



Universidad de
Oviedo



ESCUELA POLITÉCNICA DE INGENIERÍA DE GIJÓN.

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

**ÁREA DE QUÍMICA FÍSICA Y ÁREA DE TECNOLOGÍA
ELECTRÓNICA**

**OBTENCIÓN DE UN MODELO ELÉCTRICO DE BATERÍA DE LI-ION
MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA
ELECTROQUÍMICA**

D. Cueto Pis, Pablo
TUTOR: D. García Fernández, Víctor Manuel
D. Blanco Viejo, Cecilio José

FECHA: Julio de 2021

Resumen

Este trabajo de fin de grado se centra en una metodología para la obtención de un circuito equivalente de la impedancia interna con significado físico de una batería de iones de litio.

En los dos primeros capítulos se hace referencia a la hipótesis de partida y los objetivos que se persiguen.

En el tercer capítulo se hace una breve revisión de lo que es una batería, cuáles son sus principales componentes, se describe el funcionamiento de la misma, así como los procesos electroquímicos que tienen lugar en su interior, y por último, se comentarán las tendencias que se siguen en cuanto a materiales de construcción para los diferentes componentes de la batería.

En el cuarto capítulo se explica la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica o EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), útil para obtener un diagrama de la impedancia de la batería en función de la frecuencia, cuando a la batería se le aplican corrientes en alterna de baja intensidad, y qué componentes eléctricos pueden emplearse para representar la impedancia de la batería.

En los últimos capítulos se describe la metodología empleada para obtener el circuito equivalente, los resultados obtenidos y las conclusiones.

Índice

1. Hipótesis y alcance.	4
2. Objetivos.	5
3. Las baterías de iones de litio.	6
3.1.-Fundametación de las baterías de litio.	7
<u>3.1.1-</u> Principios de funcionamiento.	9
<u>3.1.2-</u> Definiciones relevantes.	14
3.2.- Materiales.	16
<u>3.2.1-</u> Cátodo.	16
<u>3.2.2-</u> Ánodo.	17
<u>3.2.3-</u> Aglutinante para electrodos o binder.	18
<u>3.2.4</u> Electrolito.	20
<u>3.2.5</u> Separadores.	21
4. Método EIS para la obtención del circuito equivalente.	23
4.1.- Introducción.	23
4.2.- Técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.	25

4.2.1- Circuitos en alterna e impedancia compleja.	26
4.2.2- Representación gráfica de la impedancia compleja.	30
4.3 Diagrama EIS experimental de una batería de iones de litio	33
4.4 Componentes del circuito equivalente: elemento de fase constante (CPE).	35
5. Metodología aplicada.	39
5.1 Métodos para determinar el número de procesos de la región 3 y 4 del nyquist experimental.	40
5.2 Zona 1 de comportamiento inductivo.	45
5.3 Zona 2 resistencia en serie.	47
5.4. Zona 5. difusión.	47
5.5. Zona 3 y 4. capacitancia de doble capa, transferencia de carga y SEI.	50
5.6. Ajuste CNLS	52
6. Resultados experimentales	53
6.1. Zona de comportamiento inductivo.	54
6.2. Resistencia en serie.	57
6.3 Zona de difusión.	58
6.4. Zona de transferencia de carga, SEI y capacitancia de doble capa.	60
6.5. Ajuste CNLS.	64
6.6. Influencia de la temperatura en el circuito equivalente.	67

7. Conclusiones	71
8. Bibliografía.....	73

1. Hipótesis y alcance.

En el panorama energético actual, en el que las energías no renovables basadas en combustibles fósiles están cada vez más cerca de su fin por agotamiento de las reservas de los mismos junto con los perjuicios que ello supone al medioambiente, las energías renovables están teniendo un papel cada día más importante en la transición a un futuro sostenible. Dentro del mundo de las energías renovables, las baterías se han convertido en elementos esenciales. Las baterías son dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica muy útiles en infinidad de aplicaciones, como aplicaciones portátiles, uso doméstico, vehículos eléctricos, aplicaciones industriales etc.

De todos los tipos de baterías que existen, destacan las baterías de iones de litio por sus ventajas frente a las demás en cuanto a prestaciones: presentan alta densidad de energía, de potencia, vida útil más larga y un bajo coste. A pesar de todas estas ventajas, estos dispositivos siguen evolucionando, aún les queda un largo camino por recorrer. Por esa razón la investigación y el desarrollo son esenciales para obtener una batería de altas prestaciones.

Una opción para estudiar las baterías es emplear un circuito equivalente que represente la impedancia interna de las mismas. Estos circuitos resultan interesantes porque son función de los procesos electroquímicos internos que ocurren en la batería, por lo que son útiles para el diseño y optimización de baterías, determinar el estado actual de una batería o llevar a cabo estudios de envejecimiento ya que a medida que la batería envejece aumenta su impedancia.

2. Objetivos.

El principal objetivo que se persigue en este trabajo es obtener un modelo de una batería de iones de litio mediante un circuito equivalente con significado físico a partir de ensayos con señales de corriente en alterna de frecuencia variable y de muy baja intensidad de modo que la batería opere de forma lineal.

Con los datos experimentales, se construye un diagrama de Nyquist a partir del cual se obtiene una primera aproximación al circuito equivalente. En esta primera aproximación se determinan el tipo y número de componentes del circuito equivalente, así como unos valores iniciales o "semilla" de los mismos que servirán de punto de partida para obtener los valores finales mediante un ajuste por mínimos cuadrados complejos.

El último objetivo de este trabajo es, una vez obtenido el modelo de circuito equivalente para una batería en condiciones normales de temperatura, ver cómo varía el circuito equivalente en función de la temperatura. Para ello se estimarán los circuitos equivalentes de la misma batería, pero a diferentes temperaturas de trabajo.

3. Las baterías de iones de litio.

Las baterías son pilas eléctricas recargables siendo Alessandro Volta quien inventó la pila eléctrica en 1799, fecha en la que se puede considerar que comienza el desarrollo de la electroquímica.

En la década de los ochenta del siglo pasado se realizaron muchos intentos con el objetivo de desarrollar baterías de litio recargables y poder así hacer frente a las nuevas necesidades energéticas. Sin embargo, todos los intentos fracasaron debido al uso de electrodos de litio metal, muy reactivos e inestables. Por lo tanto, la nueva dirección de investigación se centró en reemplazar el litio metálico por un electrodo negativo hecho de materiales capaces de extraer e intercalar iones de litio con seguridad para producir la famosa batería de iones de litio. La primera batería de iones de litio la comercializó Sony Corporation en 1991 utilizando grafito como electrodo negativo, y unos años más tarde daría a conocer la batería de polímero de iones de litio, haciéndola indispensable en los dispositivos electrónicos que se utilizan diariamente. [1]

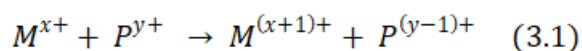
El litio permite fabricar baterías con un peso reducido y de gran capacidad. Desde entonces, se ha investigado para mejorar este tipo de baterías, aunque se puede afirmar que aún no se ha desarrollado una batería capaz de satisfacer la demanda de hoy en día. Por ejemplo, los teléfonos móviles suelen descargarse rápidamente por el uso frecuente que se hace de ellos, los ordenadores portátiles no están preparados para ser utilizados en largas jornadas de trabajo y

estudio, por no hablar del vehículo eléctrico. Por lo tanto, es un campo donde la investigación tiene un inmenso horizonte todavía.

3.1.-FUNDAMENTACIÓN DE LAS BATERÍAS DE LITIO.

Una batería es un dispositivo electroquímico capaz de transformar la energía de diversas reacciones químicas en energía eléctrica. Para que un dispositivo se pueda definir como batería debe cumplir dos requisitos fundamentales: por un lado, una batería debe ser capaz de actuar como fuente de energía portátil, y por otro debe ser capaz de almacenar energía proveniente de una fuente externa. [2]

Los procesos químicos por los cuales funcionan las baterías se basan en reacciones de oxidación-reducción. Debido a la configuración electrónica de muchas sustancias permite que exista variabilidad en el estado de oxidación de las mismas, lo que se traduce en que puedan aceptar electrones provenientes de otras sustancias (reducción) y ceder electrones (oxidación). Son por tanto reacciones de transferencia de electrones del tipo:



El litio es el metal con el menor potencial de reducción (-3,05V). Esto significa que es el elemento químico con mayor tendencia a ceder electrones. Cuando cede su electrón más externo, el litio se queda cargado positivamente. Lo representamos como Li^+ y lo llamamos ion litio. De ahí que las baterías de litio también se llamen baterías de ion-litio.

La facilidad que tiene el litio para ceder electrones también conlleva una serie de desventajas: es un material muy inestable y puede reaccionar de forma violenta, por lo que las baterías de litio han tenido y tienen un duro camino que recorrer.

A continuación, en la figura 3.1 se plasma el esquema de una batería genérica con los principales componentes: [3]

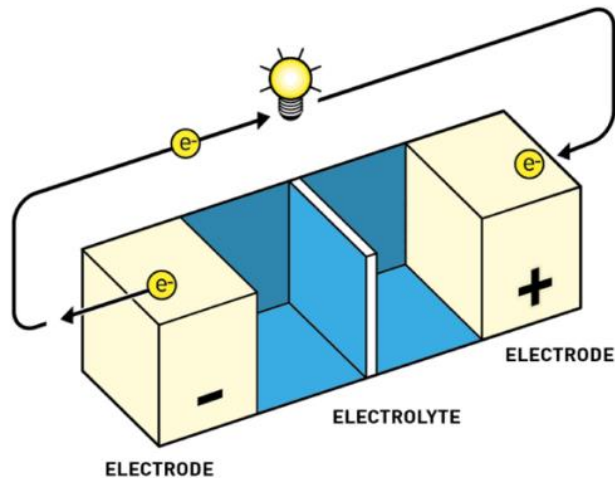


Figura 3.1. Esquema genérico de una batería [3].

- El electrodo negativo, es donde se produce la reacción de oxidación en los procesos de descarga de la batería por lo que actúa como un ánodo. El material del ánodo aumenta su estado de oxidación cediendo electrones al circuito externo y produciendo iones. La cesión de electrones hace que se produzca una carga neta negativa en el electrodo, de ahí su polaridad negativa. En los procesos de carga sobre el electrodo negativo se produce la reacción de reducción y actúa como cátodo. Por convenio, en ingeniería de baterías se toma el proceso de descarga como referencia de modo que se identifica el electrodo negativo como sinónimo de ánodo. Típicamente el electrodo negativo de las celdas de litio es grafito litiado (Li_xC_6).
- El electrodo positivo, es donde se produce la reacción de reducción durante el proceso de descarga, por lo que actúa como cátodo. Está formado por una especie oxidante que acepta los electrones procedentes del circuito externo, lo que hace que se reduzca su estado de oxidación. Durante los procesos de carga en el electrodo positivo se produce la oxidación y actúa como ánodo. Típicamente el electrodo positivo de las celdas de Li-ion es un óxido litiado (Li_xCoO_2).

- El electrolito, es una disolución que permite el transporte de iones de un electrodo a otro, conduciendo la corriente por el interior de la batería. Generalmente se utiliza como electrolito en celdas de Li-ion una sal como LiPF_6 disuelta en un disolvente orgánico tal como etilencarbonato (EC), con una concentración iónica elevada.
- Separadores: separan el ánodo y el cátodo. Su función es la de impedir el contacto físico y por tanto la conducción de electrones entre los electrodos de polaridad opuesta, lo que provocaría un cortocircuito. Al mismo tiempo debe permitir la conducción iónica. Están fabricados con materiales no conductores microporosos que permiten el paso de iones del electrolito entre los electrodos.
- Colectores de corriente. Son piezas metálicas con muy buena conducción eléctrica que sirven para captar y transmitir los electrones procedentes de los electrodos o del circuito externo
- Celda electroquímica. Es la unidad básica que compone la batería, está constituida por los elementos ya vistos: ánodo, cátodo, electrolito y separador. Una batería puede estar formada por una o varias celdas situadas en serie o paralelo.

3.1.1- PRINCIPIOS DE FUNCIONAMIENTO.

Una vez descritos los principales componentes de una batería se procederá en este apartado a describir sus principios de funcionamiento junto con los procesos fisicoquímicos que tienen lugar en su interior. Una batería puede operar de dos maneras diferentes. Por un lado, puede operar en régimen galvánico o de descarga, en el que la energía química almacenada en las celdas se transforma en energía eléctrica con el objetivo de alimentar un circuito externo, y por otro lado, puede operar en régimen electrolítico o de carga en el cual una fuente externa suministra energía

eléctrica a la batería almacenándola en forma de energía química llevándose a cabo las reacciones inversas.

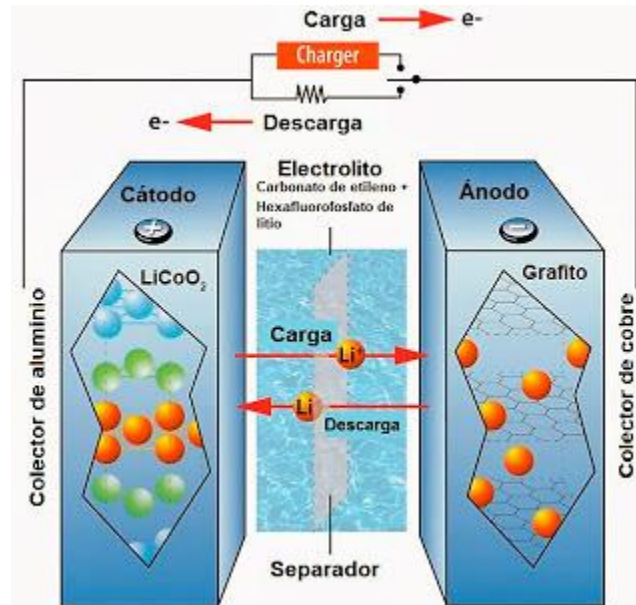
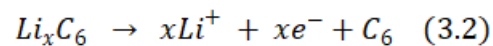
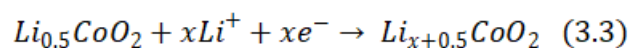


Figura 3.2. Esquema del proceso de carga y descarga de una batería de iones de litio [4].

Como se puede observar en el esquema de la figura 3.2, en el proceso de descarga la oxidación tiene lugar en el electrodo negativo de forma espontánea. El grafito litiado pierde electrones que pasan al circuito externo produciéndose iones Li^+ que pasan a la disolución electrolítica.



Posteriormente los iones de Li^+ pasan de la región anódica a la región catódica a través del separador donde se unen al cátodo, los electrones fluyen del ánodo al cátodo donde se combinan con los iones de Li^+ mediante la reacción de reducción produciéndose Li . Por ejemplo:



En el proceso de carga ocurre el fenómeno inverso, las reacciones no se producen de forma espontánea puesto que se requiere una fuente externa de energía que impulse el desarrollo de las mismas. En este caso la oxidación tiene lugar en el electrodo positivo (que pasará a ser el ánodo) donde se forman los iones de Li^+ que pasan al electrolito y posteriormente al electrodo negativo (ahora cátodo) a través del separador donde se reducen a Li en los intersticios del grafito. Los electrones, en este caso, fluyen del electrodo positivo al negativo impulsados por la fuente externa.

Una vez descrito el funcionamiento general de las celdas de las que se componen las baterías de litio se procederá a describir los procesos que ocurren en cada etapa del proceso global, tomando como referencia la batería en régimen de descarga o galvánico.

Los procesos electroquímicos que componen el funcionamiento de la batería suponen pérdidas de energía, pérdidas que pueden achacarse a la existencia de una impedancia interna que es el objeto de estudio de este trabajo. Los diferentes procesos se describen brevemente a continuación:[5]

- Resistencia al flujo de electrones y al transporte iónico. El material del que están formados los electrodos junto con los colectores y los contactos metálicos no es un conductor perfecto, oponen una resistencia al flujo de los electrones que provoca una pequeña pérdida de energía en ellos. Lo mismo ocurre en el transporte de los iones de Li^+ a través del electrolito. Por tanto, existe una pérdida de potencia asociada a la conducción de electrones a través de los contactos metálicos y los materiales del electrodo y al transporte iónico por el electrolito llamada resistencia óhmica.
- Capacidad de doble capa. Puesto que en el funcionamiento de la batería se producen reacciones heterogéneas entre los electrodos y el electrolito, existen una serie de interfases sólido/disolución en los que se va a producir un salto de potencial. En el caso del ánodo trabajando en régimen galvánico al producirse la oxidación el exceso de electrones en la superficie del electrodo hace que toda la superficie del ánodo tenga una carga neta negativa. Las fuerzas electrostáticas provocan que se forme una capa de iones

positivos Li^+ alrededor de la superficie del electrodo. En la figura 3.3 se muestra esquemáticamente la doble capa eléctrica.

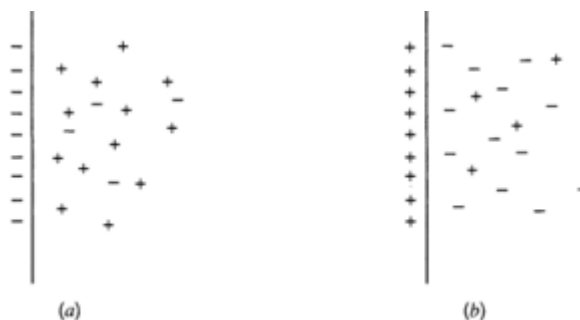


Figura 3.3. Capacitancia de doble capa formada en la interfase electrodo-electrolito [5]

Esta distribución espacial de las cargas hace que la interfase sólido/disolución sea eléctricamente neutra, produciéndose una diferencia de potencial entre la superficie del electrodo y la capa de iones de signo opuesto. Este comportamiento se puede asociar a un condensador, de ahí el nombre de capacidad de doble capa (figura 3.3).

- **Trasferencia de carga.** Como se mencionó anteriormente en el funcionamiento de la batería en descarga, los electrones circulan desde el material del electrodo negativo hasta el electrodo positivo a través de él y del circuito externo, mientras que los iones de Li^+ producidos por la oxidación en la superficie del ánodo pasan al electrolito y posteriormente atraviesan el separador para llegar al cátodo donde se recombinan con los electrones que llegan al cátodo procedentes del circuito externo. Este proceso de ionización y recombinación se conoce como transferencia de carga y tiene lugar en la misma zona donde se forma la doble capa. Los iones de Li^+ deben vencer el campo eléctrico producido en la doble capa debido a la distribución de cargas para pasar de la superficie del ánodo al electrolito y a continuación deben superar la doble capa formada alrededor de la superficie del cátodo para adherirse a él y que tenga lugar la recombinación con los electrones para formar Li . Este proceso supone una pérdida de potencia debida a la resistencia al paso de iones a través de la doble capa por el campo

eléctrico producido. Este comportamiento se puede asociar a otra resistencia llamada de transferencia de carga. En la figura 3.4 se muestra cómo se produce la transferencia de carga en la superficie de los electrodos.

