laboratorio sería imposible de conseguir, como son las variaciones de las concentraciones tanto en los electrodos de la celda, como en electrolito del sistema.

Este trabajo tiene la posibilidad de ser ampliado y mejorado en un futuro con la implementación de los parámetros  $U_N(\mathbf{x})$  y  $U_P(\mathbf{y})$  de los materiales verdaderos de la batería A123 Systems, consiguiendo que las diferencias que existen en las curvas de descarga sean mínimas o llegando a ser nulas. Otra mejora de este sistema es la aplicación de la doble capa eléctrica para optimizar los puntos iniciales que se desvían del modelo experimental, por lo que es un buen punto inicial para otro trabajo más extenso de la elaboración de un modelo COMSOL Multiphysics® más preciso.

Si se quiere efectuar el trabajo más amplio posible se podría realizar una biblioteca personalizada de materiales más extensa para COMSOL Multiphysics®, con esto se conseguiría que los modelos realizados puedan ser utilizados en más baterías reales, lo cual es inmensamente útil para optimizar rendimientos de las celdas o el desarrollo de nuevos sistemas para vehículos eléctricos, electrónica portátil o productos de almacenamiento de energía. La elaboración de este archivo sería un proceso muy extenso, ya no solo para un TFG, ya que ni la propia COMSOL Multiphysics® en 5.5 versiones del programa ha introducido más de 20 componentes para los electrodos.

## 6. Anexos

### 6.1.- MANUAL DEL PROGRAMA COMSOL MULTIPHYSICS®

En este manual se explicará los pasos a seguir que se necesitan para crear la simulación expuesta en este trabajo, para otro tipo de simulación servirán varios pasos de esta guía, pero variara los resultados mostrados en pantalla

#### 6.1.1.- Creación de un nuevo archivo

1. En la ventana de nuevo archivo, clickea el boton de Asistente de Modelo
2. Click en el boton de 1D
3. En el apartado de Selección de Física, Seleccione Electroquímica > Interfaces de Bateria > Bateria Ion Litio
4. Click en el boton de añadir
5. Click en el boton de estudio
6. En el apartado de Selección de Estudio, Programar estudios > Temporal
7. Click en Hecho

#### 6.1.2.- Elecciones de los Parámetros Globales

En este apartado se nos plantea varias opciones para realizar el proceso, la primera es cargando un archivo que se proporciona por parte del programa COMSOL Multiphysics®, o realizando personalmente una lista de parámetros para los cálculos que realizara el programa, se explicara primero el archivo COMSOL Multiphysics®:

1. En la Barra de Herramientas HOME, clickea en parámetros
2. En la ventana de Parámetros, localiza la sección de parámetros
3. Localiza el símbolo de la carpeta, y clickea el símbolo
4. Localiza el archivo en el directorio C:/Archivos de programa/COMSOL/COMSOL5.2ª/Multiphysics/applications/Batteries and Fuel Cells module/ Batteries Lithium Ion.

El método de realizar tu propia lista para meter más parámetros que el COMSOL Multiphysics® no introduce de manera ordinal, será el siguiente:

1. En la Barra de Herramientas HOME, clickea en parámetros
2. En la ventana de Parámetros, localiza la sección de parámetros
3. En la parte baja de esa sección, aparecen los apartados Nombre, expresión y Descripción
4. En Nombre, se escribirá el nombre del parámetro
5. En Expresión, se podrá escribir un valor numérico si se trata de una constante o una ecuación para que el programa calcule durante toda la simulación, después se escribirá [unidades del parámetro] para definir sus unidades, ej.: [A/m]
6. En descripción, que no es obligatorio, se escribe cual información adicional útil para ayudar o definir el significado del parámetro.

