



# **UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica, de Computadores y Sistemas**

Programa de Doctorado

**Energía y Control de Procesos**

Tesis Doctoral

## **CARACTERIZACIÓN Y MODELADO DE CELDAS DE ION LITIO PARA APLICACIONES EN VEHÍCULOS ELÉCTRICOS**

Doctoral Thesis

## **CHARACTERIZATION AND MODELING OF LITHIUM-ION CELLS FOR ELECTRIC VEHICLE APPLICATIONS**

Yoana Fernández Pulido

Julio, 2020



# **UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica, de Computadores y Sistemas**

Programa de Doctorado

**Energía y Control de Procesos**

Tesis Doctoral

## **CARACTERIZACIÓN Y MODELADO DE CELDAS DE ION LITIO PARA APLICACIONES EN VEHÍCULOS ELÉCTRICOS**

Doctoral Thesis

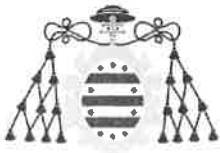
## **CHARACTERIZATION AND MODELING OF LITHIUM-ION CELLS FOR ELECTRIC VEHICLE APPLICATIONS**

Yoana Fernández Pulido

Julio, 2020

Directores de tesis: Cecilio José Blanco Viejo

Víctor Manuel García Fernández



## RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma Caracterización y modelado de celdas de ion litio para aplicaciones en vehículos eléctricos:	Inglés: Characterization and modeling of lithium-ion cells for electric vehicle applications
2.- Autor	
Nombre: Yoana Fernández Pulido	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: Doctorado en Energía y Control de procesos	
Órgano responsable: Centro Internacional de Postgrado	

### RESUMEN (en español)

En primer lugar, considero necesario contextualizar tres aspectos relativos a esta tesis doctoral: financiación, campo de investigación y técnicas utilizadas.

En relación a la financiación, esta tesis se desarrolla en el grupo de investigación Sistemas de Medida y Almacenamiento Energético y Aplicaciones Industriales (SIME) vinculada al proyecto “Aumento de la eficiencia energética en vehículos eléctricos determinando estados de carga y salud de la batería con un BMS basado en modelo adaptativo”, financiado por el Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica al que se dotó de un contrato de investigación predoctoral, del que disfruté de 2015 a 2019.

Desde la perspectiva del campo de investigación, la tesis se enmarca dentro de la línea de Almacenamiento Energético del grupo SIME. Este trabajo se orientó hacia uno de los aspectos clave del estudio de las baterías: la caracterización de su envejecimiento, que puede hacerse mediante el estudio de la pérdida de capacidad o del aumento de la impedancia. La tecnología de baterías seleccionada ha sido la de Litio-ion, las más empleadas actualmente debido a sus relevantes características.

Otro aspecto destacable es la multidisciplinariedad de la línea de investigación y de esta tesis. Aunque este trabajo se desarrolla dentro del programa de doctorado del DIEECS de la UO, y tiene un enfoque más tecnológico que científico, se han combinado fundamentalmente dos disciplinas: una científica, la electroquímica y otra tecnológica, la instrumentación electrónica. Esta multidisciplinariedad se refleja en el contenido de este documento, y también en los directores de tesis, pertenecientes a las áreas de Tecnología Electrónica y de Química Física.

En cuanto a las técnicas empleadas, hay diversas opciones para el estudio del envejecimiento en baterías. Hasta el inicio de este trabajo, en el grupo de investigación SIME, la caracterización del envejecimiento se había centrado en la pérdida de capacidad mediante la técnica ICA (Incremental Capacity Analysis), campo en el que se han desarrollado proyectos, tesis y se han publicado trabajos en revistas internacionales. Dominada esta técnica, se tomó la decisión estratégica de utilizar otras susceptibles de permitir el estudio del envejecimiento de la batería. Así, se apostó por



la espectroscopía de impedancia electroquímica o EIS, que caracteriza el envejecimiento de la impedancia.

Considero importante señalar también que, con la ayuda de mis directores de tesis, he sido la persona encargada de la puesta en marcha de esta técnica dentro del grupo de investigación.