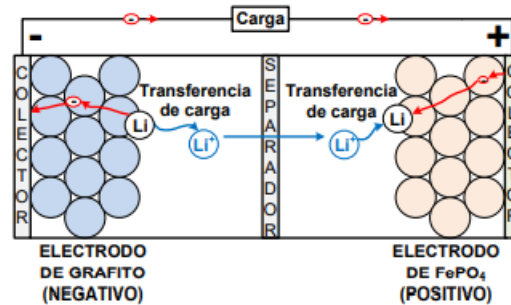


Figura 3.4 Transferencia de carga sobre la superficie del electrodo el Li se oxida en el electrodo negativo de grafito y el Li^+ se reduce en el positivo (en este caso de FePO_4)[5]

- Interfase solido-electrolito (SEI). La SEI es una capa sólida porosa de compuestos de Li que se forma alrededor de los electrodos, especialmente alrededor del electrodo negativo. Esta capa tiene la propiedad de que no conduce electrones y es impermeable al disolvente del electrolito pero, sin embargo, permite el paso de iones Li^+ a través de los poros. Además, protege al electrodo ante reacciones no deseadas como la intercalación de iones Li^+ solvatados. La SEI se forma especialmente durante la primera carga. Es importante que la batería esté bien diseñada para que durante la primera carga la SEI se forme de manera uniforme y compacta y de este modo en las sucesivas cargas la capa crezca muy lentamente, de lo contrario la capa SEI ira creciendo rápidamente atrapando los iones de Li^+ en su interior y por consiguiente acortando la vida útil de la batería. El proceso que desempeña la SEI tiene asociada una impedancia propia que a veces no puede distinguirse de la formada por la doble capa y la transferencia de carga.
- Difusión. En el funcionamiento de la batería tienen lugar dos fenómenos de difusión debidos a diferencias de concentración de átomos o iones de Li. En primer lugar ocurre la difusión sólida en el material activo de los electrodos debido a la diferencia de concentración de átomos de Li entre la superficie y el interior del electrodo. En segundo lugar ocurre la difusión líquida (figura 3.5), debido a que el proceso de transferencia de

carga es mucho más rápido que la propia difusión: en las interfases de los electrodos se producen iones o átomos de Li a gran velocidad que hace que se forme un gradiente de concentración en la superficie cercana a los electrodos, este gradiente impulsa a los iones de Li a que difundan a través del electrolito. De todos los procesos vistos hasta el momento la difusión es el más lento. El proceso asociado a la difusión tiene asignado también una impedancia con efecto resistivo y capacitivo.

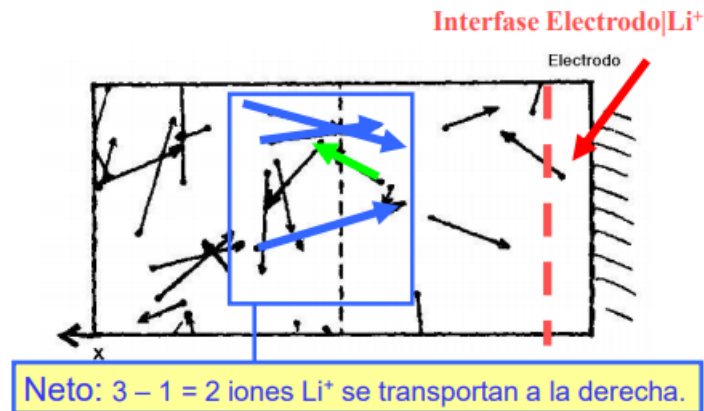


Figura 3.5. Proceso de difusión inducido por un gradiente de concentración [5]

3.1.2- DEFINICIONES RELEVANTES.

Se presentan a continuación los conceptos más habituales de la jerga de ingeniería de baterías, alguno de los cuales se emplearán en esta memoria.

- Fuerza electromotriz (FEM): es la diferencia de potencial en bornes de la batería en equilibrio y circuito abierto, cuando no circula corriente.
- Impedancia: resistencia aparente de un circuito eléctrico que posee capacidad y autoinducción al flujo de una corriente eléctrica en alterna, equivalente a la resistencia efectiva en continua.
- Capacidad [Ah](Q): carga eléctrica almacenada en la batería.
- Capacidad específica [Ah/Kg]: cociente entre la capacidad de la batería y su masa

- Capacidad nominal: cantidad de amperios-hora que suministra una batería en proceso de descarga considerado de referencia, normalmente a la temperatura, velocidad de descarga o tiempo.
- Capacidad máxima [Ah]: capacidad máxima de una celda o una batería.
- Estado de salud (SOH) de la batería: parámetro que indica el estado de una batería comparándola con su estado ideal, las unidades del SOH son porcentuales.
- Estado de carga (*State of charge, SOC*) [%]: porcentaje de capacidad disponible en una batería respecto a su máxima capacidad

$$SOC = \frac{Q - Q_{descargada}}{Q} \cdot 100\%$$

- Índice C (en inglés C-rate) [C]: expresión para las corrientes de carga y descarga de una batería, equivale a la corriente de carga/descarga de la batería en amperios, pero expresada como múltiplo de la capacidad nominal C en amperios-hora.

$$C - Rate = \frac{Capacidad\ nominal\ (Ah)}{Tiempo\ de\ carga\ o\ descarga\ (h)}$$

- Energía específica [Wh/Kg]: relación entre la producción de energía extraída de una batería y su masa.
- Densidad de energía [Wh/L]: relación entre la producción de energía extraída de una batería y su volumen.
- Potencia específica [W/Kg]: relación entre la potencia que se puede extraer de una batería y su masa.
- Densidad de potencia [W/L]: relación entre la potencia que se puede extraer de una batería y su volumen.

3.2.- MATERIALES.

A continuación, se presentarán sobre los diferentes materiales empleados en la fabricación de los diferentes componentes de las baterías de iones de litio.

3.2.1- CÁTODO O ELECTRODO POSITIVO

Para que se lleve a cabo de manera óptima la reacción de reducción en el cátodo las propiedades que debería tener el material con el que se construya el electrodo son las siguientes: por un lado, el material debe ser un buen agente oxidante, es decir, que tenga facilidad para ganar electrones, debe tener buena estabilidad química y térmica, alta energía libre de reacción con el litio, buena conductividad eléctrica e insolubilidad al electrolito con el que está en contacto.

Las baterías de litio con un cátodo formado por $LiCoO_2$ (figura 3.6) se han convertido en la batería más utilizada en la actualidad debido a su capacidad específica y buen rendimiento de ciclo y además cuenta con una lenta pérdida de carga cuando no está en uso (baja autodescarga). Su estructura en capas propicia el movimiento de iones de litio y, por lo tanto, la conductividad del mismo. No obstante, es un material de alto coste, tiene una cierta toxicidad, baja estabilidad térmica y una baja capacidad de descarga.

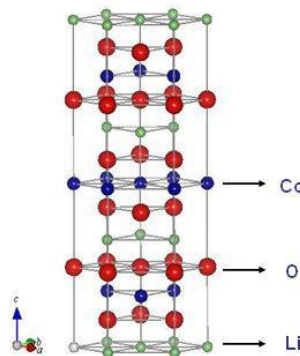


Figura 3.6. Estructura del $LiCoO_2$ [6]

Las baterías de ion de litio con cátodo de LiFePO_4 (LFP) son una variación del grupo anterior con cátodo de LiCoO_2 . Son baterías seguras, pues presentan una gran estabilidad química y tienen tanto una mayor capacidad de carga, como una vida útil más favorables. Además, el fosfato de hierro litio es un material de bajo coste que no es tóxico. [7,8] En este trabajo se emplean celdas LFP.

Otra posible alternativa es utilizar un cátodo LiMn_2O_4 . Es un compuesto con alta conductividad iónica, por ser rico en manganeso. El coste es menor que antes, y respeta el medio ambiente por su no toxicidad. Sin embargo, la capacidad específica de este material es ligeramente inferior a LiCoO_2 , y también existen problemas relacionados con la reacción irreversible entre el electrolito y la disolución del manganeso. [7]

Actualmente, estudios importantes incluyen una revisión del cátodo LiMn_2O_4 con intención de incrementar su vida media y la capacidad energética mediante elementos tales como el níquel, cobre, cobalto o hierro. Esto permitirá una mayor estructura capaz de soportar una mayor capacidad de ciclo y aumento de su energía específica en el rango de 5V. Un ejemplo de esta evolución es el material NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$) [9]

3.2.2- ÁNODO O ELECTRODO NEGATIVO.

Las características que debe tener el ánodo para tener un buen desempeño en el funcionamiento de la batería son las siguientes: en primer lugar, debe ser un buen agente reductor con facilidad para ceder electrones, debe tener buena estabilidad química y térmica, insoluble en el electrolito, buena conducción eléctrica y su estructura debe facilitar la intercalación de los iones de litio.

El material para el electrodo negativo más utilizado en baterías de iones de litio es grafito, la capacidad específica máxima teórica de LiC_6 es 370 mA h g^{-1} . El grafito comercial tiene una alta densidad de energía, escaso potencial y ciclos de vida extensos [10]. La estructura cristalina hexagonal formado por láminas de grafeno facilita la intercalación del litio (ver figura 3.7)

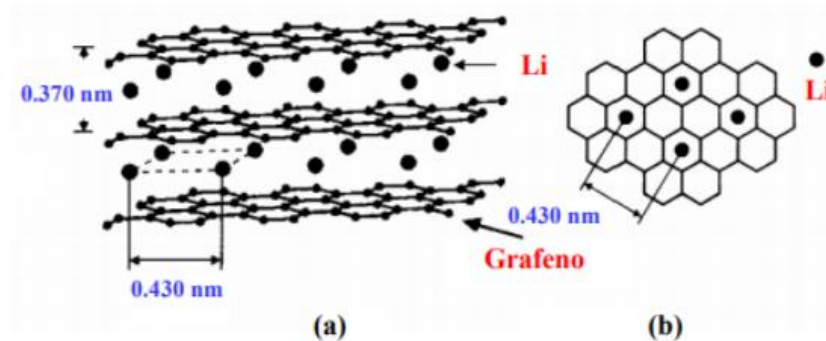


Figura 3.7. Estructura del grafito vista paralelamente (a) y vista perpendicularmente (b), y proceso de intercalación del litio para dar LiC_6 [11]

Uno de los materiales que se utilizan actualmente para reemplazar al grafito es un óxido de litio y titanio $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), pues tiene un alto reclamo al litio y una elevada estabilidad estructural cuando opera. Asimismo, presenta una capacidad específica teórica muy limitada (175 mAh g^{-1}), pero elevada protección. [10]

Con el grafito, la capa pasivante tiende a descomponerse a temperaturas de 60°C durante la intercalación inicial de litio a $0,8 \text{ V}$, obligando a tener una estabilidad térmica de la SEI lo bastante segura en la batería de litio. Por el contrario, el LTO opera a potenciales superiores a $1,5 \text{ V}$ lo que evita la reducción del electrolito en la superficie del electrodo y la formación de la capa SEI: en efecto, este material no necesita la formación de la capa pasivante para mantener su estabilidad. Por lo tanto, este material ofrece mayor seguridad y puede ser usado como electrodo en baterías para vehículos eléctricos. Además, los electrodos de LTO han demostrado unas favorables prestaciones a bajas temperaturas. [12]

3.2.3-AGLUTINANTE PARA ELECTRODOS O BINDER.

El aglutinante o binder confiere al electrodo su integridad estructural y lo fija al colector, de este modo el electrodo mantiene la conductividad iónica y electrónica junto con una buena resistencia mecánica. Está formado por un polímero o una mezcla de ellos. Ver figura 3.8

Puesto que el electrodo debe mantener su porosidad en torno al 50%, el polímero aglutinante no debe suponer más del 10% del electrodo ya que al interponerse entre las partículas del material activo se bloquean parte de los poros. De este modo se llega a un equilibrio óptimo entre las propiedades eléctricas que deben tener los electrodos y las propiedades mecánicas [13].

Entre los polímeros que se han utilizado como aglutinantes destacan polímeros polares como el polifluoruro de vinilideno (PVDF), el polimetilmetacrilato (PMMA) o el polióxido de etileno (PEO) por su afinidad por los electrolitos líquidos. Sin embargo, el PVDF es el más utilizado puesto que presenta las mejores propiedades, tiene una buena resistencia dieléctrica y mecánica, y es capaz de transportar los iones de Li^+ hasta el material activo. En la actualidad se están estudiando diferentes alternativas al PVDF tanto para el ánodo como para el cátodo.

Para el ánodo de grafito destaca el uso de la carboximetil celulosa (CMC) un polímero natural y biodegradable. La ventaja sobre el PVDF es que se obtienen mejores capacidades del electrodo que con el PVDF. Sin embargo, presenta una menor resistencia a la fatiga lo que puede provocar fracturas durante el aumento volumétrico del grafito por la intercalación del Li, Para solucionar este problema se está comenzando a combinar con elastómeros como el SBR. En cuanto al cátodo la mejor opción sigue siendo el PVDF sin embargo se esta investigando utilizar PEO y PVP como aglutinante[13].

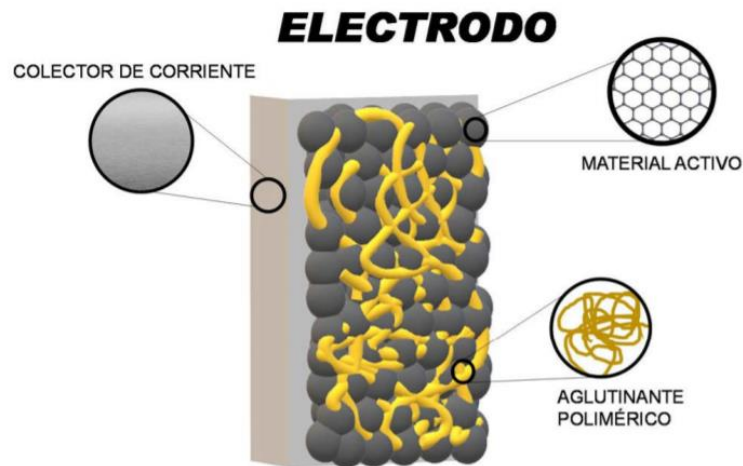


Figura 3.8. Esquema constructivo de un electrodo con el material activo, el aglutinante y el colector de corriente.[13]

3.2.4 ELECTROLITO.

La función principal del electrolito es permitir el transporte de iones Litio a través de los electrodos. Es necesario que el material utilizado presente las siguientes propiedades: [14]

- Alta conductividad iónica, de forma que el transporte por migración y difusión de iones Li^+ se vea favorecida. Esta característica está influida por la solubilidad y disociación iónica de la sal, además de por la viscosidad del medio.
- Estabilidad química en un amplio y adecuado rango de temperaturas.
- Aislante electrónico con el fin de evitar el cortocircuito de la batería en cuestión.
- Estabilidad electroquímica en el rango de potencial de operación de la batería evitando la descomposición o degradación de esta.

Por otro lado, es importante mencionar la necesaria estabilidad de los potenciales redox de los electrodos para evitar así, la descomposición del electrolito. [14]. El electrolito más utilizado y comercializado en las baterías de ion litio es un electrolito líquido de $LiPF_6$ disuelto en una mezcla de carbonatos de dimetilo (DMC) y etilo (EC), entre otros. Este electrolito tiene una buena conductividad iónica y es estable en la ventana de potencial de las baterías de litio, mostrando asimismo una estabilidad en el uso y el paso del tiempo.

Los electrolitos poliméricos muestran ventajas relacionadas con su flexibilidad y estabilidad mecánica, lo que permite la elaboración de capas finas de electrolito de forma más sencilla. Sin embargo, se encuentran una serie de inconvenientes, como su baja conductividad a temperatura ambiente, lo que dio lugar al desarrollo de electrolitos híbridos o de gel de polímeros, aunque los problemas persisten debido a su carácter semilíquido.

Por otra parte, los electrolitos cerámicos se consideran oportunos para entornos agresivos o sometidos a altas temperaturas. [7,9]

Los electrolitos sólidos muestran más ventajas con respecto a los líquidos, ya que permite el trabajo con diferencias de potencial de hasta 5,5 V entre los electrodos, disminución del volumen y del peso de la batería permitiendo la compactación de la misma. Además tienen un mayor ciclo de vida y no muestran problemas de corrosión.

Sin embargo, hay desventajas, como los costes de fabricación que son elevados, la escasa conductancia iónica a temperatura ambiente, la inestabilidad mecánica del electrolito y de las interfaces de electrodos, que originan cambios de volumen de electrodos.

3.2.5 SEPARADORES.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, los separadores son componentes fundamentales en las baterías de ion litio debido al desempeño de funciones críticas, como el impedimento del

contacto directo entre el cátodo y el ánodo de forma que se produzca un cortocircuito. Como propiedades que se le atribuyen a un buen separador se tienen que, por un lado, debe tener buena estabilidad mecánica y térmica, además de tener buena mojabilidad por el electrolito, y por otro lado, el separador debe ser permeable al flujo de iones y no conductor de electrones. [13,15]

Los separadores se basan en membranas porosas que permitan el paso del flujo iónico sin oponer mucha resistencia al mismo, de modo que no afecte en gran medida a la impedancia interna de la batería. Como materiales para la elaboración de separadores se utilizaron polímeros como poliolefinas, más concretamente polietileno y polipropileno. Estos materiales cumplen bastante bien con las características que debe tener un buen separador. Con el avance de la investigación tecnológica se introdujeron nuevos materiales para la elaboración de separadores con el objetivo de suprimir el crecimiento dendrítico que deteriora la batería, aumentar el voltaje de trabajo y en general aumentar la vida útil de la batería. Entre estos materiales destacan polímeros como el poliacrilonitrilo (PAN) y el fluoruro de polivinilideno (PVDF) por su elevada resistencia mecánica, térmica y electroquímica, y el Polimetilmetacrilato (PMMA) por su elevada resistencia dieléctrica y afinidad por los líquidos iónicos.

4. Método EIS para la obtención del circuito equivalente.

4.1.- INTRODUCCIÓN.

A día de hoy, en el modelado y caracterización de una batería el mayor problema que se plantea es el envejecimiento. Por esa razón, es importante determinar las causas que favorecen el envejecimiento de modo que se pueda optimizar el diseño de las baterías con el fin de mejorar las prestaciones y alargar su vida útil. Se emplean dos parámetros para estudiar el envejecimiento y determinar el SOH de la batería. Por un lado, está la capacidad, que va disminuyendo a medida que la batería envejece (se puede decir que una batería llega al fin de su vida útil cuando la capacidad disminuye por debajo del 80% de su capacidad inicial). El otro parámetro que caracteriza el envejecimiento es la impedancia interna que va aumentando con el envejecimiento. Es por tanto interesante estudiar la impedancia interna de la batería mediante el uso de circuitos equivalentes.

Los elementos que se pueden encontrar en un circuito equivalente son fuentes de tensión que representan la FEM de la batería y un conjunto de resistencias, bobinas y condensadores que representan la impedancia. Para construir un buen modelo de circuito equivalente es importante que esté dotado de significado físico, es decir, que represente el conjunto de procesos que se llevan a cabo durante el funcionamiento de la batería, los cuales suponen una serie de pérdidas de potencia o caídas de tensión. Si se representa la respuesta de una batería real ante un escalón de corriente el resultado es el que aparece en la figura 4.1:

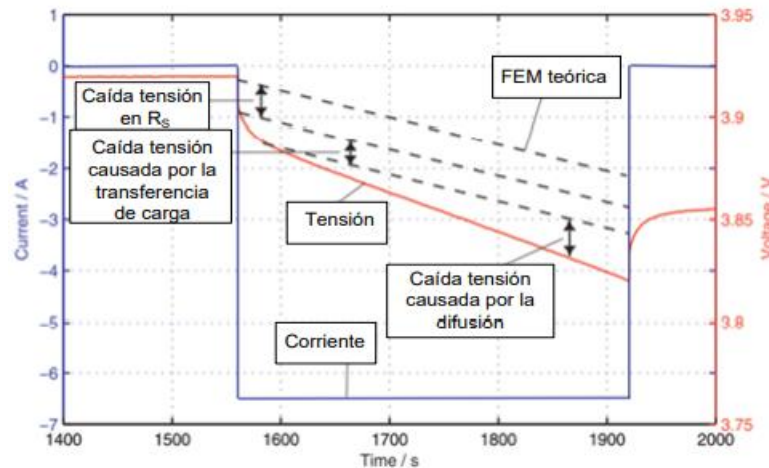


Figura 4.1. Comparación entre la FEM teórica de una batería y la FEM real donde se producen caídas de tensión debidas a los diferentes procesos electroquímicos de la batería.[5]

Como se puede apreciar hay una serie de caídas de tensión asociadas a los diferentes procesos descritos en el capítulo 3, que no ocurren simultáneamente ya que cada proceso tiene una constante de tiempo diferente. Es interesante por tanto que a la hora de construir el circuito equivalente cada proceso quede definido por uno o varios elementos del circuito. A priori unas primeras aproximaciones que den una idea de la dinámica de los procesos internos de la batería son: [16]

- La FEM se puede representar mediante una fuente de tensión.
- La conducción de electrones por los electrodos y el circuito externo, junto con la migración de iones a través del electrolito se puede representar mediante una resistencia R_s .
- La distribución de cargas que se produce al formarse la doble capa es equivalente a un condensador, por tanto este proceso se podría definir con una capacidad C_{dc} .
- El proceso de difusión puede representarse por un condensador C_{dif} en paralelo con una resistencia R_{dif} .