### 6.1.3.- Definición de la geometría

1. En la Barra de Herramientas HOME, debajo del apartado modelo, clickea en añadir componente
2. En la nueva ventana de Intervalo, localiza la sección intervalo
3. En el desplegable de Número de intervalos, escoge muchos
4. En el apartado Puntos, escribe 0, Longitud Elect. Negativo, Longitud Elect. Negativo + Longitud Separador, Longitud Elect. Negativo + Longitud Separador + Longitud Elect. Positivo. Ej.: 0,35,135,150
5. Clickea el botón Construir Seleccionado

### 6.1.4.- Adición de Material

1. En la Barra de Herramientas HOME, clickea en añadir material
2. A la derecha se desplegará una nueva ventana de materiales
3. Busca el Apartado de Baterías y Pilas de combustible, doble Click en el material deseado
4. En la izquierda, en el apartado de componente 1 puedes desplegar viendo un nuevo apartado de materiales, hay aparecerán los materiales elegidos.
5. Clickea en cada material, en la nueva ventana habrá un apartado llamado dominio donde relacionaremos cada dominio con su material

### 6.1.5.- Variables del Sistema

1. En la Barra de Herramientas HOME, clickea en funciones > Global > Step

2. En la izquierda, en el apartado de componente 1 puedes desplegar viendo un nuevo apartado de Definiciones > Variables.
3. En la ventana de variables, localiza la selección de entidades geométricas.
4. En el desplegable de Nivel de entidad geométrica, escoge Contorno
5. Seleccione el contorno 4
6. Localice la sección de Variables, En la tabla escriba los siguientes comandos

Nombre	Expresión	Unidad	Descripción
i_app	$i\_disch * disch\_on + i\_charge * charge\_on$	A/m <sup>2</sup>	Carga Total/Descarga Total
Disch_on	$Step1((t\_disch\_stop - t)[1/s])$		Función On/Off de Descarga
Charge_on	$Step1((t - t\_disch\_stop - t\_ocp)[1/s]) * step1((t\_charge\_stop + t\_disch\_stop + t\_ocp - t)[1/s])$		Función On/Off de Carga

### 6.1.6.- Electrodo Poroso

Estos pasos son análogos para el electrodo negativo y el electrodo positivo, se realizarán los pasos en este manual utilizando los parámetros y variables del archivo proporcionados por el COMSOL Multiphysics®.

1. En la Barra de Herramientas FISICA, clickea en Dominio y elige Electrodo poroso
2. Selecciona el dominio del Electrodo
3. En la ventana del Electrodo Poroso, Localiza entradas del modelo, este desplegable es uno de los más importantes ya que se caracterizarán todas las propiedades del electrodo y del material
4. Localiza la sección de Propiedades del Electrolito, de la lista se usará el electrolito EC:DMC 1:2 y todas las opciones de esa sección como “Del Material”
5. Localiza la sección Propiedades del Electrodo, puedes escoger si definiste los dominios del material la opción de “Del Material” o si no escoger un parámetro de la lista realizada

6. Localiza la sección de Intercalado de Partículas, puedes escoger si definiste los dominios del material la opción de “Del Material” o si no escoger un parámetro de la lista realizada
7. En los parámetros de  $Cs_{init}$  y  $rp$ , utilizar los parámetros de la concentración y el radio pertinentes.
8. En la ventana de la izquierda, Constructor del modelo, expanda el desplegable de Electrodo Poroso y haga Click en Reacción de Electrodo Poroso.
9. Localiza el potencial de Equilibrio y escriba:  $mat(\text{número del material utilizado}).elpot.Eeq\_int1(liion.cs\_surface/csmax\_electrodo\_utilizado)$ , siendo el  $liion.cs\_surface$  la concentración de Litio en la superficie y  $Csmax\_neg$  la concentración Max en dicho electrodo.  
Ej.:  $mat1.elpot.Eeq\_int1(liion.cs\_surface/csmax\_neg)$
10. Localiza la Cinética del Electrodo, puedes escoger si definiste los dominios del material la opción de “Del Material” o si no escoger un parámetro de la lista realizada.

#### 6.1.7.- Electrolito

1. En la ventana de la izquierda, Constructor del modelo, expanda el desplegable de Componente , despliegue despues Bateria de Ion Litio y haga Click en Electrolito.
2. Localiza la sección de Propiedades del Electrolito, puedes escoger si definiste los dominios del material la opción de “Del Material” o si no escoger un parámetro de la lista realizada.