Este ha sido el motivo por el que finalmente la tesis doctoral se ha enfocado al desarrollo de herramientas o metodologías que faciliten la utilización de EIS para la caracterización de la impedancia de la batería.

Las herramientas que se han desarrollado tienen dos fines. Primero, una metodología de medida que optimiza el tiempo de experimentación y asegura resultados válidos. Esta primera herramienta ha dado lugar a una publicación en el año 2017 en la revista *Measurement*, recogida en el índice JCR y que acumula ya del orden de 30 citas.

Basándose en el empleo de esta metodología se han realizado medidas de impedancia en dos grupos de baterías que han sufrido diferentes procesos de envejecimiento, y donde se ha visto que un análisis simple de los diagramas de Nyquist a que dan lugar las medidas EIS no es siempre suficiente para una caracterización completa del aumento de su impedancia.

Esto ha llevado al desarrollo de un método de modelado que partiendo de una medida EIS permite la obtención de un modelo de batería del tipo circuito eléctrico equivalente. Esta metodología tiene tres características esenciales: a) es posible identificar cada proceso interno de la batería con un componente o grupo de componentes del modelo con significado físico, b) escasa complejidad matemática porque se utilizan herramientas gráficas intuitivas y con criterios claros para la determinación del número, tipo y valores iniciales de los componentes del modelo y no es necesario recurrir a la programación de algoritmos complejos para ajustar los valores finales, y c) para obtener el modelo no es necesario disponer de un conocimiento profundo de los procesos internos de la batería. Estas características hacen que el grado de conocimiento que se exige para el uso del modelo no sea excesivo.

En resumen, en este trabajo se proporcionan técnicas que permiten incluso a investigadores noveles la utilización de la técnica EIS para medir con fiabilidad la impedancia de una batería y obtener un modelo de circuito equivalente relacionado con los procesos internos que tienen lugar en ella.

#### **RESUMEN (en Inglés)**

First, I believe it is required to put three aspects of this PhD thesis into context; funding, field research and techniques used.



In regards to the funding, this PhD is being developed in the Energy Measurement and Storage Systems and Industrial Applications research group (SIME), linked to the “Increasing energy efficiency in electric vehicles by determining states of charge and battery health with a BMS based on an adaptative model” project, funded by the State Plan for Scientific and Technical Research, which was given a pre-doctoral research contract running from 2015 to 2019.

From the research field perspective, this Thesis is part of the Energy Storage line of the SIME group. This work was oriented towards one of the key features of the study of batteries; the characterization of their ageing, which can be done by studying the capacity fade or the increase in impedance. The battery technology selected has been Lithium ion, the most used currently due to its relevant characteristics.

Another noteworthy aspect is the multidisciplinary nature of the line of research and of this thesis. Despite this work being developed within the PhD program of DIEECS in the UO, and has a technological rather than a scientific focus, two disciplines have been combined; one scientific, the electrochemistry, and the other, technological, electronic instrumentation. This multidisciplinary approach is reflected in the content of this document, and also in the thesis directors, who belong to the areas of Electronic Technology and Physical Chemistry.

As for techniques used, there are several options to study the ageing of batteries. Prior to this work, in the SIME research group, the characterization of ageing had focused on the capacity fade under the ICA (Incremental Capacity Analysis) technique, a field in which projects and theses have been developed and papers published in international scientific journals. Once this technique was mastered, the strategic decision was taken to investigate other methods to study the battery ageing process. Thus, we opted for electrochemical impedance spectroscopy or EIS, which characterizes impedance aging.

I also consider important to point out that, with the help of my thesis directors, I have been the person in charge of implementation inside of the research group.

This has been the reason why ultimately this doctoral thesis has been focused on the development of tools and methodologies which allow the use of EIS to characterize the battery impedance.

The tools that have been developed have two purposes. First, a measurement methodology which optimizes the experimentation duration and ensures valid results. This first tool has resulted in a publication in Measurement journal in 2017, inclusion in the JCR index and which has already accumulated in the order of 30 citations.