Fijar una relación precisa entre los procesos electroquímicos y los elementos del circuito empleando la respuesta ante un escalón de corriente, como la que se muestra en la figura 4.1,

resultaría casi imposible, ya que no se podría aislar la contribución a la impedancia interna total de cada uno de los procesos y representarlos mediante elementos del circuito. Si se observa la figura 4.1, se puede ver que se distinguen los momentos a partir de los cuales comienzan a contribuir los procesos de conducción (R_s), transferencia de carga, y difusión en la caída de tensión ya que son procesos que ocurren a diferentes velocidades, tienen constantes de tiempo diferentes. Sin embargo, otros procesos como la capacidad de doble capa o la SEI no quedan representados en la respuesta ante el escalón. Por esa razón, es difícil trabajar en el dominio del tiempo para llevar a cabo una propuesta correcta de circuito equivalente con significado físico. Para solucionar este problema se recurre al método de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).[17]

4.2.- TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

La técnica EIS es una técnica que permite obtener una respuesta de un sistema electroquímico ante una señal de entrada eléctrica. Es una técnica no destructiva, la cual opera en el dominio de la frecuencia. Consiste en aplicar al sistema una señal sinusoidal de tensión o corriente de una frecuencia variable de baja amplitud, obteniéndose una señal de salida también sinusoidal. Esta técnica se puede aplicar en cualquier etapa de la vida útil de baterías y de todo tipo de sistemas electroquímicos desde la fase de desarrollo para hacer una evaluación inicial o para caracterizar el envejecimiento.

Así, los ensayos EIS consisten en hacer un barrido de frecuencias, que pueden ir desde frecuencias bajas del orden de mHz hasta frecuencias del orden de MHz. Se pueden realizar de dos maneras diferentes[18]:

- Modo potencioestático: se aplica una tensión sinusoidal al sistema y se mide la corriente de salida.
- Modo galvanostático: se aplica una corriente sinusoidal y se mide la tensión.

Al obtener medidas en alterna de tensión y corriente se puede calcular la impedancia. Lo interesante de este método es que al hacer el barrido de frecuencias se pueden aislar todos los procesos electroquímicos internos que tienen lugar en las baterías, ya que al tener constantes de tiempo diferentes en función de la frecuencia que se aplique a la señal de entrada se excitarán unos procesos u otros. Por ejemplo, a altas frecuencias se excitarán fenómenos inductivos que tienen lugar en los materiales conductores como se verá más adelante. A bajas frecuencias tendrán lugar los procesos más lentos como la difusión y a frecuencias intermedias ocurrirán fenómenos capacitivos como ocurre en la doble capa eléctrica. En resumen, con este método lo que se pretende es calcular el valor de la impedancia a partir de las señales de tensión y corriente de frecuencia variable, y representarla mediante diagramas a partir de los cuales poder obtener un modelo del tipo circuito equivalente.

4.2.1- CIRCUITOS EN ALTERNA E IMPEDANCIA COMPLEJA.

Para llevar a cabo un ensayo EIS correcto, se debe trabajar aplicando señales de excitación de baja intensidad de modo que la batería o sistema electroquímico que se esté estudiando se comporte de forma lineal (que la corriente y la tensión sean proporcionales) y estable (que no se modifique el estado de carga SOC). La señal sinusoidal de salida tendrá la misma frecuencia que la entrada, pero con un cierto desplazamiento de fase [19]. Ver figura 4.2

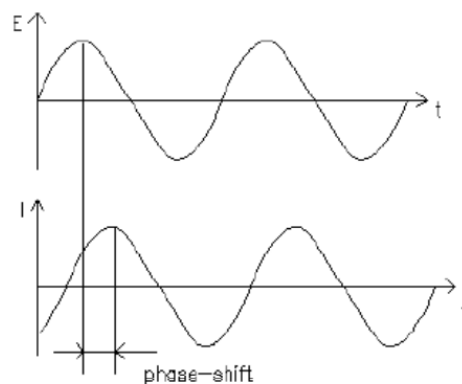


Figura 4.2. Señal sinusoidal de la tensión y de la corriente con un desfase entre si [19].

El desplazamiento de fase que se muestra en la figura es debido al efecto de la impedancia del sistema, se puede calcular la impedancia relacionando la tensión E y la corriente I mediante la ley de Ohm:

$$Z = \frac{E}{I} \quad (4.1)$$

Al estar trabajando con sinusoides las expresiones que toman las señales de tensión y corriente en el dominio del tiempo son las siguientes:

$$E = E_0 \operatorname{sen}(\omega t) \quad (4.2)$$

$$I = I_0 \operatorname{sen}(\omega t + \varphi) \quad (4.3)$$

Donde φ es el ángulo de fase que representa el desplazamiento entre las sinusoides de entrada y salida, ω es la frecuencia angular que se relaciona con la frecuencia f de la forma:

$$\omega = 2\pi f \quad (4.4)$$

Por tanto, aplicando la ley de Ohm la impedancia resultante sería:

$$Z = \frac{E_0 \operatorname{sen}(\omega t)}{I_0 \operatorname{sen}(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\operatorname{sen}(\omega t)}{\operatorname{sen}(\omega t + \varphi)} \quad (4.5)$$

El problema de esta expresión para la impedancia es que resulta demasiado engorroso trabajar con ella, por esa razón, es conveniente pasar del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia y trabajar con fasores, que representan gráficamente un número complejo, y se utilizan para definir una oscilación, como se muestra en la imagen (ver figura 4.3):

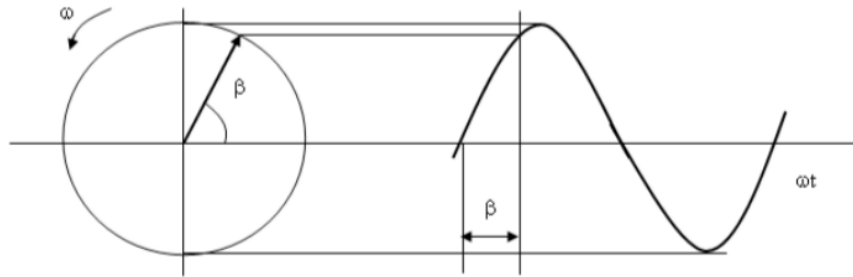


Figura 4.3. Relación entre un fasor y la señal sinusoidal [19].

Un fasor es por tanto un vector cuyo módulo representa la amplitud de la señal sinusoidal, el ángulo de desfase y gira en el sentido contrario a las agujas del reloj a una frecuencia ω constante.

La representación fasorial de las sinusoides de la tensión y la corriente se puede realizar de forma sencilla mediante la relación de Euler si las señales sinusoidales las convertimos en cosenoidales de la siguiente manera:

$$A = A_{max} \operatorname{sen}(\omega t + \varphi) = A_{max} \cos\left(\omega t + \varphi - \frac{\pi}{2}\right) \quad (4.6)$$

Por tanto, tomando la señal de tensión como referencia (ángulo de desfase 0) las señales en forma cosenoidal quedarían de la forma:

$$E = E_0 \cos(\omega t) \quad (4.7)$$

$$I = I_0 \cos(\omega t - \varphi) \quad (4.8)$$

Y aplicando la relación de Euler cuya expresión es:

$$e^{j\varphi} = \cos\varphi + j \operatorname{sen}(\varphi) \quad (4.9)$$

La representación fasorial de la tensión y la corriente sería:

$$E = E_0 e^{j0} = E_0 \cos(0) + j E_0 \operatorname{sen}(0) = E_0 \quad (4.10)$$

$$I = I_0 e^{j(-\varphi)} = I_0 \cos(\varphi) - j I_0 \operatorname{sen}(\varphi) \quad (4.11)$$

Y por tanto el cálculo de la impedancia sería mucho más sencillo resultando:

$$Z = \frac{E_0}{I_0 e^{j(-\varphi)}} = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0 (\cos(\varphi) + j \operatorname{sen}(\varphi)) \quad (4.12)$$

Donde la parte real de la impedancia es la componente resistiva y la parte imaginaria la componente reactiva.

Si se aplican estas relaciones a los elementos del circuito (resistencias, bobinas y condensadores), su representación fasorial sería [19]:

$$Z_R = R \quad (4.13)$$

$$Z_L = j\omega L = jX_L \quad (4.14)$$

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} = -jX_C \quad (4.15)$$

Como reflejan la ecuación (4.13), para el caso de la resistencia se puede ver que solo tiene componente real y es independiente de la frecuencia aplicada. En un circuito de alterna las resistencias se oponen al paso de la corriente eléctrica debido a la disipación de calor por efecto Joule: la tensión y la corriente en las resistencias están en fase. Si se observan las expresiones fasoriales para las bobinas y los condensadores (ecuaciones 4.14 y 4.15) se puede ver que solo tienen componente imaginaria. Esto se traduce en un adelanto o retraso del ángulo de fase.

En el caso de los condensadores, la corriente está adelantada con respecto a la tensión. Esto se debe a que al ser los condensadores dispositivos que acumulan energía, se cargan cuando la

oscilación hace aumentar la tensión pero al disminuir esta, los condensadores se descargan liberando la energía acumulada en forma de corriente haciendo que la fase de la misma se adelante con respecto a la tensión. A frecuencia 0 (corriente continua) la impedancia del condensador vale infinito, el condensador se comporta como un circuito abierto. A frecuencia infinita, la impedancia del condensador sería nula, resultando por tanto en un cortocircuito.

En el caso de las bobinas ocurre el fenómeno inverso, la corriente está atrasada con respecto a la tensión, ya que al aplicar tensión sinusoidal a la bobina en esta se induce una fuerza contraelectromotriz que se opone al paso de corriente provocando que la fase de la misma se retrase con respecto a la tensión aplicada. En las bobinas a frecuencia 0 no se produce inducción de la FEM que se opone al paso de corriente, siendo la impedancia nula y por tanto su funcionamiento será como el de un cortocircuito. Sin embargo, a frecuencia infinita, la FEM inducida es tan elevada que se opone totalmente al paso de corriente, siendo la impedancia en este caso infinita y por tanto el comportamiento se asocia al de un circuito abierto.

Teniendo claros estos conceptos básicos del funcionamiento de los circuitos y de los diferentes componentes en corriente alterna, se puede modelar el circuito equivalente para la impedancia interna de la batería llevando a cabo combinaciones de dichos componentes. Para ello es necesario llevar a cabo una representación gráfica de la impedancia a diferentes frecuencias y en base a ella modelar el circuito.

4.2.2- REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA IMPEDANCIA COMPLEJA.

Para llevar a cabo la representación gráfica de la impedancia compleja se pueden utilizar dos tipos de diagramas, el diagrama de Bode y el diagrama de Nyquist. En los diagramas de Bode se representa por un lado el logaritmo del módulo de la impedancia en función del logaritmo de la frecuencia angular y por otro el ángulo de fase con respecto al logaritmo de la frecuencia, que representa el desfase entre las señales de corriente y tensión. Un ejemplo de diagrama de Bode de un circuito eléctrico se muestra en la figura 4.4:

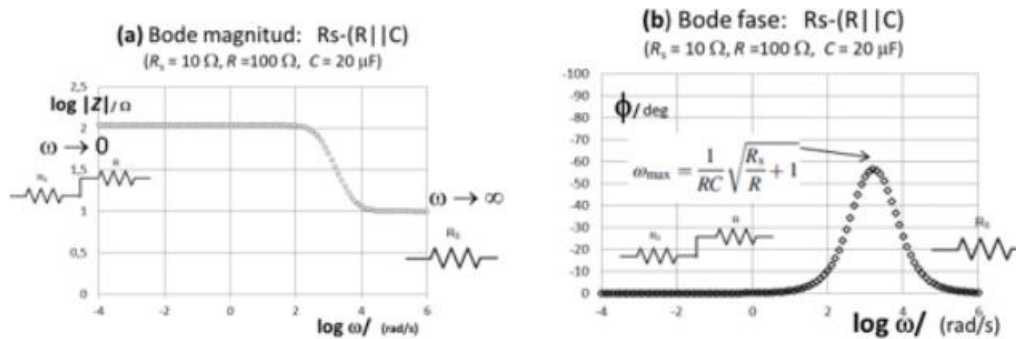


Figura 4.4. Diagrama de bode del módulo y ángulo de fase de un circuito $R_s-(R/C)$ [19]

Como se puede ver en la figura 4.4, en el diagrama de Bode del módulo de la impedancia a frecuencia 0 el condensador se comporta como un circuito abierto y por tanto la impedancia se debe solo a las resistencias en serie. El ángulo de fase es 0 ya que como se vio anteriormente la tensión y la corriente están en fase en las resistencias. A medida que la frecuencia aumenta entra en juego el condensador, modificando el valor del módulo de Z . En el diagrama de fase se puede ver cómo en el momento en que el condensador contribuye a Z se produce un pico del ángulo de fase, lo que supone que hay adelanto de fase de la corriente respecto a la tensión. Cuando la frecuencia tiende a infinito, el condensador actúa como un cortocircuito y por tanto la Z equivale solo a la resistencia en serie, el ángulo de fase vuelve a ser nulo.

Por otro lado, en el diagrama de Nyquist de la impedancia de una batería se representa la componente imaginaria de la impedancia cambiada de signo en el eje de ordenadas y la componente real en el eje de abscisas. De este modo, al realizar el barrido de frecuencias, se tiene una representación gráfica de cómo varia Z con la frecuencia.

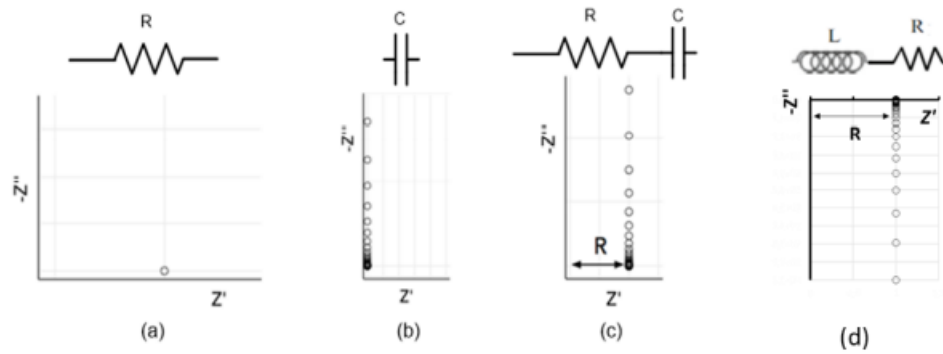


Figura 4.5 Diagramas de Nyquist de los diferentes componentes de un circuito (a) Resistencia, (b) condensador, (c) condensador en serie con resistencia, (d) bobina en serie con resistencia.[19]

En los diagramas de Nyquist de las bobinas y los condensadores (ver figura 4.5), al tener su impedancia solo componente imaginaria, su representación se reduce a una vertical, negativa en el caso de las bobinas y positiva para los condensadores ya que, por convenio, en el caso de las baterías, la componente imaginaria se representa cambiada de signo. La resistencia solo tiene componente real, por esa razón la representación de circuitos de resistencias en serie con condensadores o bobinas, la vertical se desplaza en función del valor de la resistencia.

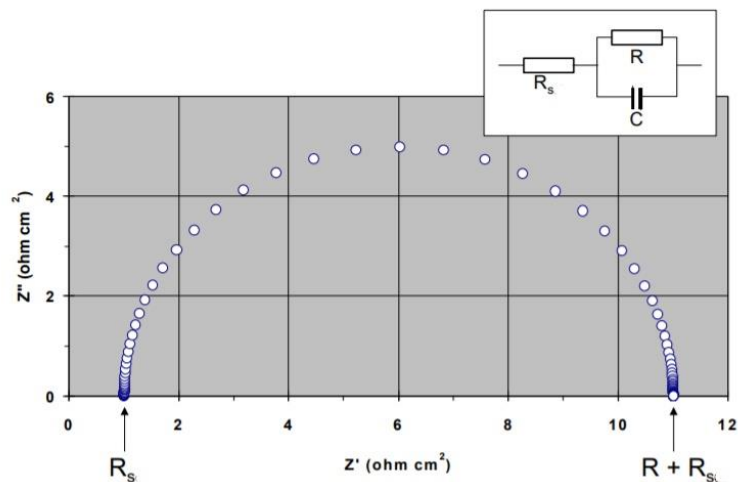


Figura 4.6. Nyquist de un circuito formado por resistencia en serie con condensador en paralelo con otra resistencia $R_s(C//R)$.

En la figura 4.6 se muestra cómo el diagrama de Nyquist del circuito de resistencia en serie con un condensador en paralelo con otra resistencia tiene forma de semicircunferencia. La impedancia a frecuencia 0 corresponde al extremo derecho del arco en el cual el condensador actúa como circuito abierto, la impedancia en este punto se debe a la resistencia R_s en serie con R , no hay componente imaginaria. A medida que va aumentando la frecuencia el valor de Z traza el arco de derecha a izquierda. En el punto máximo de Z la frecuencia coincide con la constante de tiempo del paralelo $R//C$, $\tau = RC$, esto es, el tiempo que tarda el condensador en cargarse o descargarse si la corriente fuera continua. Cuando la frecuencia tiende a infinito el condensador se comporta como un circuito abierto. En este punto no hay componente imaginaria, la impedancia es puramente resistiva igual al valor de R_s .

4.3 DIAGRAMA EIS EXPERIMENTAL DE UNA BATERÍA DE IONES DE LITIO

Como se explicó en este capítulo, con el método EIS se pretende separar los diferentes procesos con diferentes constantes de tiempo que tienen lugar en la batería. Es importante que el ensayo EIS se lleve a cabo en condiciones de linealidad y estabilidad. Para ello, la señal aplicada a la batería debe ser de muy baja intensidad de modo que las señales de tensión y corriente sean proporcionales y no se modifique el estado de carga ni la FEM de la batería. El método más indicado para llevar a cabo el ensayo EIS es el galvanostático, ya que un error en la señal de tensión aplicada si se empleara el método potencioestático, por pequeño que fuera (del orden de mV) daría lugar en baterías que tienen muy baja impedancia a corrientes lo suficientemente elevadas como para modificar el estado de carga de la batería y alejarla del comportamiento lineal.

En funcionamiento normal, las baterías operan de forma no lineal. Realizar una aproximación al circuito equivalente en estas condiciones lleva a modelos extremadamente complejos carentes de interpretación física sencilla. Por esa razón resulta interesante llevar a cabo el ensayo en

condiciones lineales, ya que se obtienen modelos con los cuales se puede obtener información de cómo funcionan los procesos internos, lo cual es útil para el diseño y optimización de baterías.

A la hora de representar los valores de la impedancia compleja resultantes del ensayo EIS es importante que en el diagrama queden diferenciados los diferentes procesos descritos en el capítulo 3, por ello es recomendable utilizar el diagrama de Nyquist para hacer la representación [20].

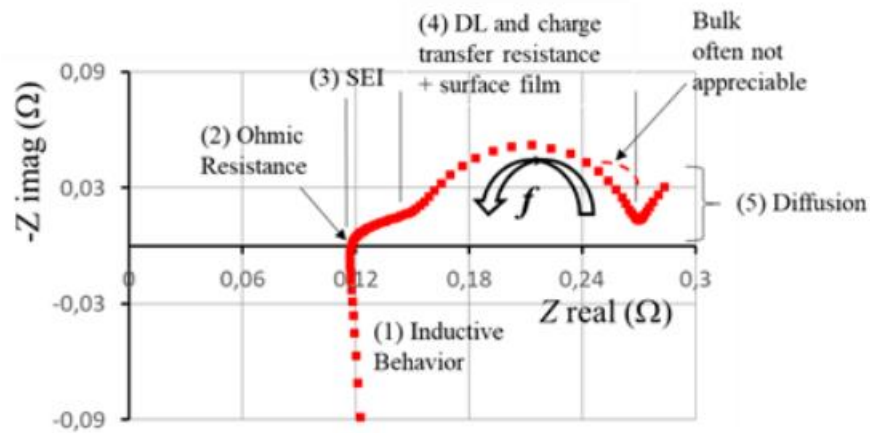


Figura 4.7. Nyquist experimental de batería de litio con las diferentes zonas correspondientes a los procesos electroquímicos bien diferenciadas [21].