#### 6.1.8.- Tierra de Bateria y Valores Iniciales 2 y 1

1. En la Barra de Herramientas FISICA, clickea en Fronteras y elige Tierra
2. Seleccione la Frontera 1
3. En la Barra de Herramientas FISICA, clickea en Fronteras y elige Densidad de corriente
4. Selecciona la Frontera 4
5. En la nueva ventana llamada de Densidad de corriente eléctrica, localiza la sección de Densidad de Corriente Eléctrica
6. En el apartado de  $i_{n,s}$  escriba  $-i\_app$
7. En la Barra de Herramientas FISICA, clickea en Dominio y elige Valores iniciales

8. Seleccione el Dominio 3
9. En la ventana de Valores Iniciales, localiza la sección de Valores Iniciales
10. En el campo de Phil escriba, -mat (electrodo negativo)(cso\_neg/csmat\_max\_neg), Ej.: -mat1(cso\_neg/csmat\_max\_neg).
11. En el campo de Phis escriba el valor inicial de la concentración del electrolito
12. En el campo de Phis, escriba -mat (electrodo positivo)(cso\_pos/csmat\_max\_pos) – mat (electrodo negativo)(cso\_neg/csmat\_max\_neg), Ej.: -mat2(cso\_pos/csmat\_max\_pos) – mat1(cso\_neg/csmat\_max\_neg)
13. En la Barra de Herramientas FISICA, clickea en Dominio y elige Valores iniciales
14. En la ventana de Valores Iniciales, localiza la sección de Valores Iniciales
15. En Phil escriba, -mat (electrodo negativo)(cso\_neg/csmat\_max\_neg). Ej.: -mat1(cso\_neg/csmat\_max\_neg).

#### 6.1.9.- Estudio 1

1. En la ventana de la izquierda, Constructor del modelo, expanda el desplegable de Estudio 1 y haga Click en Step 1: Temporal.
2. En la ventana Temporal, localiza la configuración del Estudio
3. En el apartado de tiempos, escriba el tiempo que durara la simulación o un rango el cual será: (tiempo que empieza, cada cuanto tiempo realizara un cálculo, tiempo de finalización) Ej.: (0,10,8000) será desde en tiempo 0 cada 10 segundos hasta 8000.

### 6.2.- MANUAL DE RESULTADOS DE COMSOL MULTIPHYSICS®

#### 6.2.1.- Concentración De la Sal de Electrolito

1. En la Barra de Herramientas HOME, clickea en Añadir Grupo Grafico > Grupo Grafico 1D
2. En la Barra de Herramientas de Grupo Grafico 1D, Cliquear en Punto Grafico
3. Selecciona la frontera 4
4. En la ventana de Punto Grafico, localiza la sección de datos del eje y
5. Clickea en Corriente de Carga/Descarga Total en la esquina superior derecha
6. En la ventana de Punto Grafico, localiza la sección de Configuración del Grafico
7. Selecciona la leyenda del eje x, escriba tiempo
8. Selecciona la leyenda del eje y, escriba  $i_{app}$

9. Haga Click en Grafico
10. En la ventana de la izquierda, Constructor del modelo, expanda el desplegable de Resultados y haga Click en Electrolyte Salt Concentration.
11. En la ventana de Punto Grafico, localiza la sección de datos.
12. En la selección de Tiempos, elija “Desde lista” y elija los tiempos oportunos
13. En la ventana de la izquierda, Constructor del modelo, expanda el desplegable de Resultados, despues despliegue Electrolyte Salt Concentration y Clickea en Line Graph 1
14. En la ventana de Line Graph 1, localice la sección de Configuración del Grafico
15. Seleccione Mostrar Leyendas
16. En la ventana de la izquierda, Constructor del modelo, expanda el desplegable de Resultados y haga Click en Electrolyte Salt Concentration, localice la sección de Configuración del Grafico.
17. Seleccione la leyenda del eje x, escriba x
18. Seleccione la leyenda del eje y, escriba Concentración de Electrolito
19. Haga Click en Grafico.

### **6.2.2.- Perfiles de Concentración de Litio en las Partículas de los Electroodos.**

1. En la Barra de Herramientas HOME, clickea en Añadir Grupo Grafico > Grupo Grafico 1D.
2. En la ventana de Grupo Grafico, localiza la sección de Datos
3. En la selección de Tiempos, elija “Desde lista” y elija los tiempos oportunos
4. Clickea para expandir el desplegable de Títulos y escoge manual
5. En el área de título escriba Concentración de Litio en la superficie de la partícula, y Concentración de Litio en el centro de la partícula.
6. En la sección de Configuración del Grafico, seleccione el título del eje x, escriba x
7. En la sección de Configuración del Grafico, seleccione el título del eje y, escriba cs
8. En la Barra de Herramientas de Grupo Grafico 1D, clickea en Line Graph
9. En la Ventana de Line Graph, localice la sección de Selección
10. En la Lista de Selección elija todos los dominios
11. Localiza la sección de datos de eje y, Clickea la inserción de concentración de partículas en la superficie, en la esquina superior derecha y añada las leyendas