Based on the use of this methodology, impedance measurements have been carried out on two groups of batteries that have suffered different ageing process, and where it has been seen that a simple analysis of the Nyquist plots resulting by the EIS measurements is not always enough for a complete characterization of the impedance increases.



Universidad de Oviedo  
*Universidá d'Uviéu*  
*University of Oviedo*

This has led to the development of a modelling method that, starting from an EIS measurement, allows the obtaining of an equivalent electric circuit type battery model. This methodology has three essential characteristics: a) it is possible to identify each internal process of the battery with a component or group of components of the model with physical meaning, b) low mathematical complexity because intuitive graphical tools are used and with clear criteria to determine the number, type and initial values of the components of the model and it is not required to use of the complex algorithms to fit the final value, and c) To obtain the model it is not required to provide a deep knowledge about the internal processes of the battery. These characteristics mean that the grade of knowledge required for the use of the model is not excessive.

In summary, in this works are provided techniques which allow even to novice researchers use of the EIS technique to reliably measure the impedance of a battery and to obtain an equivalent circuit model related to the internal processes that take place in it.

**SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO**  
EN \_\_\_\_\_ **Ingeniería y Control de Procesos** \_\_\_\_\_



*Esta tesis está dedicada a la memoria de mi padre*





*“La felicidad son mentes complejas con gustos sencillos”*

-Fernando Savater



## Abstract

First, I believe it is required to put three aspects of this PhD thesis into context; funding, field research and techniques used.

In regards to the funding, this PhD is being developed in the Energy Measurement and Storage Systems and Industrial Applications research group (SIME), linked to the “Increasing energy efficiency in electric vehicles by determining states of charge and battery health with a BMS based on an adaptative model” project, funded by the State Plan for Scientific and Technical Research, which was given a pre-doctoral research contract running from 2015 to 2019.

From the research field perspective, this Thesis is part of the Energy Storage line of the SIME group. This work was oriented towards one of the key features of the study of batteries; the characterization of their ageing, which can be done by studying the capacity fade or the increase in impedance. The battery technology selected has been Lithium ion, the most used currently due to its relevant characteristics.

Another noteworthy aspect is the multidisciplinary nature of the line of research and of this thesis. Despite this work being developed within the PhD program of DIEECS in the UO, and has a technological rather than a scientific focus, two disciplines have been combined; one scientific, the electrochemistry, and the other, technological, electronic instrumentation. This multidisciplinary approach is reflected in the content of this document, and also in the thesis directors, who belong to the areas of Electronic Technology and Physical Chemistry.

As for techniques used, there are several options to study the ageing of batteries. Prior to this work, in the SIME research group, the characterization of ageing had focused on the capacity fade under the ICA (Incremental Capacity Analysis) technique, a field in which projects and theses have been developed and papers published in international scientific journals. Once this technique was mastered, the strategic decision was taken to investigate other methods to study the battery ageing process. Thus, we opted for electrochemical impedance spectroscopy or EIS, which characterizes impedance aging.

I also consider important to point out that, with the help of my thesis directors, I have been the person in charge of implementation inside of the research group.

This has been the reason why ultimately this doctoral thesis has been focused on the development of tools and methodologies which allow the use of EIS to characterize the battery impedance.

The tools that have been developed have two purposes. First, a measurement methodology which optimizes the experimentation duration and ensures valid results.

This first tool has resulted in a publication in Measurement journal in 2017, inclusion in the JCR index and which has already accumulated in the order of 30 citations.

Based on the use of this methodology, impedance measurements have been carried out on two groups of batteries that have suffered different ageing process, and where it has been seen that a simple analysis of the Nyquist plots resulting by the EIS measurements is not always enough for a complete characterization of the impedance increases.

This has led to the development of a modelling method that, starting from an EIS measurement, allows the obtaining of an equivalent electric circuit type battery model. This methodology has three essential characteristics: a) it is possible to identify each internal process of the battery with a component or group of components of the model with physical meaning, b) low mathematical complexity because intuitive graphical tools are used and with clear criteria to determine the number, type and initial values of the components of the model and it is not required to use of the complex algorithms to fit the final value, and c) To obtain the model it is not required to provide a deep knowledge about the internal processes of the battery. These characteristics mean that the grade of knowledge required for the use of the model is not excessive.