En la figura 4.7 correspondiente al diagrama de Nyquist de una batería se puede ver cómo hay 5 zonas claramente diferenciadas [21]:

- Zona 1: correspondiente al comportamiento inductivo a alta frecuencia ($> 1\text{kHz}$) producido en los colectores metálicos, electrodos y cables conectores y en la propia carcasa metálica. A estas frecuencias tan elevadas el comportamiento de la batería se podría aproximar al de una bobina.
- Zona 2: correspondiente a la conducción de electrones por los electrodos y el circuito externo, y al transporte de iones de Li por el seno del electrolito que provoca que se produzca el flujo de corriente eléctrica por el interior de la batería. En esta región el

comportamiento es puramente resistivo, corresponde al punto de corte de la curva de Z con el eje real y se puede modelar como una resistencia óhmica en serie.

- Zona 3: correspondiente a la impedancia producida en la interfase sólido-líquido (SEI) del ánodo de grafito. En esta región se observa comportamiento capacitivo.
- Zona 4: correspondiente a la capacitancia de doble capa y a la resistencia a la transferencia de carga.
- Zona 5: correspondiente a la difusión.

En algunos casos, cuando las constantes de tiempo de la interfase sólido-líquido y la capacitancia de doble capa junto con la transferencia de carga son muy similares, las zonas 3 y 4 no se diferencian. Esto complica modelar esa región de la curva.

4.4 COMPONENTES DEL CIRCUITO EQUIVALENTE: ELEMENTO DE FASE CONSTANTE (CPE).

Si se presta atención a las regiones 3 y 4 del diagrama Nyquist experimental de la batería, a priori se observa que la curva de la impedancia traza arcos. Cada arco corresponde a un proceso de la batería, puede haber uno o varios arcos en esta región de la curva. Teniendo en cuenta el Nyquist de la figura 4.6 correspondiente a paralelos R//C es lógico suponer que se puede modelar estas zonas de la gráfica mediante varios circuitos R//C en serie [22].

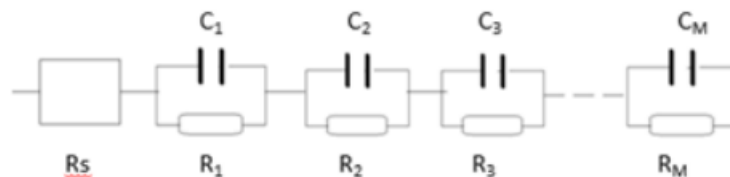


Figura 4.8. Circuito equivalente de la batería construido con circuitos R//C en serie sin significado físico.

Con este modelo se puede conseguir reproducir matemáticamente el comportamiento de la batería añadiendo tantos R//C como sean necesarios. El problema de estos modelos es que se pierde el significado físico, pues no se establece una relación entre los procesos electroquímicos y los componentes del circuito equivalente. Para solucionar este problema en lugar de utilizar condensadores se utilizan lo que se denominan elementos de fase constante o CPE por sus siglas en inglés [19].

Los CPE, a diferencia de los condensadores, pueden generar desfases distintos de 90° que es el desfase que genera un condensador. Equivaldrían a muchos (o infinitos) circuitos R//C en serie. En función de los parámetros de diseño de los CPE se pueden generar desfases de -90° a 90°. La impedancia de un CPE viene dada por la ecuación:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} = \frac{\cos\left(\frac{\pi n}{2}\right)}{Q\omega^n} - j \frac{\sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)}{Q\omega^n} \quad (4.16)$$

Donde Q es el coeficiente del CPE y n es un coeficiente ligado al ángulo de fase que puede tomar cualquier valor en el intervalo (-1 < n < 1). Si n=1 sería equivalente a un condensador, si n=0 sería una resistencia y si n=-1, una bobina.

Por tanto, la región 3 y 4 del diagrama de Nyquist se modelaría utilizando circuitos en serie de CPE en paralelo con una resistencia cuya impedancia se calcula mediante:

$$Z_{CPE\parallel R} = \frac{R}{1 + RQ(j\omega)^n} = \frac{R(1 + RQ\omega^n \cos\frac{n\pi}{2})}{1 + (RQ\omega^n)^2 + 2QR\omega^n \cos\frac{n\pi}{2}} + j \frac{R^2 Q\omega^n \sin\frac{n\pi}{2}}{1 + (RQ\omega^n)^2 + 2QR\omega^n \cos\frac{n\pi}{2}} \quad (4.17)$$

La frecuencia a la que la componente imaginaria de $Z_{CPE\parallel R}$ alcanza el máximo se denomina frecuencia característica f_c y se calcula con la ecuación:

$$f_c = \frac{1}{2\pi} \omega_c = \frac{1}{2\pi} (RQ)^{-\frac{1}{n}} \quad (4.18)$$

Gráficamente la diferencia entre un CPE en paralelo con una resistencia y el condensador en paralelo con R, es que en el caso del condensador el centro del arco siempre va a estar situado en

el eje de abscisas, sin embargo, si se emplea un CPE en paralelo con una resistencia, en función de los parámetros de diseño del CPE el centro del arco se podría situar por debajo del eje de abscisas. Ver figuras 4.9 y 4.10.

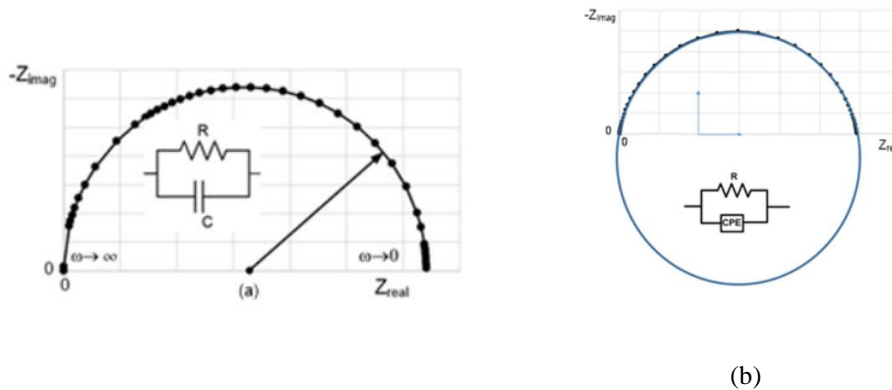


Figura 4.9. Comparación entre los diagramas de Nyquist de un circuito R/C (a) y un circuito CPE/R (b) [19]

A la hora de modelar la zona 3 y 4 de la batería correspondientes a las frecuencias intermedias, se tiene que los arcos tienen situado el centro por debajo del eje real, por esa razón se emplean CPE en paralelo con R como circuitos equivalentes para modelar los arcos de esa zona, ya que con C/R no sería posible. Ver figura 4.10

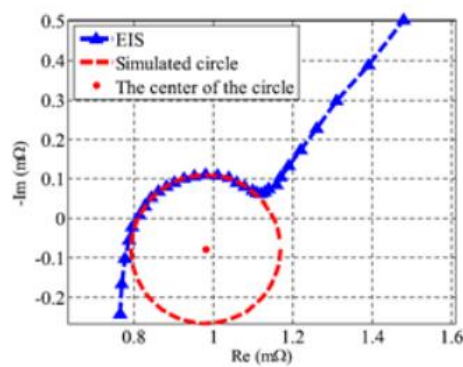


Figura 4.10. Aproximación de la zona de frecuencias intermedias de un Nyquist experimental real por un arco con centro por debajo del eje real. Y típica recta inclinada 45° en la zona de bajas frecuencias que representa la impedancia de difusión. [19]

Si se conocen las coordenadas (a,b) del centro del arco, su radio r y sus frecuencia angular característica ω_c , empleando las expresiones 4.19, 4.20 y 4.21, se pueden calcular los parámetros R (resistencia) y n y Q (del CPE) correspondientes a un paralelo R//C.

$$R = 2r \operatorname{sen} \frac{n\pi}{2} \quad (4.19)$$

$$n = \frac{2}{\pi} \operatorname{arccos} \left(\frac{-b}{r} \right) \quad (4.20)$$

$$Q = \frac{1}{R\omega_c^n} \quad (4.21)$$

En cuanto a la región de la difusión del diagrama de la batería, se tiene que la impedancia en esta zona describe una recta inclinada 45° (ver figura 4.10). En muchos casos en la bibliografía utilizan lo que se denomina elemento de Warburg [23] para modelar la difusión iónica, pero el desarrollo matemático que define este elemento se escapa de los objetivos de este trabajo. No obstante, la región de difusión se puede caracterizar como un caso particular de CPE [19] con una fase de -45° o lo que es lo mismo $n=1/2$. Por tanto la zona 5 de difusión se modela con un CPE en serie con el resto del circuito equivalente.

5. Metodología aplicada.

En este capítulo se describirá detalladamente la metodología empleada para obtener el circuito equivalente aplicando los fundamentos teóricos explicados en el capítulo 4, de modo que se obtenga un modelo que replique la impedancia interna de la batería y además tenga significado físico, o lo que es lo mismo, que cada zona del diagrama de Nyquist de la impedancia de la batería como el que se mostró en la figura (4.7) quede definido por una serie de componentes de circuito (ver figura 5.1). La problemática de aplicar esta metodología reside en las zonas 3 y 4 del diagrama de Nyquist que corresponden a la transferencia de carga junto con la capacitancia de doble capa y la interfase sólido-electrolito SEI. Lo ideal sería modelar cada arco bien diferenciado asociándolo a un proceso mediante un circuito CPE//R. Sin embargo, en la práctica se tiene que, en muchos casos, en esta región los arcos no están bien diferenciados, pudiendo ocurrir que un solo arco represente dos o más procesos. Esto es debido a que las constantes de tiempo asociadas a diferentes procesos son muy similares. Por tanto, el primer paso sería buscar un método que permita determinar el número de procesos que tienen lugar en estas zonas del Nyquist, para después modelarlas con CPE//R.

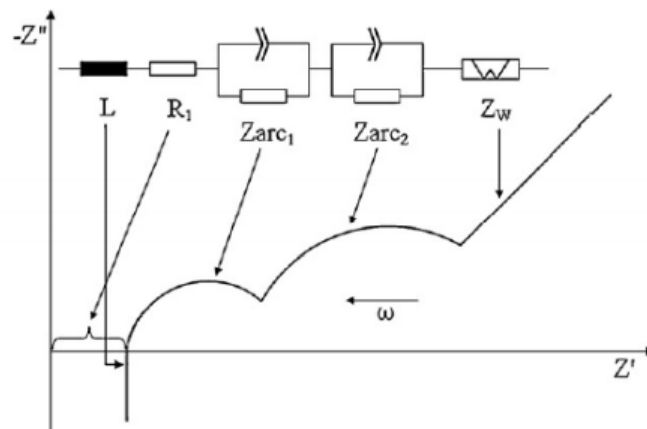


Figura 5.1. Diagrama de Nyquist ideal, con arcos bien definidos modelados mediante CPE//R [19]

Mediante la metodología propuesta de análisis gráfico del diagrama de Nyquist de impedancia de una batería se obtiene no solo el número de componentes del circuito equivalente sino también, lo que se denominan los valores iniciales o valores semilla de esos componentes del circuito equivalente, que son una primera aproximación a los datos experimentales de la impedancia, pero no serían válidos para un modelo final. Por tanto, el segundo problema que se plantea es el de realizar un ajuste mediante mínimos cuadrados no lineales complejos (CNLS) con el que obtener los valores finales de los componentes del circuito que se ajusten bien a los datos experimentales.

5.1 MÉTODOS PARA DETERMINAR EL NÚMERO DE PROCESOS DE LAS REGIONES 3 Y 4 DEL DIAGRAMA DE NYQUIST EXPERIMENTAL.

En la bibliografía se pueden encontrar 3 métodos gráficos [24], [25] para determinar cuántos procesos tienen lugar en la región de frecuencias intermedias, zonas 3 y 4 del diagrama de Nyquist o, en otras palabras, de cuántos arcos se compone dicha región. Este punto de la metodología es sumamente importante, puesto que de no identificar todos los procesos se perdería el significado físico del circuito equivalente. Estos métodos se explican brevemente a continuación:

- Método del ángulo de fase. En este método se hace uso del diagrama de Bode del ángulo de fase. En él se representa la fase de la impedancia experimental y en la región de frecuencias intermedias se producen picos correspondientes a la constante de tiempo de un proceso electroquímico. Este método tiene una serie de inconvenientes que hace que se descarte. Al modelar la impedancia de la batería mediante un circuito con una resistencia R_s en serie con circuitos CPE//R. Por un lado, la frecuencia de los picos de la impedancia experimental no coincide con la frecuencia característica de los CPE//R. Por otro, dependiendo del valor de la resistencia en serie R_s frente a las que están en paralelo con los CPE pueden no aparecer picos o aparecer superpuestos, y por último la resolución de

este método no es lo suficientemente alta ya que los picos deben estar separados al menos media década entre sí para poder afirmar que corresponden a diferentes procesos. Ver figura 5.2

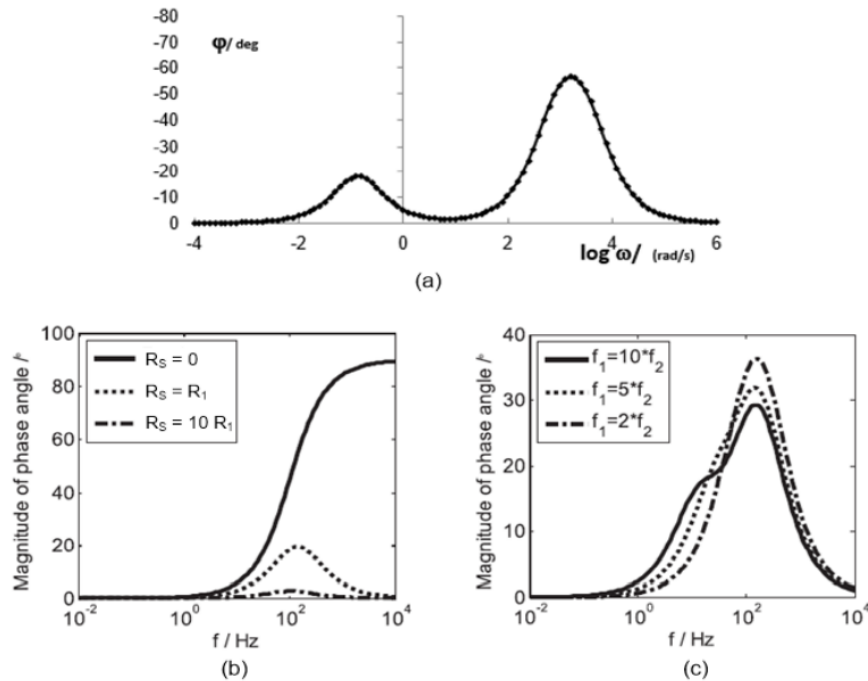


Figura 5.2. Método del ángulo de fase. (a) Bode correspondiente a un circuito de R_s en serie con 2 CPE//R cuyas frecuencias están bien separadas, (b) Influencia de la relación R_s/R_1 en un circuito R_s -CPE// R_1 , (c) influencia de la frecuencia característica en un circuito con dos CPE//R [19]

- Método de la parte imaginaria de la impedancia. En este método se representa en el diagrama de Bode lo que se denomina el coeficiente efectivo del CPE cuya expresión es la siguiente:

$$n_{eff} = \frac{d(\log|Z_{imag}|)}{d(\log f)} \quad (5.1)$$

La línea ascendente del diagrama de Bode que cruza el eje de abscisas corresponde a un proceso o CPE//R. La ventaja de este método frente al anterior es que en éste se elimina la influencia de R_s , sin embargo la resolución sigue siendo muy baja, las frecuencias características deben estar separadas al menos media década, de lo contrario las líneas ascendentes dejan de cruzarse con el eje dificultando la identificación de los procesos.

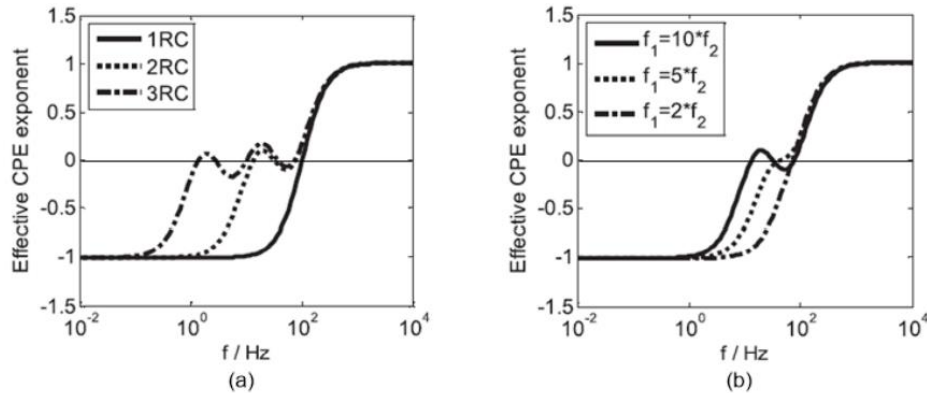


Figura 5.3 Método de la parte imaginaria. (a) circuito con tres CPE//R diferenciados (b) influencia de la frecuencia en el método para un circuito con dos CPE//R.[19]

- Método de la derivada del ángulo de fase corregido. Con este método se hace uso de los diagramas de Bode y de Nyquist. Antes de determinar el número de CPE//R de las zonas 3 y 4 del diagrama, es necesario calcular los parámetros del circuito equivalente de las demás zonas, para luego restar su impedancia a la impedancia total de la batería. Por ejemplo, a partir del diagrama de Nyquist se modelaría la zona 2, correspondiente a la resistencia en serie. A continuación, el valor de esa resistencia se restaría a los datos de impedancia experimentales para luego trabajar con el diagrama de Nyquist resultante de esa resta y modelar la siguiente zona.

Es importante que las zonas 3 y 4 se dejen para el final para poder aplicar el método del ángulo de fase corregido. El orden de modelado sería: en primer lugar, la zona 1 (comportamiento inductivo), a continuación, la zona 2 (resistencia en serie), luego la zona 5 (difusión) y al diagrama de Nyquist correspondiente a las zonas 3 y 4 que quede como

resultado de restar la impedancia de estas zonas, se le aplica el método de la derivada del ángulo para determinar cuántos procesos o CPE//R existen en esa región. El orden para modelar las zonas del Nyquist no importa siempre y cuando se modele primero la zona 1 y la última la 3 y 4.

En el método del ángulo de fase corregido se emplea el diagrama de Bode para representar la derivada del ángulo de fase de los datos experimentales de la impedancia respecto al logaritmo de la frecuencia $\dot{\beta}$. Ver figura 5.4

$$\beta = \arctan \frac{Z_{imag}}{Z_{real}} \quad (5.2)$$

$$\dot{\beta} = \frac{d|\beta|}{d \log f} \quad (5.3)$$

Los picos de esta derivada coinciden con la frecuencia característica de los CPE//R. Este método presenta una resolución en frecuencia de media década con datos simulados, además si las frecuencias características de los CPE//R están muy próximas entre sí, al superponerse las impedancias, puede ocurrir que los picos se conviertan en cambios de pendiente, por lo que la tarea de identificar el número de CPE//R quedaría sujeto a interpretación. Si se aplica este método a datos reales, el resultado sería un diagrama con muchos picos, los cuales no se sabe si se corresponden a un CPE//R o se deben al ruido. Ver figura 5.5.