12. En la ventana de la izquierda, Constructor del modelo, expanda el desplegable de Resultados, Clickea en ID plot
13. En la barra de herramientas de ID Plot, clickea en Line Graph
14. En la ventana de Line Graph, localiza la sección de Selección.
15. En la Lista de Selección elija todos los dominios
16. Localiza la sección de datos de eje y, Clickea la inserción de concentración de partículas en el centro, en la esquina superior derecha. Despliega el menú de colores y Estilo, y en línea defínela como rayada.
17. Localiza la sección de Leyendas y añádelas
18. En la barra de herramientas de 1D Plot, clickea Grafico.

### 6.2.3.- Estudio 2 Y Variación de Parámetros.

1. En la Barra de Herramientas HOME, clickea en Añadir estudio.
2. En la ventana de Nuevo estudio, localiza la sección de estudios, en el desplegables selecciona Present studies > Time Dependent.
3. En la ventana de añadir estudio, clickea en Añadir estudio
4. En la ventana de Time Dependent, localiza la ventana de Configuración del Estudio
5. En el apartado de tiempos, escriba los tiempos inicial y final de la simulación
6. En la barra de Herramienta Estudio, clickea en Pasos de Estudios > Barrido Paramétrico
7. En la ventana de Barrido Paramétrico, localiza la ventana de configuración del estudio y clickea en Añadir
8. En la tabla se podrá escoger el parámetro a variar y los valores que se quieren estudiar siendo de la siguiente forma:

Nombre del Parámetro	Lista del Valor de Parámetro
C-Rate	0.1 1 2 4

### 6.2.4.- Descargas de la batería variando C-RATE

En este último apartado se verá con un barrido paramétrico como varían las curvas de descarga de la celda variando la velocidad de la descarga de la misma (C-Rate)

1. En la Barra de Herramientas HOME, clickea en Añadir Grupo Grafico > Grupo Grafico 1D.
2. En la Barra de 1D Plot, Clickea con Point Graph
3. En la ventana de Point Graph, localiza la sección de Datos
4. En la lista de Configuración de Datos, escoge la Solución 3 (este conjunto de datos contiene la solución de la batería para el barrido paramétrico del estudio 2)
5. Seleccione la frontera 4
6. Localiza la sección de los datos del eje y, Clickea Electric Potencial (phis) en la esquina superior derecha
7. Localiza la sección de los datos del eje x, De la lista de Parámetros elige Expresión
8. En el apartado de la expresión, escribe  $(t/1[h])*i\_app$
9. En la sección de Leyendas, añade las leyendas
10. En la Barra de 1D Plot, Clickea con Grafico
11. En la ventana de la izquierda, Constructor del modelo, Clickea en 1D Plot
12. En la ventana de 1D Plot, localiza la sección de Títulos y elige Manual
13. En el apartado de título escriba Curvas de Descarga
14. Localiza la ventana de Configuración del Grafico, selecciona el título del eje x, escriba Capacidad
15. Seleccione el título del eje y, escriba Voltaje
16. En la Barra de Herramienta de 1D Plot, clickea grafico

### 6.3.- TERMINOLOGÍA DEL MODELADO DE PRIMEROS PRINCIPIOS

Tabla 6.1.- Parámetros utilizados durante la exposición de este trabajo de la batería A123 Systems modelo High Power Lithium Ion ANR26650M de tipo Grafito|LFP de 2.3 Ah.