In summary, in this works are provided techniques which allow even to novice researchers use of the EIS technique to reliably measure the impedance of a battery and to obtain an equivalent circuit model related to the internal processes that take place in it.

## Resumen

En primer lugar, considero necesario contextualizar tres aspectos relativos a esta tesis doctoral: financiación, campo de investigación y técnicas utilizadas.

En relación a la financiación, esta tesis se desarrolla en el grupo de investigación Sistemas de Medida y Almacenamiento Energético y Aplicaciones Industriales (SIME) vinculada al proyecto “Aumento de la eficiencia energética en vehículos eléctricos determinando estados de carga y salud de la batería con un BMS basado en modelo adaptativo”, financiado por el Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica al que se dotó de un contrato de investigación predoctoral, del que disfruté de 2015 a 2019.

Desde la perspectiva del campo de investigación, la tesis se enmarca dentro de la línea de Almacenamiento Energético del grupo SIME. Este trabajo se orientó hacia uno de los aspectos clave del estudio de las baterías: la caracterización de su envejecimiento, que puede hacerse mediante el estudio de la pérdida de capacidad o del aumento de la impedancia. La tecnología de baterías seleccionada ha sido la de Litio-ion, las más empleadas actualmente debido a sus relevantes características.

Otro aspecto destacable es la multidisciplinariedad de la línea de investigación y de esta tesis. Aunque este trabajo se desarrolla dentro del programa de doctorado del DIEECS de la UO, y tiene un enfoque más tecnológico que científico, se han combinado fundamentalmente dos disciplinas: una científica, la electroquímica y otra tecnológica, la instrumentación electrónica. Esta multidisciplinariedad se refleja en el contenido de este documento, y también en los directores de tesis, pertenecientes a las áreas de Tecnología Electrónica y de Química Física.

En cuanto a las técnicas empleadas, hay diversas opciones para el estudio del envejecimiento en baterías. Hasta el inicio de este trabajo, en el grupo de investigación SIME, la caracterización del envejecimiento se había centrado en la pérdida de capacidad mediante la técnica ICA (Incremental Capacity Analysis), campo en el que se han desarrollado proyectos, tesis y se han publicado trabajos en revistas internacionales. Dominada esta técnica, se tomó la decisión estratégica de utilizar otras susceptibles de permitir el estudio del envejecimiento de la batería. Así, se apostó por la espectroscopía de impedancia electroquímica o EIS, que caracteriza el envejecimiento de la impedancia.

Considero importante señalar también que, con la ayuda de mis directores de tesis, he sido la persona encargada de la puesta en marcha de esta técnica dentro del grupo de investigación.

Este ha sido el motivo por el que finalmente la tesis doctoral se ha enfocado al desarrollo de herramientas o metodologías que faciliten la utilización de EIS para la caracterización de la impedancia de la batería.

Las herramientas que se han desarrollado tienen dos fines. Primero, una metodología de medida que optimiza el tiempo de experimentación y asegura resultados válidos. Esta

primera herramienta ha dado lugar a una publicación en el año 2017 en la revista Measurement, recogida en el índice JCR y que acumula ya del orden de 30 citas.

Basándose en el empleo de esta metodología se han realizado medidas de impedancia en dos grupos de baterías que han sufrido diferentes procesos de envejecimiento, y donde se ha visto que un análisis simple de los diagramas de Nyquist a que dan lugar las medidas EIS no es siempre suficiente para una caracterización completa del aumento de su impedancia.

Esto ha llevado al desarrollo de un método de modelado que partiendo de una medida EIS permite la obtención de un modelo de batería del tipo circuito eléctrico equivalente. Esta metodología tiene tres características esenciales: a) es posible identificar cada proceso interno de la batería con un componente o grupo de componentes del modelo con significado físico, b) escasa complejidad matemática porque se utilizan herramientas gráficas intuitivas y con criterios claros para la determinación del número, tipo y valores iniciales de los componentes del modelo y no es necesario recurrir a la programación de algoritmos complejos para ajustar los valores finales, y c) para obtener el modelo no es necesario disponer de un conocimiento profundo de los procesos internos de la batería. Estas características hacen que el grado de conocimiento que se exige para el uso del modelo no sea excesivo.