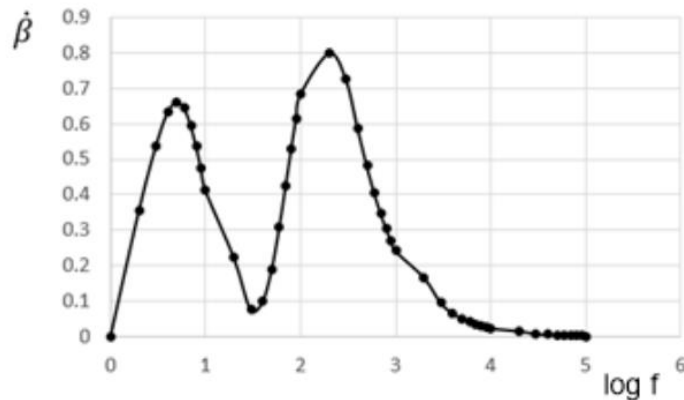


Figura 5.4. Método de la derivada del ángulo de fase corregido de un circuito con 3 CPE//R cuyas frecuencias características son 6Hz, 21Hz y 123Hz. Solo se detecta el pico correspondiente al CPE//R de 123 Hz y pico a frecuencia intermedia entre 6 y 21 Hz [19]

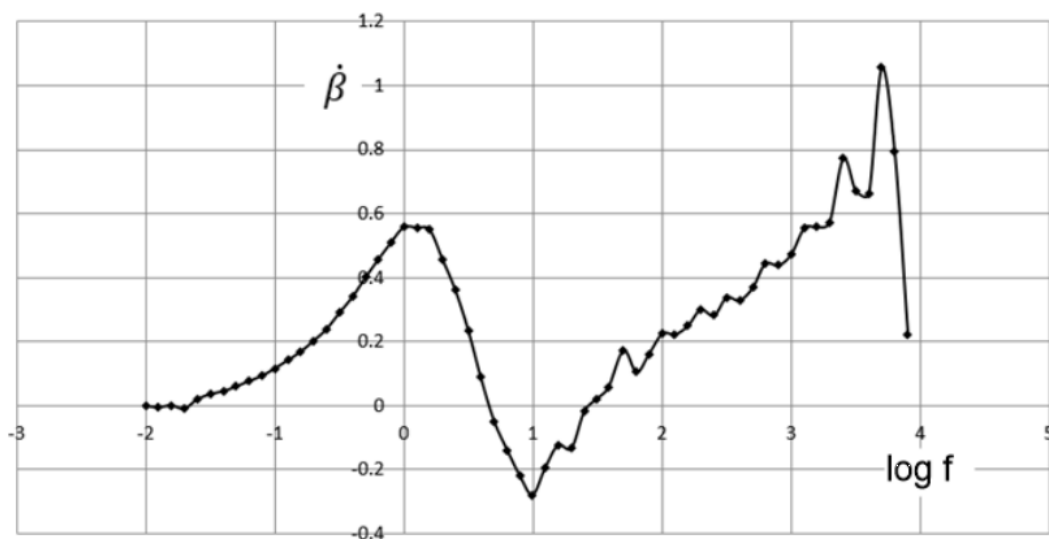


Figura 5.5. Ejemplo de aplicación del método de la derivada del ángulo corregido a datos reales.[19]

El método para identificar todos los procesos electroquímicos de la batería que se aplicara en este trabajo está basado en el método de la derivada del ángulo de fase corregido, pero con algunas variaciones [19]. Al igual que en el método descrito, se comenzará modelando por separado cada zona del diagrama para después restar la impedancia del subcircuito asociado a cada zona a la impedancia experimental de la batería, comenzando por la zona 1 y terminando con las zonas 3 y 4. En las zonas 3 y 4 para identificar los CPE//R que hay, en lugar de aplicar el método de la

derivada del ángulo con el diagrama de Bode, se emplea el diagrama de Nyquist resultante después de restar la impedancia de los subcircuitos de las demás zonas, identificando los CPE//R a partir de la propia definición de frecuencia característica de un CPE//R que es la frecuencia a la que la componente imaginaria de la impedancia alcanza el máximo. A continuación, se explica más detalladamente cómo modelar cada zona junto con la identificación de CPE//R de las zonas 3 y 4.

5.2 ZONA 1 DE COMPORTAMIENTO INDUCTIVO.

Este comportamiento se da a frecuencias elevadas (>1 kHz) (ver figura 5.6). La componente inductiva de la impedancia de la batería predomina sobre el resto, a estas frecuencias los colectores, los contactos y la propia carcasa metálica de la batería se comportan como si fueran una bobina.

Aunque en la práctica las baterías nunca van a trabajar a estas frecuencias, es importante modelar esta región para eliminar su influencia sobre el resto del diagrama de Nyquist de forma que no interfiera en la determinación de los restantes elementos del circuito.

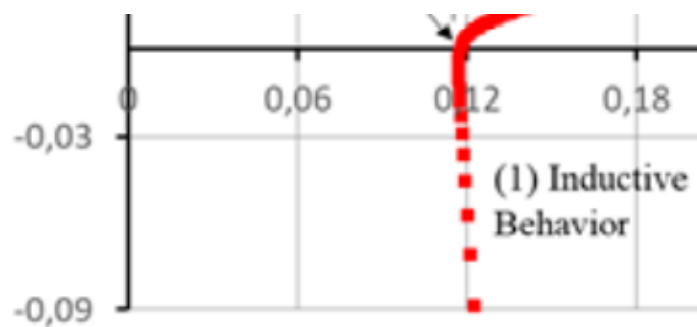


Figura 5.6. Zona de comportamiento inductivo del Nyquist de una batería de Li-ion [21].

Como se puede ver en la figura 5.6 la zona de comportamiento inductivo se corresponde a una recta casi vertical que comienza a partir de la intersección con el eje real, tras describir una ligera curva correspondiente a la transición entre zonas. Esta región del Nyquist se puede modelar mediante una inductancia L.

$$Z_{bateria} = \omega L \quad (5.4)$$

No obstante, si se observa con atención la figura 5.6 se puede ver cómo la recta correspondiente a la zona inductiva no es una vertical (como en una bobina) sino que está un poco inclinada, ya que hay un aumento de la componente real que se incrementa con la frecuencia. Este aumento resistivo se debe a lo que se denomina efecto piel en los contactos metálicos [26], y aunque su efecto se puede modelar, la influencia que tiene sobre la impedancia de la batería es prácticamente nulo, solo afecta a la zona del diagrama de Nyquist correspondiente a altas frecuencias a las que las baterías no trabajan. De todos modos, conviene separar el efecto piel del comportamiento inductivo antes de estimar L. Para ello, se elimina el efecto del aumento de los puntos experimentales correspondientes a altas frecuencias de forma que la recta inclinada de la zona 1 pasa a ser una recta vertical. A continuación, utilizando los puntos experimentales correspondientes al comportamiento inductivo, se representa mediante la herramienta Excel la componente imaginaria de dichos puntos frente a la frecuencia angular a la que están asociados y se lleva a cabo un ajuste lineal, donde la pendiente resultante corresponde al valor inicial de L. Una vez conocido L se resta su impedancia a los datos de impedancia experimental dando lugar a un diagrama de Nyquist del tipo que se muestra en la figura 5.7

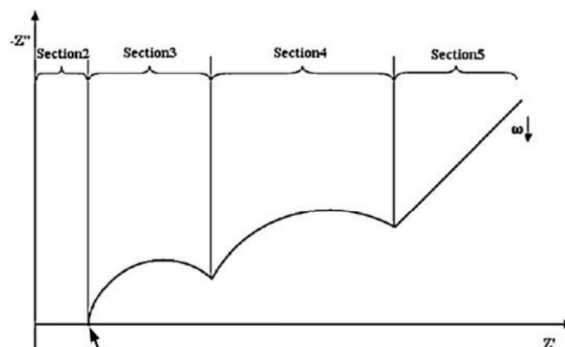


Figura 5.7. Nyquist teórico, resultado de restar la impedancia de L del comportamiento inductivo.[19]

5.3 ZONA 2 RESISTENCIA EN SERIE.

Tomando el diagrama de Nyquist después de restarle la impedancia correspondiente al comportamiento inductivo, el valor de la resistencia en serie corresponde al punto de corte del diagrama de Nyquist con el eje real. Se toma el diagrama de Nyquist sin la impedancia de la región inductiva y no el original ya que con la impedancia inductiva hay cierto desplazamiento de la intersección del diagrama de Nyquist con el eje real y de este modo se corrige ese desplazamiento.

Conocido el valor de la resistencia en serie R_s , se resta al Nyquist dicha resistencia. El diagrama resultante pasa por el origen como se muestra en la figura (5.8).

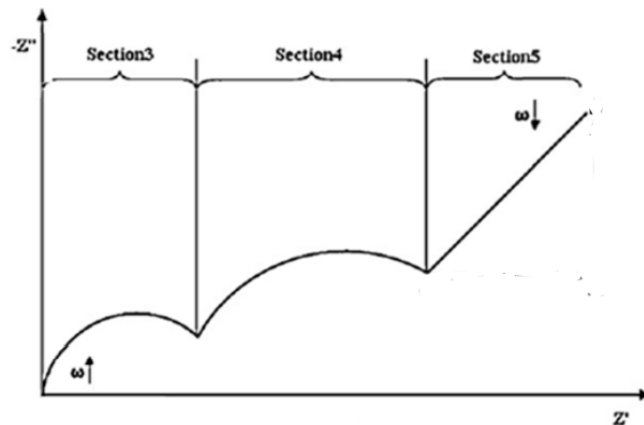


Figura 5.8 Nyquist teórico una vez restada la impedancia de la zona inductiva L y la resistencia en serie R_s de modo que pase por el origen.[19]

5.4. ZONA 5. DIFUSIÓN

La difusión se da en la región de baja frecuencia por tratarse del proceso más lento que tiene lugar en la batería. En esta zona la impedancia está representada por una recta con una pendiente

de aproximadamente 45°. Como se mencionaba en el capítulo anterior esta zona del diagrama de Nyquist se puede aproximar a un CPE en serie con el resto del circuito equivalente [19]. Los parámetros de dicho CPE se extraen fácilmente del diagrama de Nyquist.

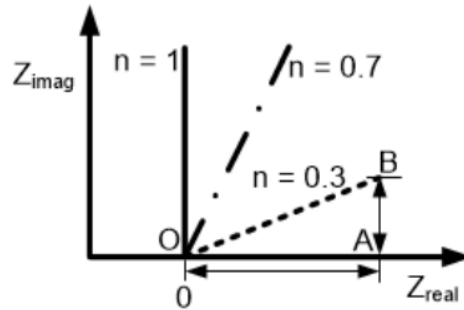


Figura 5.9. Nyquist de diferentes CPE con diferente coeficiente n [19]

Tomando como referencia la figura 5.9 el coeficiente n del CPE se puede calcular a partir de la pendiente de la recta mediante la siguiente expresión:

$$n = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{AB}{OA}\right) \quad (5.5)$$

En el diagrama de Nyquist de la figura 5.10 puede observarse quienes serían AB y OA .

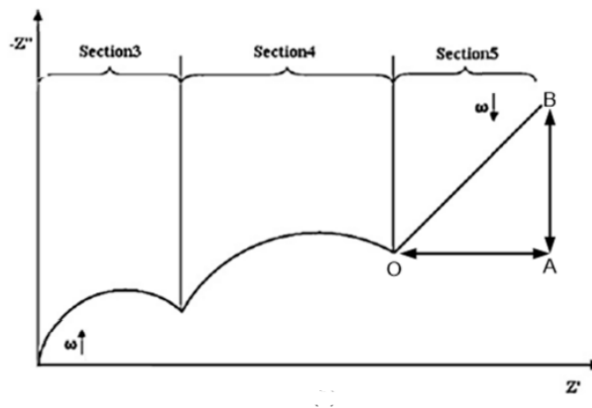


Figura 5.10. Nyquist teórico sin R_s y la impedancia de la zona inductiva para el cálculo del CPE de difusión.[19]

Aplicando la ecuación (5.5) a la recta de la zona de difusión del Nyquist se calcula el valor de n . Para calcular el parámetro Q del CPE se utiliza la ecuación:

$$Q = -\frac{\text{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{Z_{\text{imag}}(\omega = \omega_{\text{min}})\omega_{\text{min}}^n} \quad (5.6)$$

Donde $Z_{\text{imag}}(\omega = \omega_{\text{min}})$ corresponde al valor que toma la componente imaginaria en el punto B de la figura (5.10). Ya calculados los parámetros del CPE de difusión se calcula la impedancia de éste mediante la ecuación (4.15) para posteriormente restarle su valor al diagrama de Nyquist de la figura 5.8. (Ver figura 5.11)

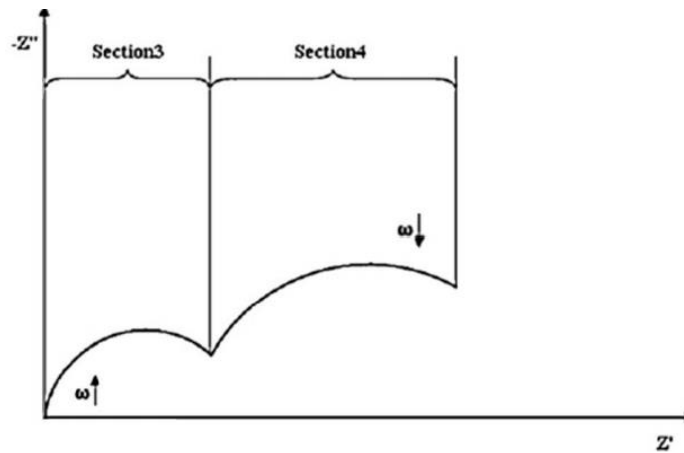


Figura 5.11. Nyquist teórico con el efecto de la impedancia inductiva, la resistencia en serie y la impedancia de la difusión corregidos.[19]

5.5. ZONAS 3 Y 4: CAPACITANCIA DE DOBLE CAPA, TRANSFERENCIA DE CARGA Y SEI.

Las zonas 3 y 4, como se explicaba anteriormente, son las zonas que presentan más dificultad a la hora de modelar, ya que en los diagramas de Nyquist correspondientes a estudios de baterías reales no siempre aparecen bien diferenciados los arcos asociados a los procesos. En algunos casos hasta un solo arco podría asociarse a más de un proceso. Que los arcos estén más o menos diferenciados depende de si las constantes de tiempo de los diferentes procesos son suficientemente diferentes, o en otras palabras, que las frecuencias características de los CPE//R que representan tales procesos estén lo suficientemente separadas.

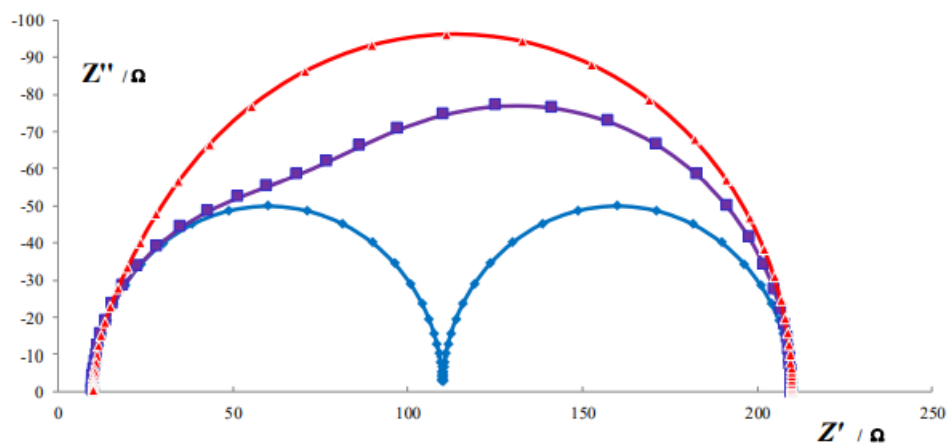


Figura 5.12. Comparación de Nyquist de circuitos con dos CPE//R₂ con diferentes frecuencias características.[19]

En el caso ideal, las zonas 3 y 4 del diagrama de la batería presentarían arcos bien definidos como el diagrama azul de la figura (5.12), con las frecuencias características de los CPE//R bien separadas. No obstante, en los casos reales la forma de las zonas 3 y 4 se asemejarían más a los diagramas morado y rojo donde resulta difícil distinguir los arcos.

Como solución a este problema se plantea utilizar la propia definición de frecuencia característica del CPE//R para discernir cuántos procesos hay, donde la frecuencia característica del CPE//R es la frecuencia a la que la componente imaginaria de la impedancia alcanza el máximo.

Teniendo este concepto claro y partiendo del diagrama de Nyquist de la batería con los efectos de la impedancia inductiva, la resistencia en serie y la impedancia asociada a la difusión corregidos, la forma de proceder sería la siguiente. Con ayuda de Excel, en la tabla de valores de impedancia a partir de los cuales se representa el diagrama de Nyquist de las zonas 3 y 4 con las demás impedancias corregidas, se buscaría en orden ascendente de frecuencias, es decir, de derecha a izquierda en el diagrama de Nyquist, el valor máximo de la componente imaginaria y la frecuencia a la que se produce: se considera que esa sería la frecuencia característica del CPE//R que se va a modelar. A continuación, sobre el diagrama de Nyquist se traza una circunferencia del mayor radio posible cuyo valor máximo coincida con el máximo de Z_{imag} , que pase por la mayor parte de puntos posible del diagrama de Nyquist y cuyo centro este por debajo del eje de abscisas. Ver figura 5.13.



Figura 5.13. Trazado de la mayor circunferencia posible para determinar el primer CPE.[19]

Conocidos el radio y las coordenadas del centro de la circunferencia se calculan los parámetros del CPE//R a partir de las relaciones (19) a (21) y su impedancia mediante la ecuación (16).

La impedancia de este primer CPE//R se resta al diagrama de Nyquist, al igual que con las impedancias de los demás procesos. Se repite el mismo proceso con el diagrama de Nyquist resultante de la resta para identificar el segundo CPE//R y calcular sus parámetros. Lo mismo ocurre con los sucesivos CPE//R, es un proceso iterativo que finaliza cuando todos los puntos del diagrama de Nyquist queden por debajo del eje de abscisas, indicativo de que se han identificado todos los CPE//R. Ver figura 5.14.

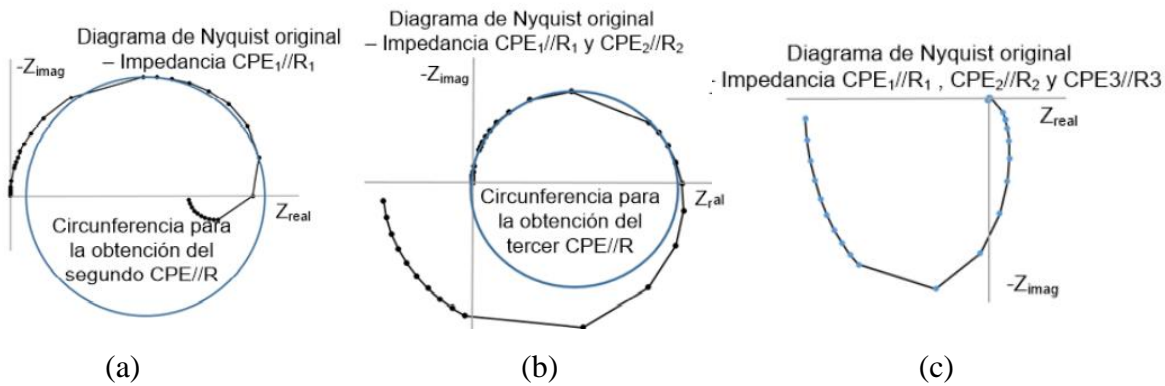


Figura 5.14.(a) identificación del segundo CPE//R (b) identificación del tercer CPE//R (c) Nyquist con todos los puntos por debajo del eje de abscisas después de restar la impedancia de los tres CPE//R.[19]

Esta metodología sirve para obtener unos buenos valores iniciales para los CPE//R a partir de los cuales hacer un correcto ajuste a los datos experimentales de partida.

5.6. AJUSTE CNLS

Después de calcular todos los valores iniciales de los parámetros del circuito equivalente hay que llevar a cabo un ajuste por mínimos cuadrados no lineales complejos para obtener los valores finales de los elementos del circuito, de manera que se ajusten de la mejor manera posible a los datos experimentales de impedancia de la batería. Para realizar el ajuste se emplea la herramienta de software Gamry Echem Analyst, en la que se introduce el modelo de circuito equivalente con los valores iniciales de los parámetros, junto con los datos experimentales y mediante un proceso iterativo devuelve los valores finales.