Terminología del modelo electroquímico P2D	
as	Área interfacial específica, $m^2/m^3$
Acell	Área geométrica de la celda, $m^2$
x	Coordenada espacial, m
L	Espesor del componente de la batería, m
Rp	Radio de partícula del electrodo positivo, m
Rn	Radio de partícula del electrodo negativo, m
C	Concentración del electrolito binario, $mol/m^3$
Cs	Concentración del ion litio en el sólido, $mol/m^3$
Cso_n	Concentración del estado inicial de carga en el electrodo positivo, $mol/m^3$
Cmax_p	Concentración máxima de ion litio en el electrodo positivo, $mol/m^3$
Cmax_n	Concentración máxima de ion litio en el electrodo negativo, $mol/m^3$
Ccent	Concentración en el centro de la partícula, $mol/m^3$
CSurf	Concentración en la superficie de la partícula, $mol/m^3$
De	Coefficiente de difusión de la sal, $m^2/s$
Dn	Coefficiente de difusión del ion litio en el electrodo negativo, $m^2/s$
Dp	Coefficiente de difusión del ion litio en el electrodo positivo, $m^2/s$
Is	Corriente eléctrica en el sólido, A
IL	Corriente eléctrica en la disolución, A
iapp	Densidad de corriente aplicada, $A/m^2$
j	Flujo de materia de iones litio a través de los poros, $mol/m^2 s$
OCV	Potencial de circuito abierto ( <i>Open circuit voltage</i> ), V
V	Voltaje de la celda, V
SOC	Estado de carga ( <i>State of Charge</i> )
$\phi_l$	Potencial eléctrico en la fase líquida, V
$\phi_s$	Potencial eléctrico en la fase sólida, V
$\sigma_n$	Conductividad de electrones en la fase sólida en el electrodo negativo, S/m
$\sigma_p$	Conductividad de electrónica en la fase sólida en el electrodo positivo, S/m
$\kappa$	Conductividad eléctrica del electrolito, S/m

Tabla 6.1.2.- Continuación de la Tabla 6.1 de parámetros utilizados durante la exposición de este trabajo de la batería A123 Systems modelo High Power Lithium Ion ANR26650M de tipo Grafito|LFP de 2.3 Ah.

Terminología del modelo electroquímico P2D	
$\varepsilon$	Porosidad
$\varepsilon_{pps\_neg}$	Fracción de volumen del sólido del electrodo negativo
$\varepsilon_{pps\_pos}$	Fracción de volumen del sólido del electrodo positivo
$\varepsilon_{pl\_neg}$	Fracción de volumen del líquido del electrodo negativo
$\varepsilon_{pl\_pos}$	Fracción de volumen del líquido del electrodo positivo
$k_p$	Cte. de velocidad reacción electroquímica en el electrodo positivo, $m^2,5/mol0,5 s$
$k_n$	Cte. de velocidad reacción electroquímica en el electrodo negativo, $m^2,5/mol0,5 s$
$\rho$	Densidad, $Kg/ m^3$
$t$	Tiempo, s
$R$	Constante de los gases ideales, $8,3145 J/mol K$
$t^+$	Número de transporte del ion litio
$F$	Constante de Faraday, $96487 C/mol$
$\alpha_{oxi}$	Coefficiente de transferencia para corriente anódica
$\alpha_{red}$	Coefficiente de transferencia para corriente catódica
$T$	Temperatura, K

## 6.4.- BIBLIOGRAFÍA

- A123 Systems Data Sheet. (2012). Nanophosphate High Power Lithium Ion Cell ANR26650M1-B. *Specification*, 2–3.
- Agubra, V. A., & Fergus, J. W. (2014). The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode. *Journal of Power Sources*, 268, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.024>
- Aldrich Chemical Company. (2011). *Aldrich Chemistry 2012-2014: Handbook of Fine Chemicals*. 11(3).
- Bernardi, D. M., & Go, J. Y. (2011). Analysis of pulse and relaxation behavior in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(1), 412–427. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.107>
- Braun, P. V., Cho, J., Pikul, J. H., King, W. P., & Zhang, H. (2012). High power rechargeable batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16(4), 186–198. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2012.05.002>
- Cai, L., & White, R. E. (2011). Mathematical modeling of a lithium ion battery with thermal effects in COMSOL Inc. Multiphysics (MP) software. *Journal of Power Sources*, 196(14), 5985–5989. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.03.017>
- Chen, J. J., Yang, F. C., Lai, C. C., Hwang, Y. S., & Lee, R. G. (2009). A high-efficiency multimode Li-Ion battery charger with variable current source and controlling previous-stage supply voltage. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 56(7), 2469–2478. <https://doi.org/10.1109/TIE.2009.2018435>
- Choi, S., Jung, G., Kim, J. E., Kim, T. Y., & Suh, K. S. (2018). Lithium intercalated graphite with preformed passivation layer as superior anode for Lithium ion batteries. *Applied Surface Science*, 455, 367–372. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.229>
- Doyle, M. Fuller, T.F. Newman, J. (2010). *Relaxation phenomena in lithium-ion-insertion cells*. (July), 35–43.
- Dunn, B., Kamath, H., & Tarascon, J. M. (2011). Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. *Science*, 334(6058), 928–935. <https://doi.org/10.1126/science.1212741>
- Fernandez Pulido, Y. (2020). Caracterización y modelado de celdas de ion litio para aplicaciones en vehiculos eléctricos. *Universidad de Oviedo Tesis Doctoral*.
- Fontes, E., & Comsol Multiphysics®, B. (2015). *Does the Current Flow Backwards Inside*