En resumen, en este trabajo se proporcionan técnicas que permiten incluso a investigadores noveles la utilización de la técnica EIS para medir con fiabilidad la impedancia de una batería y obtener un modelo de circuito equivalente relacionado con los procesos internos que tienen lugar en ella.

## Agradecimientos

En primer lugar y por encima de todo quisiera dar las gracias a mis directores de tesis Víctor Manuel García Fernández y Cecilio Blanco Viejo por su dedicación y esfuerzo para poder sacar adelante este trabajo.

También me gustaría dar las gracias al resto de profesores del grupo de investigación como Juan Carlos Viera Pérez, por tantas dudas que me ha resuelto sobre las clases que he impartido. A Juan Carlos Álvarez Antón, Francisco Javier Ferrero Martín, y Luciano Sánchez Ramos. Y especialmente a Manuela González Vega de la cual he aprendido tanto.

También quisiera dar las gracias a mis compañeros del grupo de investigación de química, sobre todo a Ramón López Rodríguez y especialmente a María Isabel Menéndez Rodríguez por darme la oportunidad de iniciarme en el mundo de la investigación.

Quisiera también dar las gracias a los compañeros que me encontré cuando llegué al laboratorio de baterías; David Anseán González, José Luis Antuña Albuerne y Yuviny Echevarría Cartaya, por su compañerismo y buenas conversaciones.

Quiero acordarme también de mis amigos, especialmente de Diego del Valle Rodríguez por estar siempre ahí ante cualquier duda y en cualquier momento. A Esther Jiménez García por darme apoyo en los malos momentos y por aguantarme cuando le pregunto dudas sobre la gramática inglesa. Y a su pareja Alan Day, que ha tenido la amabilidad de revisar el abstract de esta tesis. Y a Sara Moral Álvarez por tantas horas de conversaciones.

Y especialmente a mi madre por estar siempre a mi lado.

Finalmente, decir que estoy enormemente agradecida al Ministerio de Economía y Empresa del Gobierno de España por proporcionar la financiación de este (MINECO-BES-2014-070120) trabajo.

Yoana Fernández Pulido

Gijón, España

Julio, 2020



## Lista de acrónimos

- BEV:** battery electric vehicle
- BMS:** battery management system
- BOL:** beginning of life
- CC-CV:** constant current, constant voltage
- CNLS:** mínimos cuadrados complejos no lineales
- CPE:** constant phase element
- CT:** charge transference
- DDP:** diferencia de potencial eléctrico
- DEC:** carbonato de dietilo
- DL:** double layer
- DMC:** dimetilcarbonato
- DOD:** depth of discharge
- DST:** dynamic stress test
- DV:** differential voltage
- EC:** etilencarbonato
- ECM:** equivalent circuit model
- ECS:** conversión y almacenamiento de energía
- EDLC:** electric double-layer capacitance of electrodes
- EE:** estado estacionario
- EES:** electrical energy storage
- EIS:** electrochemical impedance spectroscopy
- ENH:** electrodo normal de hidrógeno
- EOCV:** end of charge voltage o charge cutoff voltage
- EOD:** end of discharge
- EODV:** end of discharge voltage o discharge cutoff voltage
- EOL:** end of life