6. Resultados experimentales

Se ha llevado a cabo un estudio de una celda de iones de litio marcada con la referencia CY8 con un SOC del 50% y a una temperatura de 23°C. Aplicando la teoría y la metodología detallada anteriormente, partiendo de los datos de impedancia de la batería CY8 medidos experimentalmente en modo galvanostático con el potenciostato/galvanostato Gamry Reference 3000, se obtuvo un circuito equivalente de la impedancia de la batería, así como los valores de sus componentes. A continuación, se detallarán sección por sección del diagrama de Nyquist de la celda CY8 (ver figura 6.1) los resultados obtenidos para el modelo de circuito equivalente.

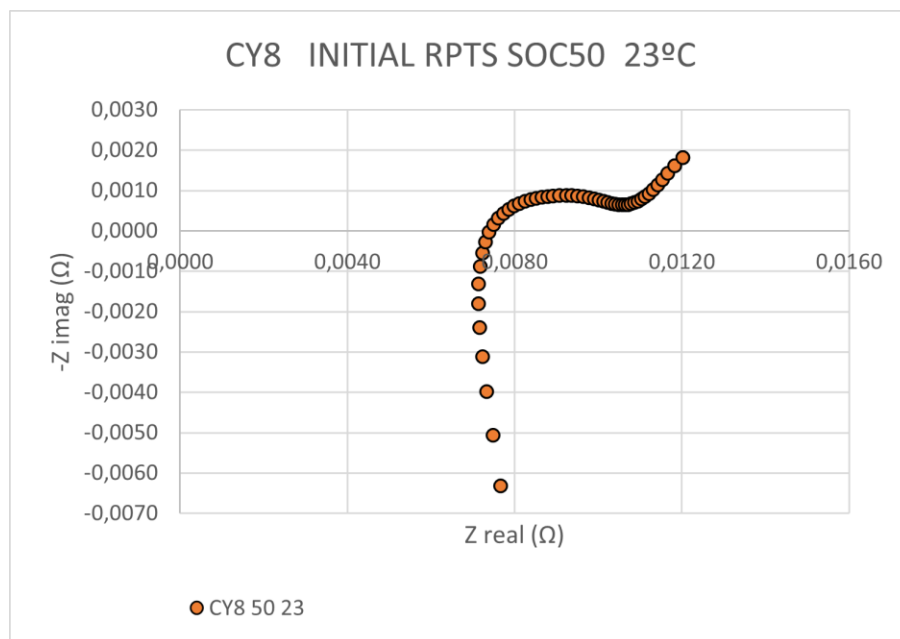


Figura 6.1. Diagrama de Nyquist experimental de la celda CY8 con un SOC del 50% y 23°C.

6.1. ZONA DE COMPORTAMIENTO INDUCTIVO.

En esta región del diagrama se analizan los puntos asociados al comportamiento inductivo, es decir los que forman una recta tras la curvatura de transición entre las zonas 1 y 2. Ver figura 6.2

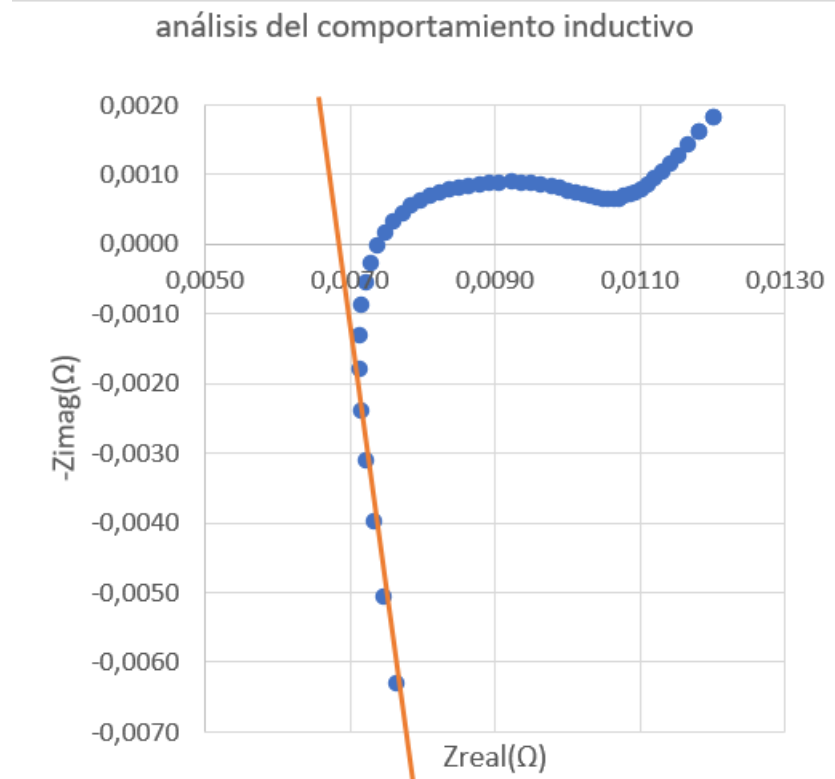


Figura 6.2. Determinación de los puntos experimentales de Z a alta frecuencia que componen la zona inductiva del Nyquist de la celda.

Antes de calcular L se debe comprobar que el aumento de la resistencia con la frecuencia debido al efecto piel es lineal, para ello se representa la componente real de la impedancia de la zona inductiva (ver figura 6.2) frente a la frecuencia y se lleva a cabo un ajuste lineal (ver figura 6.3).

Este efecto no se tiene en cuenta a la hora de modelar.

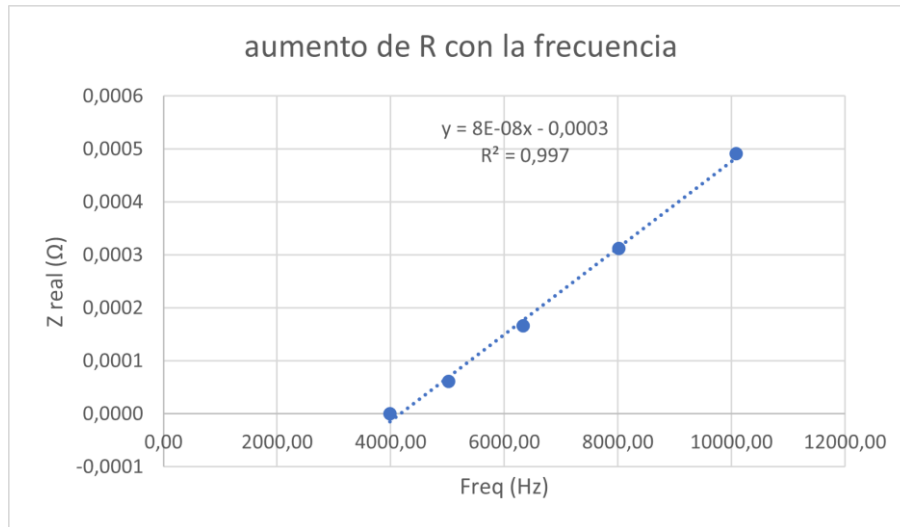


Figura 6.3. Ajuste lineal del aumento resistivo debido al efecto piel en función de la frecuencia

De acuerdo con el ajuste mostrado en la figura 6.3, se obtuvo un coeficiente R^2 de 0.997, por lo que se puede asumir que la componente resistiva de la impedancia aumenta linealmente con la frecuencia. Este efecto a frecuencias muy elevadas afectaría al resto de la impedancia de la batería, no obstante, por debajo de una cierta frecuencia no tiene ninguna influencia significativa. Por esa razón no es necesario incluirlo en el modelo, ya que por encima de esa frecuencia no interesa el comportamiento de la batería, al menos en este trabajo.

Ya estudiado el aumento resistivo con la frecuencia en la zona 1 del diagrama de Nyquist se procede ahora a calcular el valor semilla de L de la bobina del circuito equivalente. Para ello tomando como referencia los puntos experimentales de la región inductiva (ver figura 6.2), se representa la componente imaginaria de la impedancia en función de la frecuencia y se lleva a cabo un ajuste lineal. De acuerdo con la recta de ajuste y la ecuación 5.4, el valor de L equivaldría a la pendiente de la recta.

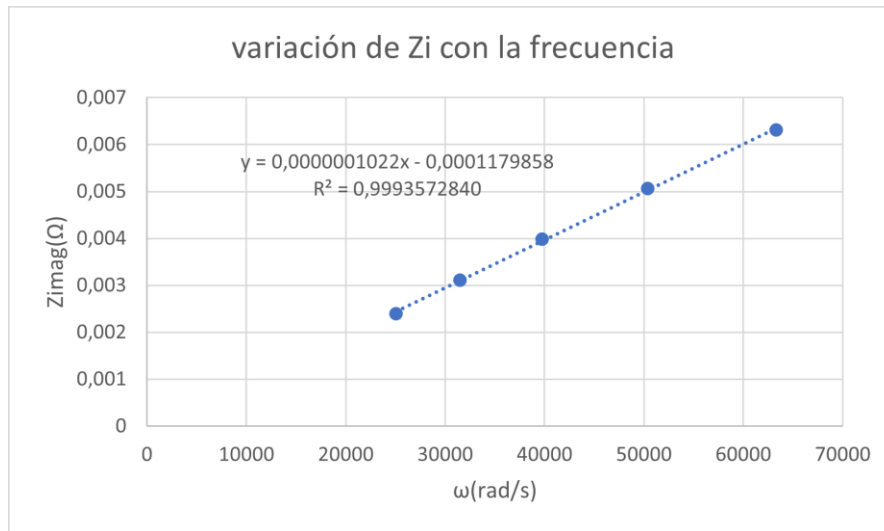


Figura 6.4. Ajuste lineal de Z_{imag} en función de la frecuencia angular

Como se puede ver en la figura 6.4 se obtuvo un buen ajuste con un coeficiente $R^2 = 0,9993$, de la pendiente de la ecuación de la recta se extrae L con un valor de $1,022 \cdot 10^{-7}$ H. Este es el valor semilla para la bobina con la que se modela esta sección del diagrama.

A continuación, se resta el efecto de la inductancia L estimada al diagrama de Nyquist experimental, obteniendo: (ver figura 6.5)

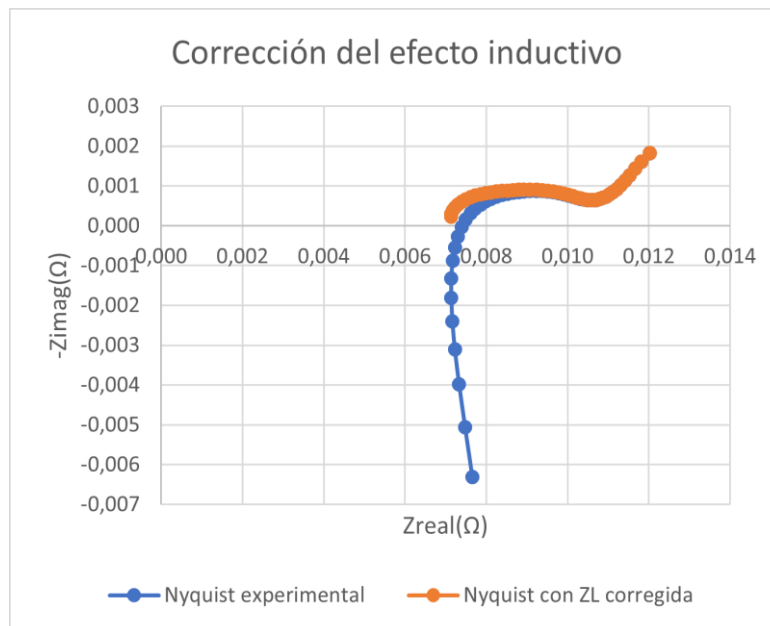


Figura 6.5. Corrección de la impedancia inductiva.

6.2. RESISTENCIA EN SERIE.

Partiendo del diagrama de Nyquist con la inductancia L corregida, el valor inicial de la resistencia en serie corresponde a la intersección de la curva con el eje real. Ver figura 6.6

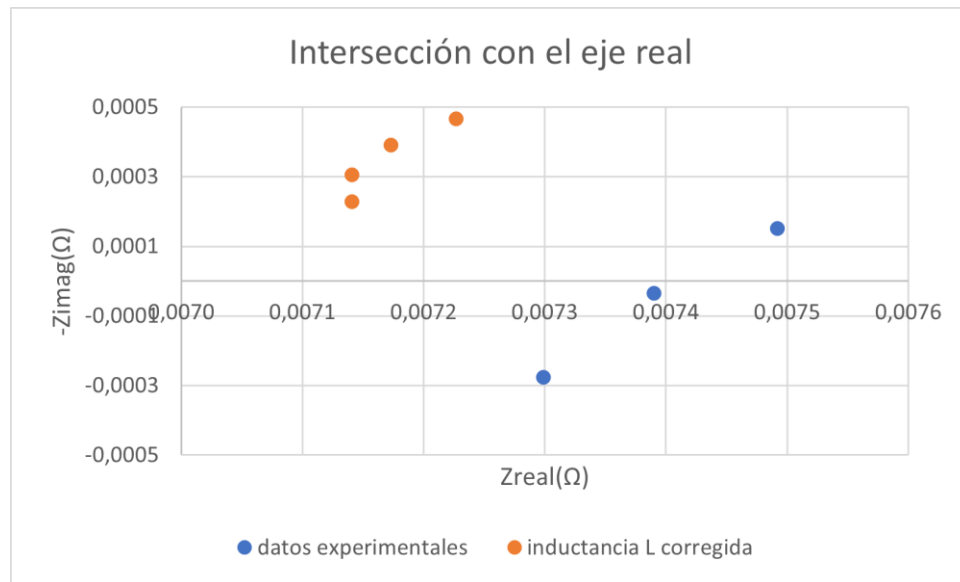


Figura 6.6. Intersección con el eje real con los datos experimentales y con los datos con la inductancia corregida.

Si se utilizan directamente los datos experimentales, interpolando se obtiene un valor para R_s de $0,007408 \Omega$. Si se utilizan los datos con el efecto inductivo corregido $R_s = 0,007141 \Omega$. Se toma como valor semilla de R_s el obtenido a partir de los datos con el efecto inductivo corregido, porque de esta forma no está distorsionado por el efecto inductivo.

A continuación, se resta el valor obtenido para la resistencia en serie al diagrama de Nyquist naranja de la figura 6.5 correspondiente a los datos con el efecto inductivo corregido. Ver figura 6.7

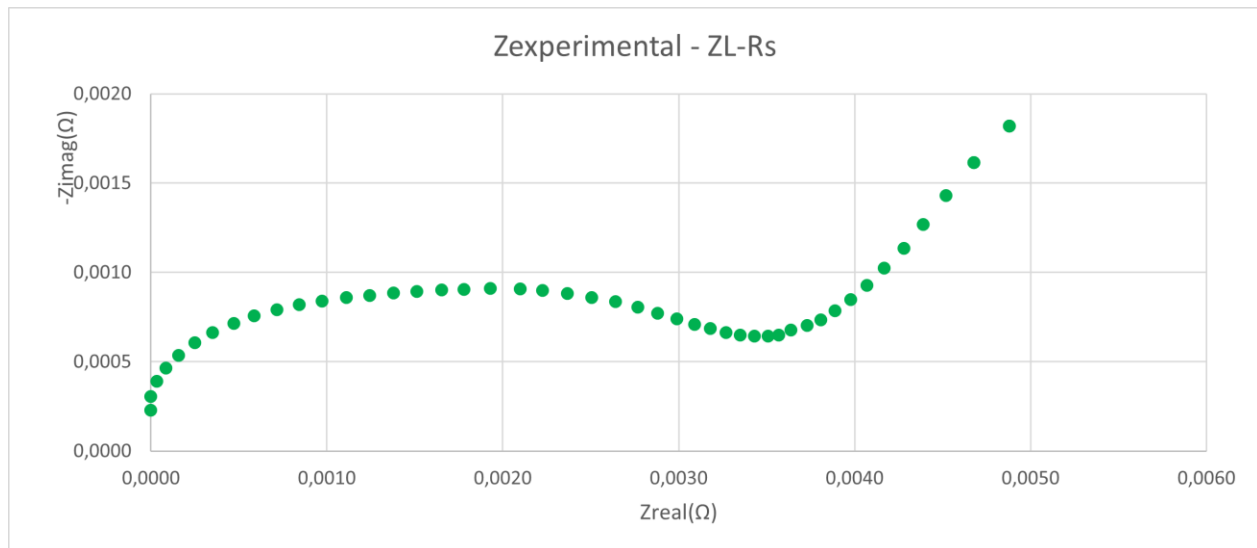


Figura 6.7. Corrección de la resistencia en serie.

En la figura 6.7 se muestra cómo al restar el efecto de la resistencia en serie restando a la impedancia sin el efecto inductivo, el diagrama se desplaza a la izquierda de modo que pasa por el origen (o casi).

6.3 ZONA DE DIFUSIÓN

Esta zona del diagrama de Nyquist corresponde a la región de baja frecuencia. En primer lugar, se identifican los puntos del diagrama correspondientes a la difusión, que son los que forman una recta inclinada unos 45° aproximadamente, a continuación de las zonas 3 y 4 del diagrama de Nyquist (ver figura 6.8). Con estos puntos se lleva a cabo un ajuste lineal, a partir del cual se calculan los parámetros del CPE con el que se va a modelar esta zona.

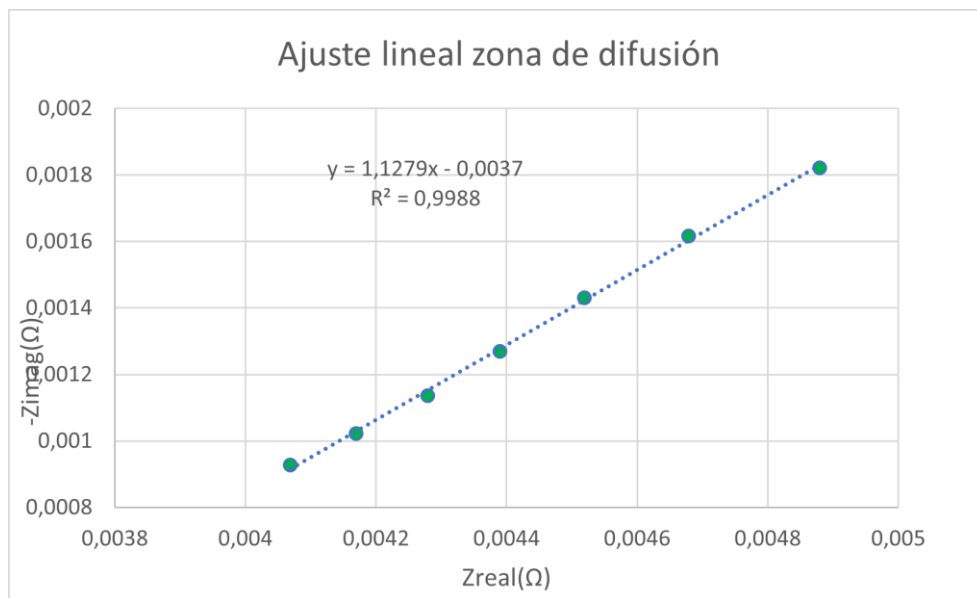
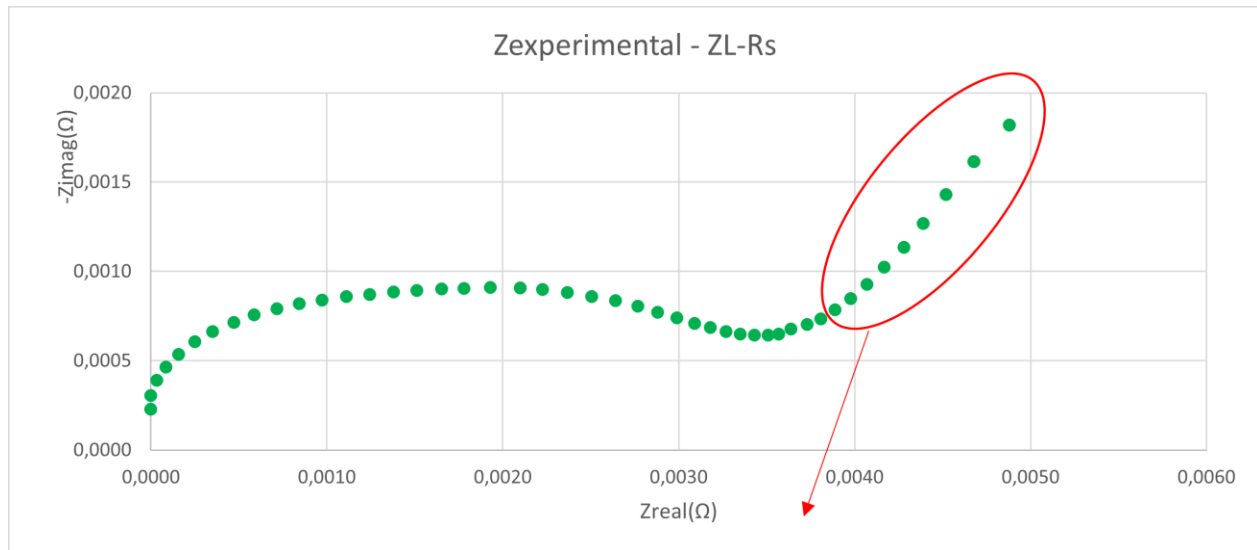


Figura 6.8. Identificación de la zona de difusión y ajuste lineal de la misma para determinar la pendiente.