- a Battery ?* (I), 1–15. Retrieved from <https://www.comsol.com/blogs/does-the-current-flow-backwards-inside-a-battery/>
- Fuller, T. F., Doyle, M., & Newman, J. (1993). Simulation and optimization of the dual lithium ion insertion cell. *The Journal of the Electrochemical Society*, *141*(1). Retrieved from <https://escholarship.org/uc/item/0fc5x7kt>
- Li, C., Wang, X., Li, J., & Wang, H. (2018). FePO<sub>4</sub> as an anode material to obtain high-performance sodium-based dual-ion batteries. *Chemical Communications*, *54*(34), 4349–4352. <https://doi.org/10.1039/c7cc09714j>
- Li, J., Cheng, Y., Jia, M., Tang, Y., Lin, Y., Zhang, Z., & Liu, Y. (2014). An electrochemical-thermal model based on dynamic responses for lithium iron phosphate battery. *Journal of Power Sources*, *255*, 130–143. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.007>
- M. Doyle, T.F. Fuller, J. N. (2010). *Modelling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell*. (July), 35–43.
- Meyer, M., Komsiyiska, L., Lenz, B., & Agert, C. (2013). Study of the local SOC distribution in a lithium-ion battery by physical and electrochemical modeling and simulation. *Applied Mathematical Modelling*, *37*(4), 2016–2027. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2012.04.029>
- Neubauer, J. S., & Wood, E. (2015). Will Your Battery Survive a World with Fast Chargers? *SAE Technical Papers, 2015-April*(April), 21–23. <https://doi.org/10.4271/2015-01-1196>
- Newman, J. (1983). *Transport Properties of Concentrated Solutions* (pp. 35–43). pp. 35–43.
- Newman, J., & Thomas-Alyea, K. E. (2014). *Electrochemical Systems* Third Edition. *Vascular*, (January 2010), 1–2.
- Prada, E., Di Domenico, D., Creff, Y., Bernard, J., Sauvant-Moynot, V., & Huet, F. (2012). Simplified electrochemical and thermal model of LiFePO<sub>4</sub>-graphite Li-ion batteries for fast charge applications. *Journal of the Electrochemical Society*, *159*(9), 1508–1519. <https://doi.org/10.1149/2.064209jes>
- Sanchez, L., Blanco, C., Anton, J. C., Garcia, V., Gonzalez, M., & Viera, J. C. (2015). A variable effective capacity model for LiFePO<sub>4</sub> traction batteries using computational intelligence techniques. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, *62*(1), 555–563. <https://doi.org/10.1109/TIE.2014.2327552>
- Tarascon, J. M., & Armand, M. (2010). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research*

- and Review Articles from Nature Publishing Group*, 414(November), 171–179.  
[https://doi.org/10.1142/9789814317665\\_0024](https://doi.org/10.1142/9789814317665_0024)
- Thomas, K. E., Newman, J., & Robert M. Darling. (2002). Mathematical modeling of secondary lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 45(15–16), 2595–2609.  
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00340-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00340-6)
- Tjaden, B., Cooper, S. J., Brett, D. J., Kramer, D., & Shearing, P. R. (2016). On the origin and application of the Bruggeman correlation for analysing transport phenomena in electrochemical systems. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 12, 44–51.  
<https://doi.org/10.1016/j.coche.2016.02.006>
- Winter, M., Besenhard, J. O., Spahr, M. E., & Novák, P. (1998). Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials*, 10(10), 725–763.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z)
- Zhao, R., Liu, J., & Gu, J. (2015). The effects of electrode thickness on the electrochemical and thermal characteristics of lithium ion battery. *Applied Energy*, 139, 220–229.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.11.051>