En el ajuste de la figura 6.7 se obtiene un coeficiente R^2 de 0.998 por lo que se puede dar por bueno el ajuste. La pendiente de la recta es de 1.1279. A partir de esta pendiente se calcula el parámetro n del CPE con la ecuación (5.5) y el parámetro Q con la ecuación (5.6).

Parámetro	Valor inicial
n	0.5379
Q	490.95

Tabla 6.1. Valores iniciales de los parámetros del CPE de difusión.

El último paso en este apartado es restar el efecto del CPE de difusión. Para ello se calcula su impedancia con la ecuación (4.16) y se resta al diagrama de Nyquist de la figura 6.7. El resultado se muestra en la figura 6.9.

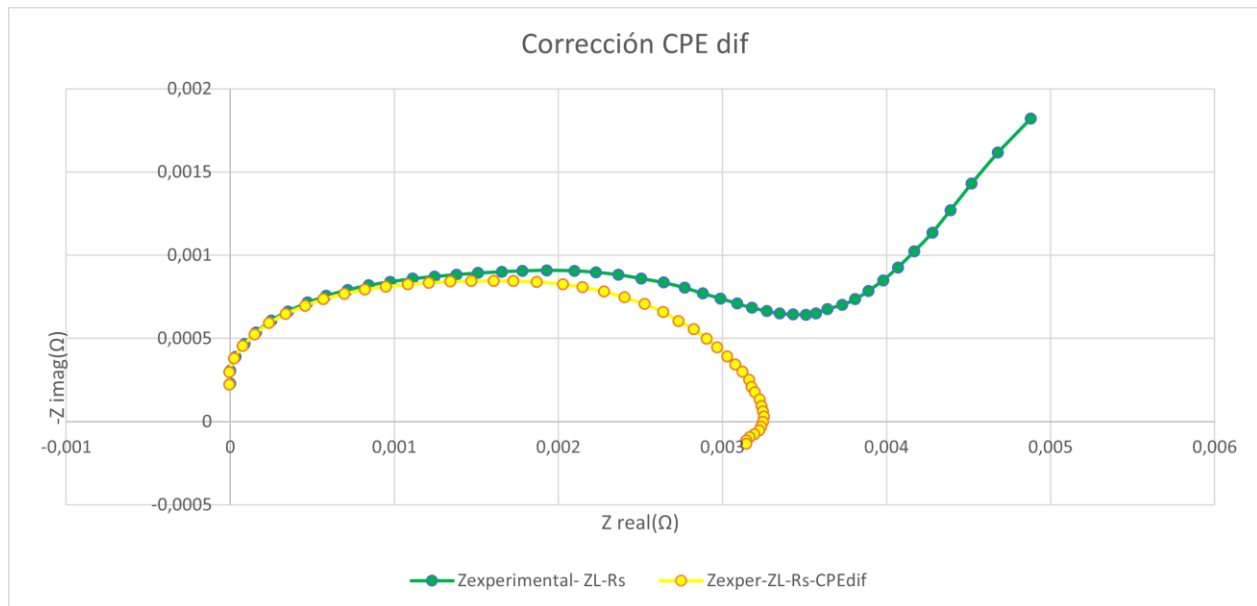


Figura 6.9. Corrección de la impedancia del CPE de difusión

6.4. ZONA DE TRANSFERENCIA DE CARGA, SEI Y CAPACITANCIA DE DOBLE CAPA.

En esta parte de los cálculos, al tratarse de un método gráfico en el que hay que trazar circunferencias a escala real, de las que debe conocerse su radio y las coordenadas del centro, es

muy importante que antes de trazar las circunferencias se ajuste el grafico del Nyquist con el que se va a trabajar para que las escalas de los ejes real e imaginario sean iguales. Con las escalas ajustadas, lo que hay que hacer a continuación, es buscar el máximo de Z_{imag} e identificarlo trazando una recta vertical que pase por éste. Luego, trazar la circunferencia máxima que mejor se ajuste al arco que describe el diagrama de Nyquist y cuyo centro debe estar en la vertical de ese máximo y por debajo del eje real. Ver figura 6.10

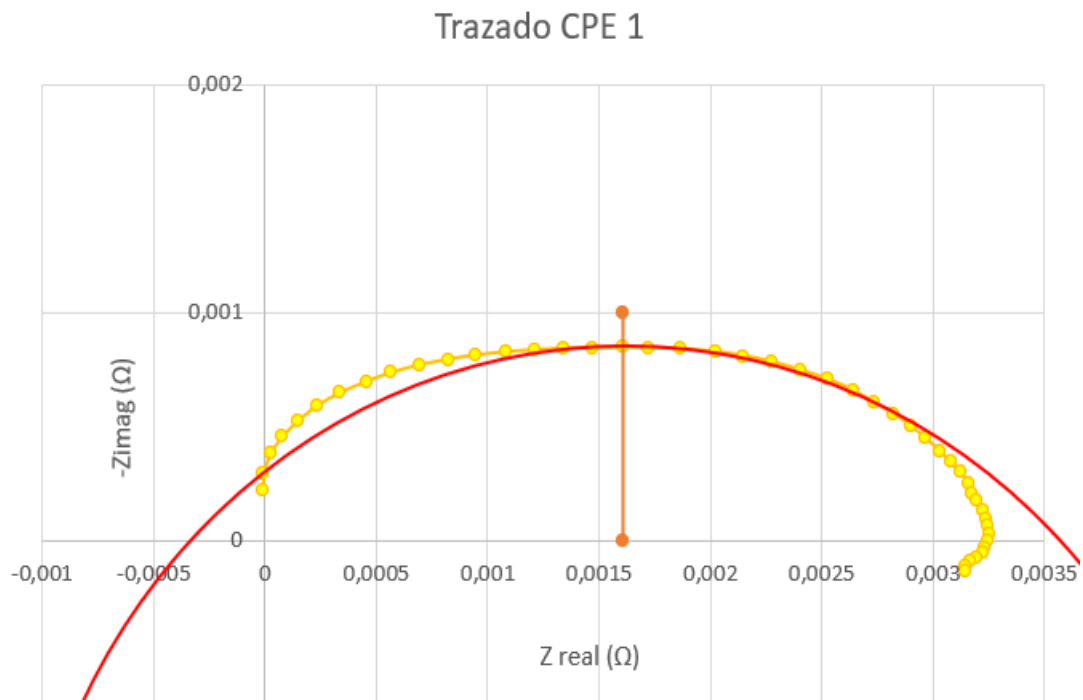


Figura 6.10. Trazado de la circunferencia del primer CPE de la zona 3 y 4 del Nyquist de la celda

La escala de los ejes real e imaginario medida en la hoja de cálculo del Excel (la figura 6.10 no está a la misma escala que en el Excel) es de: $0,001 \Omega : 2,5 \text{ cm}$. El radio de la circunferencia es de 6.8 cm por tanto el radio en Ω es de $0,00272 \Omega$ y las coordenadas (a,b) del centro son $(0,0016 \Omega, -0,00187 \Omega)$, la frecuencia del máximo de Z_{imag} o frecuencia característica del CPE//R es de 496.37 rad/s. Con todos estos datos utilizando las relaciones (4.19) a (4.21) se calculan los parámetros del primer circuito CPE//R.

Parámetro	Valor inicial
n 1	0.516
Q 1	3.977
R 1	0.00394 Ω

Tabla 6.2. Valores iniciales de los parámetros del primer CPE//R.

Una vez calculados los parámetros del primer CPE//R, se calcula su impedancia con la ecuación (4.17) y se resta al diagrama de Nyquist que aparece en amarillo en la figura 6.9. El resultado es el que aparece en azul oscuro en la figura 6.11



Figura 6.11. Corrección de la impedancia del primer CPE//R

Se toma ahora el diagrama de Nyquist corregido, se ajustan de nuevo las escalas de los ejes real e imaginario y se repite el mismo proceso. Ver figura 6.12

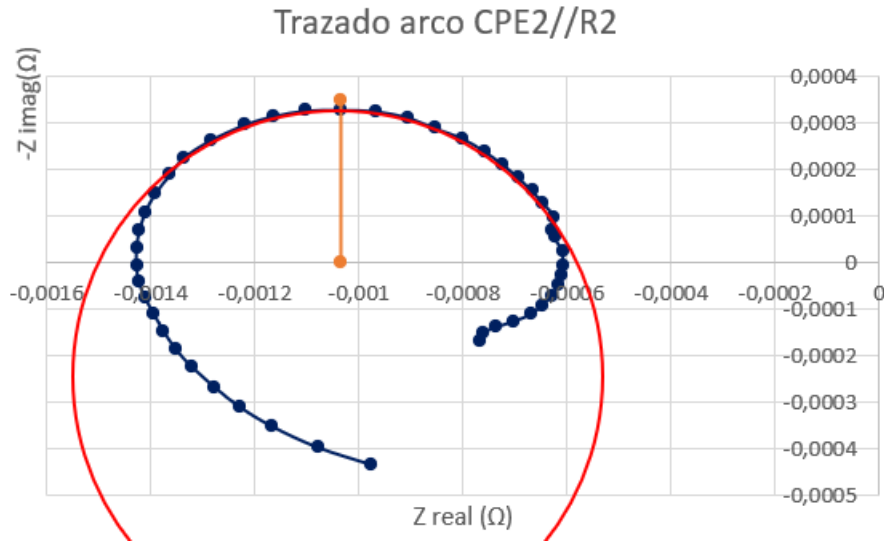


Figura 6.12. Trazado del segundo CPE//R

En este caso la escala de los ejes es de 1.2 cm : 0.0002 Ω . El radio de la circunferencia es de 2.95 cm lo que equivale a un radio de 0.000492 Ω . Las coordenadas (a,b) del centro son (-0.001 Ω , -0.000163 Ω) y la frecuencia característica del CPE//R es de 995.256 rad/s. Los valores iniciales de los parámetros del segundo CPE//R son:

PARÁMETRO	VALOR INICIAL
n 2	0.785
Q 2	24.410
R 2	0.000928 Ω

Tabla 6.3. Valores iniciales del segundo CPE//R.

Por último, se resta la impedancia correspondiente al segundo CPE//R al diagrama de Nyquist azul oscuro de la figura 6.11. El resultado aparece en gris en la figura 6.13.

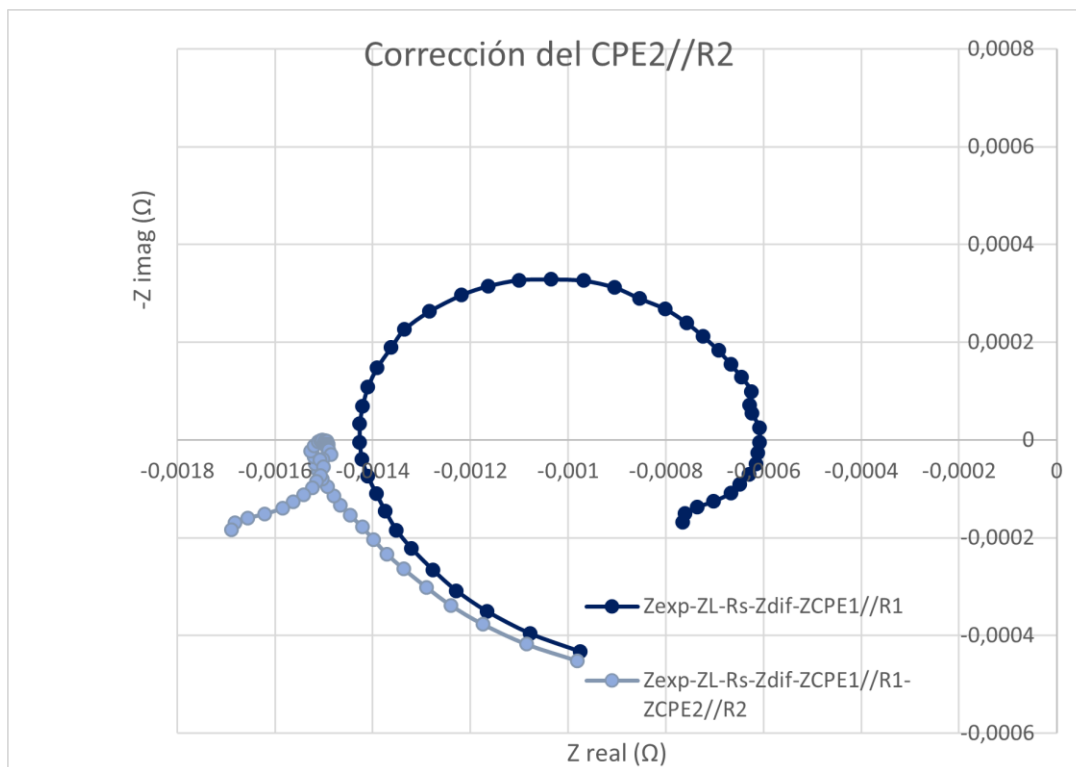


Figura 6.12. Corrección de la impedancia del segundo CPE//R.

Como se puede ver en la figura 6.12, restar la impedancia del segundo CPE//R, todos los puntos del diagrama de Nyquist quedan por debajo del eje de abscisas. Esto es indicativo de que ya se identificaron todos los CPE//R de la zona 3 y 4 del diagrama de la celda.

6.5. AJUSTE CNLS.

Una vez calculados todos los valores iniciales del circuito equivalente, con el software Gamry se calculan los valores finales mediante un ajuste de mínimos cuadrados no lineales complejos. El resultado se recoge en la tabla 6.4.

Elemento	Valor inicial	Valor final
L	$1.022 \cdot 10^{-7}$	$1.03 \cdot 10^{-7}$
Rs	0.007141	0.00704
n 1	0.516	0.646
Q 1	3.977	5.159
R 1	0.00394	0.003
n 2	0.785	0.581
Q 2	24.409	190.4
R 2	0.000927	0.000553
n dif	0.538	0.540
Q dif	490.951	562.1

Tabla 6.4. Resultado del ajuste de los parámetros del circuito equivalente a los datos de Z experimentales.

El circuito equivalente con significado físico con el que se aproxima la impedancia de la celda CY8 con los elementos y valores finales de la tabla 6.4 es el siguiente. Ver figura 6.13

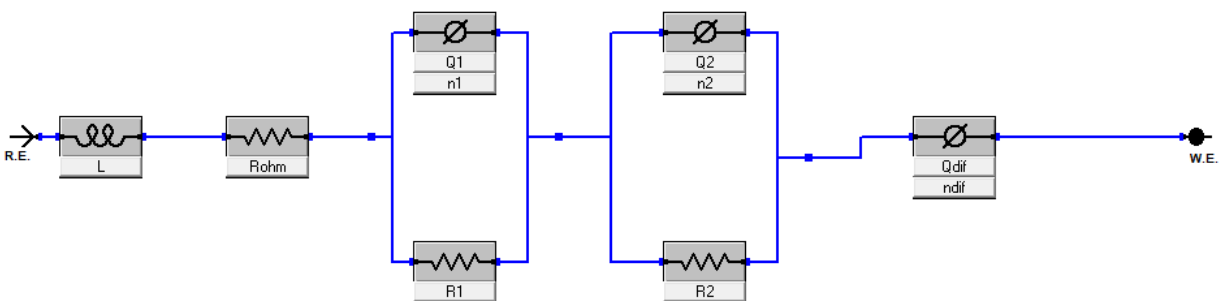


Figura 6.13. Circuito equivalente para la celda CY8 con SOC 50% y 23°C

Por último, se representan los diagramas de Nyquist correspondientes a los datos experimentales, los valores iniciales de los componentes del circuito equivalente y los valores finales tras el ajuste para comparar los resultados. Ver figura 6.14

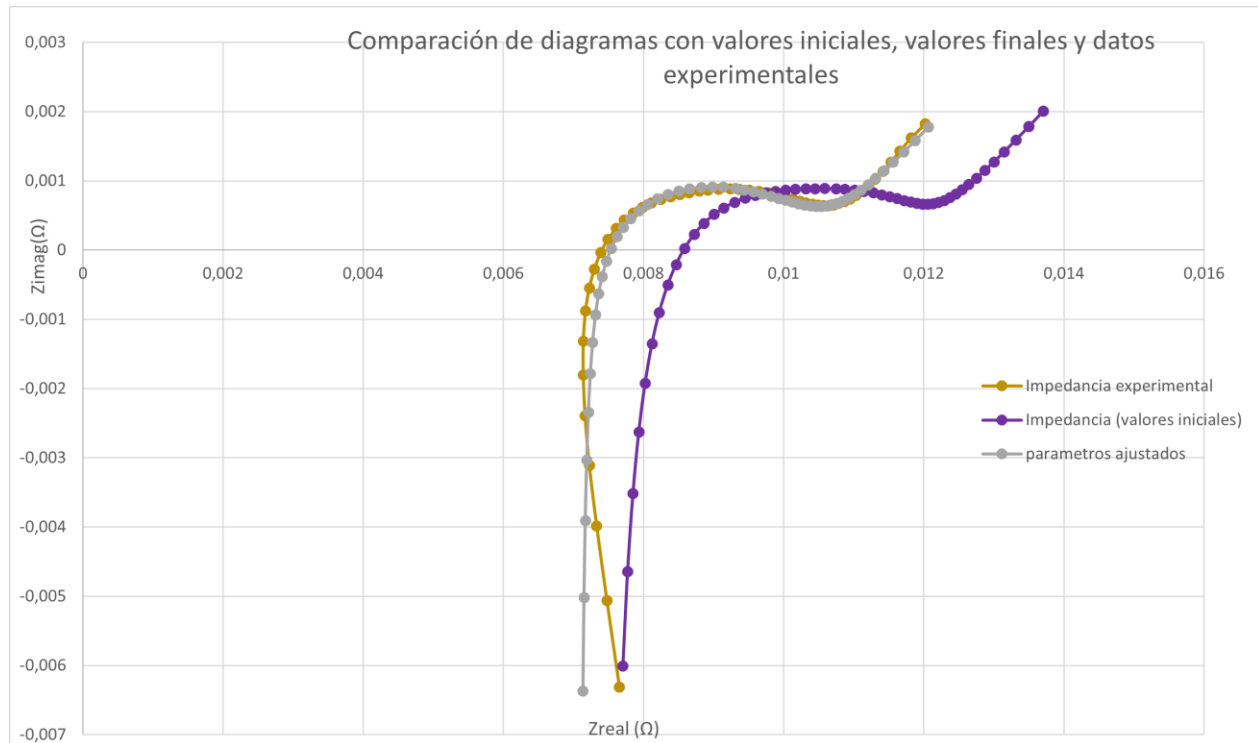


Figura 6.14. Comparación entre diagramas de Nyquist con datos experimentales, valores iniciales y valores finales para celda CY8 50%SOC 23°C.

Como se puede ver en la figura 6.14, el diagrama de Nyquist morado correspondiente a los valores iniciales mantiene la forma del diagrama experimental, pero está desplazado a la derecha. Este desplazamiento se debe a la contribución a la componente real de las resistencias de los circuitos CPE//R. Tras el ajuste CNLS, se obtiene el diagrama en gris que se puede ver como se corrige ese desplazamiento y se ajusta bastante bien a los datos experimentales. Por tanto, cabe destacar la importancia que tiene llevar a cabo el ajuste CNLS para obtener un buen modelo de circuito equivalente.

6.6 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL CIRCUITO EQUIVALENTE.

La última parte de este trabajo consistió en llevar a cabo un estudio de la influencia de la temperatura en la aproximación al circuito equivalente, para ello se utilizaron datos de impedancia EIS de la misma celda CY8, pero a temperatura de 10° C y 40° C, obtenidos experimentalmente con el potencióstato/galvanostato Gamry Reference 3000.

En cuanto a la celda de 10°C se obtuvieron los siguientes valores iniciales y finales:

ELEMENTO	VALORES INICIALES	VALORES FINALES
L	10 ⁻⁷	1,02 10 ⁻⁷
RS	0.00728	0.00697
n1	0.545	0.569
Q1	5.874	4.709
R1	0.00959	0.00984
n2	0.635	0.606
Q2	759.78	3334
R2	9.524 10 ⁻⁵	0.000236
n DIF	0.411	0.427
Q DIF	209.168	272.6

Tabla 6.5. Valores iniciales y finales de los elementos del circuito para la celda CY8 SOC 50% A 10°C

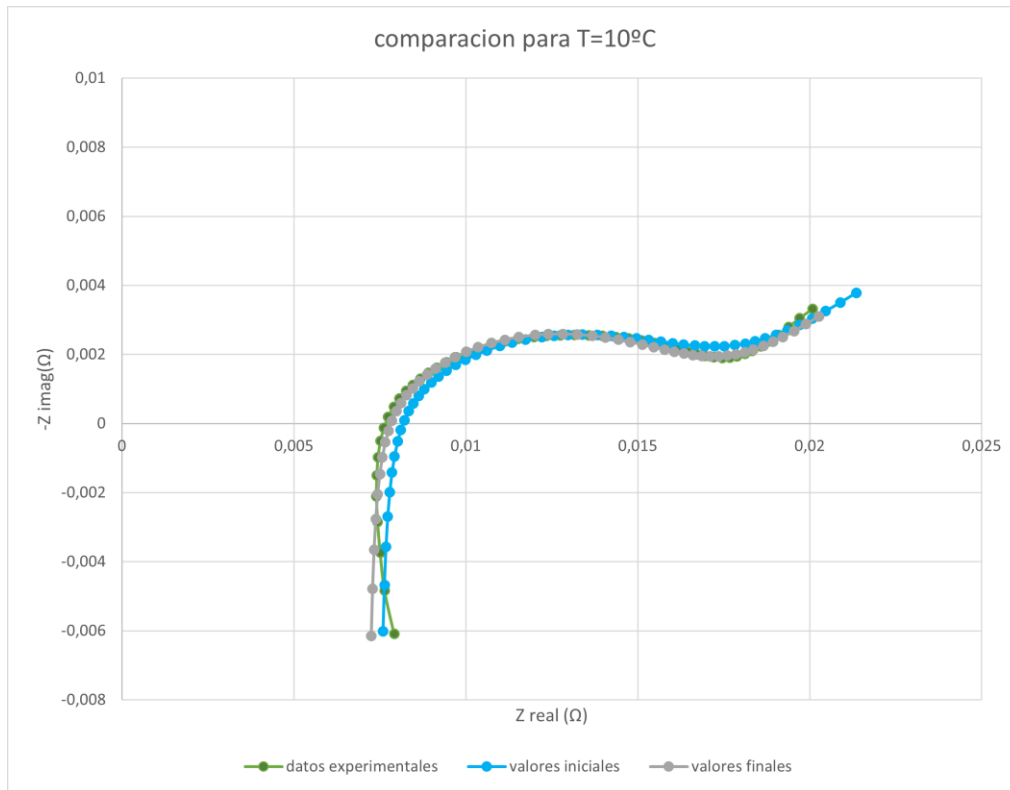


Figura 6.15. Comparación de Nyquist con valores iniciales y finales de la celda CY8 50%SOC y 10°C.

Y para la celda a 40 °C se obtuvieron los siguientes resultados:

ELEMENTO	VALORES INICIALES	VALORES FINALES
L	10^{-7}	$1,057 \cdot 10^{-7}$
RS	0.00698	0.00706
N1	0.594	0.719
Q1	42.838	12.98
R1	0.000762	0.00086
N DIF	0.609	0.589
Q DIF	885.92	910.6

Tabla 6.6 Valores iniciales y finales del circuito equivalente de la celda CY8 50%SOC a 40°C

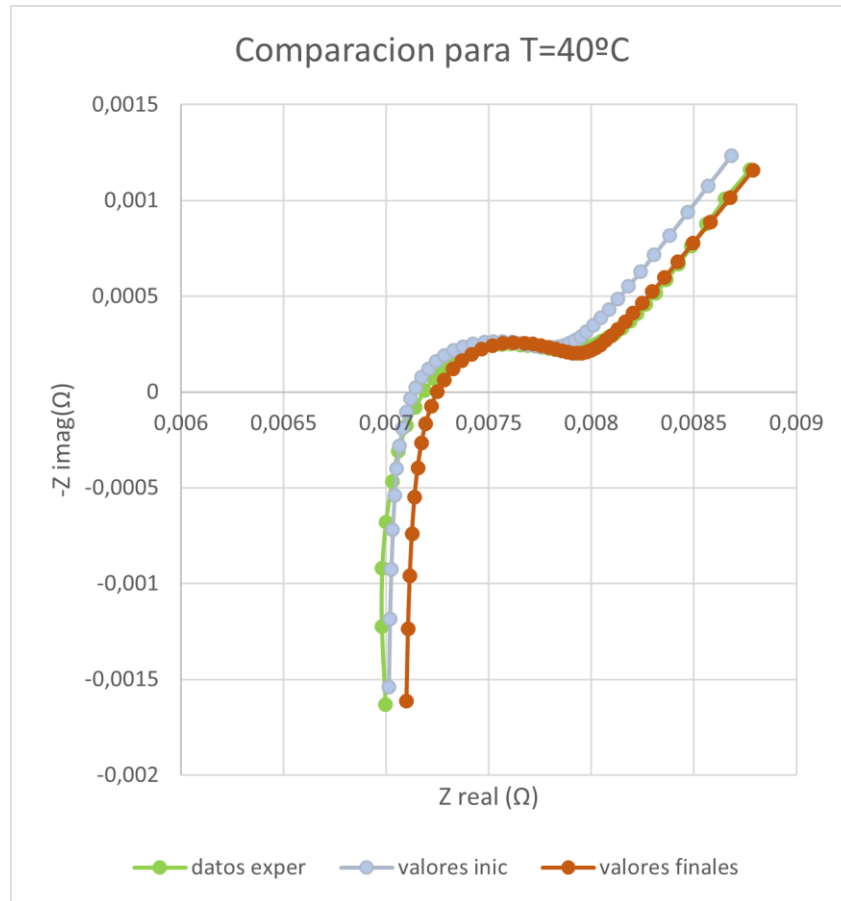


Figura 6.16. Comparación entre Nyquist para celda CY8 50% SOC a 40°C

Si se comparan los diagramas de Nyquist y los circuitos equivalentes de la celda CY8 en función de la temperatura (ver figura 6.17) se puede ver que, en los 3 casos, la zona inductiva a alta frecuencia prácticamente no varía con la temperatura, el valor de la inductancia L del circuito equivalente es prácticamente el mismo. Lo mismo ocurre con la resistencia en serie, en los 3 casos es del orden de 0.007Ω siendo las diferencias poco relevantes. Sin embargo, en las zonas 3 y 4 del diagrama de Nyquist, correspondientes a la transferencia de carga, la capa SEI y la capacitancia de doble capa sí se pueden ver diferencias notables, a medida que va aumentando la temperatura las zonas 3 y 4 se van haciendo cada vez más estrechas. En cuanto al circuito

equivalente en los casos de $T=10^{\circ}\text{C}$ (Tabla 6.5) y $T=23^{\circ}\text{C}$ (Tabla 6.4) ambos se modelan con 2 CPE//R, pero en el caso de $T=40^{\circ}\text{C}$ (Tabla 6.6) solo se requiere un CPE//R. Por último observando la zona de difusión se puede ver cómo hay una tendencia de aumento del coeficiente n del CPE con la temperatura. Esto es equivalente a que se produzca un aumento de la pendiente en el tramo del diagrama de Nyquist que caracteriza la difusión en función de la temperatura.

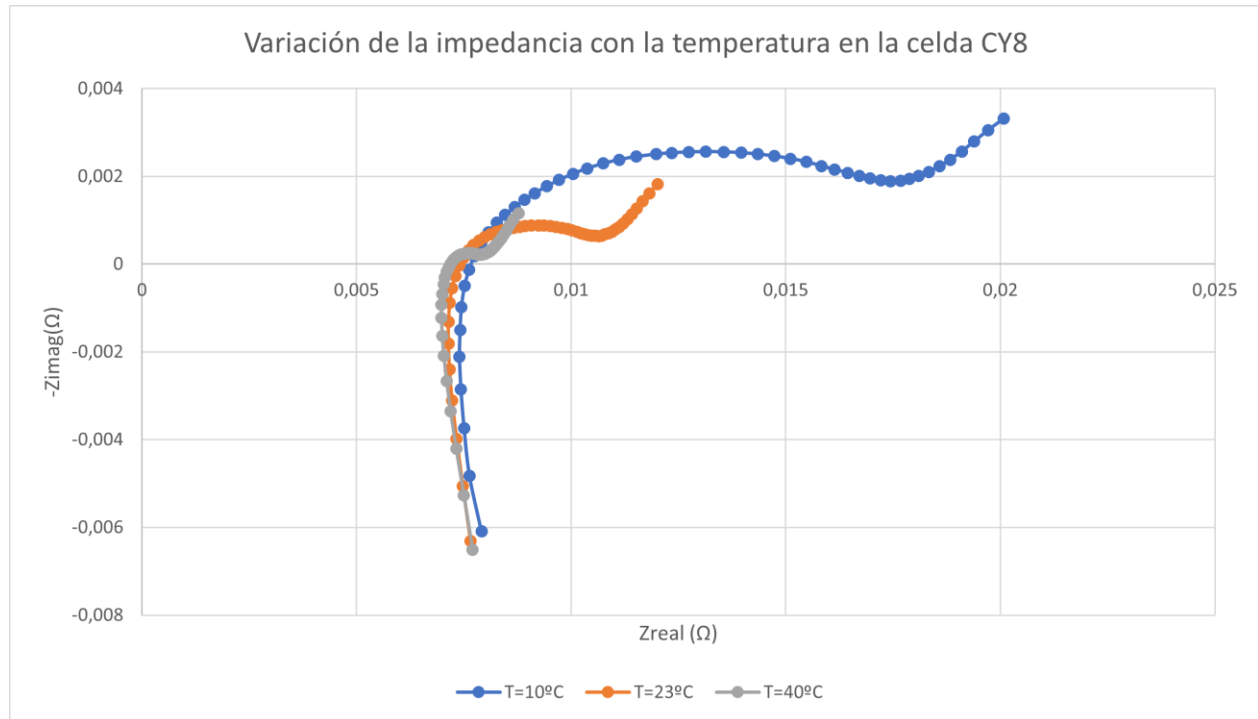


Figura 6.17. Variación del diagrama de Nyquist de la impedancia de la celda CY8 en función de la temperatura.

7. Conclusiones

Este trabajo se ha basado en el empleo de la técnica EIS para desarrollar una metodología que permita obtener el circuito equivalente con significado físico de una celda de Li-ion, cuando ésta se comporta como un sistema lineal (la tensión y la corriente son proporcionales) y estable (su estado de carga no varía). Que el circuito equivalente posea significado físico quiere decir que se puede establecer una relación entre los distintos componentes del circuito equivalente y los procesos electroquímicos que tienen lugar en la batería.

Que una batería se comporte como un sistema lineal y estable se consigue aplicándole señales de corriente alterna de amplitud suficientemente baja para considerar que el estado de carga (SOC) de la batería permanece constante.

Estas condiciones corresponden al llamado modo galvanostático de la técnica EIS, en la que se aplican señales de corriente alterna de baja amplitud a la batería a distintas frecuencias y se miden las variaciones de tensión que se producen en la batería. Relacionando la tensión y la corriente de la batería se obtiene la impedancia de la misma a distintas frecuencias. Luego, mediante un diagrama de Nyquist se representa esta impedancia obtenida experimentalmente.

Mediante investigación bibliográfica, se llegó a un método que permite obtener un circuito equivalente con significado físico de la batería a partir de este diagrama de Nyquist de la impedancia medida experimentalmente en condiciones de linealidad y estabilidad (SOC constante) de la batería.

Este tipo de circuitos son útiles para estudiar y caracterizar el envejecimiento de las baterías. A medida que estas envejecen su impedancia aumenta y mediante este tipo de circuitos equivalentes

es posible determinar qué partes de la impedancia de la batería y sus procesos electroquímicos asociados se ven afectados por el envejecimiento.

No obstante, el funcionamiento de una batería en condiciones normales se aleja de las condiciones de linealidad y estado de carga constante, por lo que este tipo de circuitos no se pueden aplicar para simular el funcionamiento de la batería en tales condiciones.

A la vista de esto, como futuras líneas de trabajo se proponen:

- Desarrollo de nuevas metodologías de modelado derivadas del empleo de la técnica EIS en condiciones de linealidad que no impliquen una pérdida de significado físico cuando las constantes de tiempo de los procesos electroquímicos son muy similares.
- Desarrollo de metodologías de modelado derivadas del empleo de la técnica EIS en condiciones de no linealidad que permitan la obtención de modelos del tipo circuito equivalente con significado físico que sean capaces de simular el comportamiento de la batería en condiciones de funcionamiento normales (no lineales y estado de carga variable).

Fijándose en cómo varía el circuito equivalente con la temperatura T , se observa, que las secciones del diagrama de Nyquist afectadas por la variación de T son la 3 y la 4, que se van haciendo cada vez mas estrechas a medida que T aumenta. Esto se debe a los comportamientos tipo Arrhenius de los procesos cinéticos: a más alta temperatura, los procesos cinéticos transcurren con mas rapidez o facilidad. Por tanto, la impedancia debe decrecer al aumentar la temperatura. Esto supone un problema puesto que llega un punto que el circuito equivalente pasa de tener 2 CPE//R a tener un CPE//R a 40°C, no es posible discriminar el efecto debido a la transferencia de carga, la SEI y la capacidad de doble capa, por lo que hay una pérdida de significado físico. Por esa razón, sería interesante seguir investigando alguna solución para discernir los CPE//R de forma mas eficiente en las zonas 3 y 4 de forma que se garantice que se va a mantener el significado físico del circuito equivalente para cualquier condición de ensayo EIS.

8. Bibliografía

[1] N. Moreno Villegas, "Estudio de carbones como electrodos en baterías litioazufre de alta densidad de energía", Tesis doctoral, Dpto. de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba, Córdoba, España, 2015. [En línea]. Disponible en: <https://helvia.uco.es/xmlui/handle/10396/13204>.

[2] [They developed the world's most powerful battery](#). Nobelprice.org.

[3] Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2019 LITHIUM-ION OBATTERIES. Nobelprize.org.

[4] Mártil, Ignacio. (2019). "funcionamiento de una batería de iones de litio pros y contras". Disponible en: <https://blogs.cdecomunicacion.es/ignacio/2019/02/21/funcionamiento-de-una-bateria-de-ion-litio-pros-y-contras/>.

[5] C. J. Blanco Viejo. "Modelado de la impedancia interna de baterías de Li-ion mediante espectroscopía de impedancia electroquímica: determinación de las condiciones para la obtención de una medida válida para la extracción del modelo" Dto. de ingeniería eléctrica, electrónica, de computadores y sistemas. Universidad de Oviedo Noviembre 2017

[6] Xia, Hui & Meng, Ying & Lu, Li & Ceder, Gerbrand. (2007). "Electrochemical Behavior and Li Diffusion Study of LiCoO₂ Thin Film Electrodes Prepared by PLD. "

[7] G.L. Larraz Nogués, "Estudio de electrolitos sólidos para baterías de litio basados en Li₇La₃Zr₂O₁₂ y LiZr₂(PO₄)₃", Tesis doctoral, Dto. de física de la Materia Condensada, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España, 2016. [En línea]. Disponible en: <https://zagan.unizar.es/record/48397?ln=es>

- [8] J. Y. K. Konstantinov, G. X. W. H. K. Liu, and L. Mg, “Electrochemical and magnetic characterization of LiFePO₄,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 4, pp. 177–185, 2007.
- [9] X. Zeng, M. Li, D Abd El-Hady et al. “commercialization of lithium battery technologies for electric vehicles”, *Advanced energy materials*, vol 9, 2019.
- [10] C.Menachem, E.Peled, L.Burstein, Y. Rosenberf, “Characterization of modified NG7 graphite as an improved anode for lithium-ion batteries”, *Journal Power Sources*, Vol. 68, nº 2, pp 277-282, octubre 1997.
- [11] A. Mauger and C. Julien, “Surface modifications of electrode materials for lithium-ion batteries: status and trends,” *Ionics (Kiel)*, vol. 20, no. 6, pp. 751– 787, 2014, doi: 10.1007/s11581-014-1131-2.
- [12] D. Aurbach, B. Markovsky, S. F. Amalraj, H. Gottlieb, Y. Gofer, S. K. Martha, “On the Electrochemical Behavior of Aluminum Electrodes in Nonaqueous Electrolyte Solutions of Lithium Salts”, *Journal of the Electrochem Society*, Vol 157, nº4, pp. 423, 2010.
- [13] GREGORIO, Víctor, et al. Presente y Futuro de los Polímeros en el Diseño de Baterías de Litio. *Revista de Plásticos Modernos*, 2020, vol. 119, no 756.
- [14] S. Lara Benito, “Obtención de electrodos libres de aditivos para baterías de litio por moldeo por extrusión de polvos”, Trabajo de fin de Máster, Dto. de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, 2018.
- [15] D. Deng, “Ion batteries: basics, progress, and challenges”, *Energy Science & Engineering*, vol. 3, nº 5, pp.408, agosto 2015. [En línea]. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ese3.95>
- [16] H. He, R. Xiong, H. Guo, and S. Li, “Comparison study on the battery models used for the energy management of batteries in electric vehicles,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 64, pp. 113–121, 2012.

- [17] Orazem, “Electrochemical Impedance Spectroscopy,” in *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley, 2008, pp. 427–438.
- [18] Kasey, “EIS Measurement of a Very Low Impedance Lithium Ion Battery,” Gamry Application Note. pp. 1–6, 2011.
- [19] Y. Fernández Pulido, V. García y C. Blanco, “Caracterización y modelado de celdas de ion litio para aplicaciones en vehículos eléctricos” Tesis doctoral. Dto. Eléctrica, electrónica, de computadores y sistemas. Universidad de Oviedo. Julio de 2020.
- [20] D. Das, F. A. Kamil, S. Agrawal, K. Biswas, and S. Das, “Fragmental frequency analysis method to estimate electrical cell parameters from bioimpedance study,” *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 63, no. 8, pp. 1991–2000, 2014.
- [21] Y. Fernández Pulido, C. Blanco, D. Anseán et al. “Determination of suitable parameters for battery análisis by electrochemical impedance spectroscopy”, *Journal of the international measurement confederation*, vol. 106, 2017
- [22] P. Agarwal, “Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 7, p. 1917, 1992.
- [23] E. Warburg, “Ueber die Spitzenentladung,” *Ann. der Phys. und Chemie*, vol. 303, no. 1, pp. 69– 83, 1899.
- [24] J. Huang, Z. Li, B. Y. Liaw, and J. Zhang, “Graphical analysis of electrochemical impedance spectroscopy data in Bode and Nyquist representations,” *J. Power Sources*, vol. 309, pp. 82–98, 2016.
- [25] M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, “Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 4, p. B129, 2006.
- [26] A. Jossen, “Fundamentals of battery dynamics,” *J. Power Sources*, vol. 154, no. 2, pp. 530–538, Mar. 2006.