**EV:** electric vehicle

**EVS:** electrochemical voltage spectroscopy

**FC:** full cell

**FEM:** fuerza electromotriz

**FRI:** faradic resistance increment

**FSR:** full scale range

**GIC:** Graphite Intercalation Compound

**HEV:** hybrid electric vehicle

**HF:** high frequency

**HP:** high power

**IC:** incremental capacity

**IHP:** internal Helmholtz plane

**IR:** internal resistance

**KK:** Kramers-Kronig

**LAM:** loss of active material

**LB:** lithium battery

**LCO:** lithium oxide cobalt

**LF:** low frequency

**LFP:** lithium ferrous phosphate

**LIB:** lithium ion batteries

**LLI:** loss of lithium inventory

**LMO:** lithium manganese oxide

**LNCO:** Lithium Nickel Cobalt Oxide

**LR:** loading ratio

**LTO:** lithium titanium oxide

**NCA:** lithium nickel cobalt aluminium oxide

**NE:** negative electrode

**NLLS:** A non-linear least squares fitting

**NMC:** lithium nickel manganese cobalt oxide

**OCV:** open circuit voltage

**OFS:** offset

**OHP:** outer Helmholtz plane

**ORI:** ohmic resistance increase

**OXN:** oxidación

**PC:** propilencarbonato

**PE:** positive electrode

**PECM:** physical electric circuit model

**POM:** put on market.

**PRBS:** pseudo random binary sequences

**PVDF:** polyvinylidene difluoride

**PZC:** point zero charge

**RDN:** reducción

**RE:** reacción electroquímica

**RH:** relative humidity

**RI:** resistance increment

**RPT:** reference performance test

**SEI:** solid electrolyte interphase

**SEM:** scanning electron microscopy

**SOC:** state of charge

**SOH:** state of health

**Sq:** squared

**TC:** transferencia de carga

**UE:** Unión Europea

**USABC:** United States advanced battery consortium's

**VC:** carbonato de vinilo

**VCD:** voltage curve difference

**VEC:** carbonato de vinilo y etileno

**Z:** impedancia

**Z<sub>i</sub>, Z<sub>imag</sub>, Z'', Im Z:** impedancia imaginaria

**Z<sub>r</sub>, Z<sub>real</sub>, Z', Re Z:** impedancia real

## TABLA DE CONTENIDOS

<b>Abstract</b>	<b>i</b>
<b>Resumen</b>	<b>iii</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>v</b>
<b>Lista de acrónimos</b>	<b>vi</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>13</b>
<b>1.1. Objetivo de la tesis</b>	<b>14</b>
<b>1.2. Ámbito de la tesis</b>	<b>15</b>
<b>1.3. Organización de la tesis</b>	<b>17</b>
<b>2. Baterías de ion litio.</b>	<b>18</b>
<b>2.1 Introducción.</b>	<b>18</b>
<b>2.2 Fundamentos de las baterías de ion litio.</b>	<b>22</b>
2.2.1 Componentes de las baterías de ion litio.	23
2.2.2 Fundamento electroquímico.	28
2.2.3 Definición de otros conceptos fundamentales.	34
<b>2.3 Materiales de las baterías de ion litio.</b>	<b>36</b>
2.3.1 Ánodos.	37
2.3.2 Cátodos.	43
2.3.3 Electrolito.	48
2.3.4 Formación de película de la Interfase Sólido-Electrolito (SEI).	50
2.3.5 Balance de electrodos.	54
<b>2.4 Envejecimiento en baterías de ion litio.</b>	<b>56</b>
2.4.1 Mecanismos de degradación en ánodos y cátodos.	58
2.4.2 Modos de degradación de capacidad.	64
2.4.3 Modo de degradación de impedancia: resistencia.	67
2.4.4 Envejecimiento por ciclado y almacenamiento.	69
2.4.5 Resumen de mecanismos de envejecimiento.	72
<b>2.5 Resumen.</b>	<b>73</b>
<b>3. Espectroscopía de impedancia electroquímica.</b>	<b>76</b>
<b>3.1 Introducción.</b>	<b>76</b>
<b>3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica.</b>	<b>81</b>
3.2.1 Teoría de Circuitos de AC y Representación de la impedancia compleja.	83
3.2.2 Diagrama EIS experimental de una batería de iones de litio.	89
<b>3.3. Procesos de la batería que determinan su impedancia interna.</b>	<b>92</b>
3.3.1 Inductancia de los colectores, los cables de conexión y la carcasa.	93
3.3.2 Resistencia al flujo de electrones e iones de Li <sup>+</sup> .	93
3.3.3 Capacidad de la doble capa eléctrica.	93
3.3.4 Resistencia de transferencia de carga.	95
3.3.5 Interfase sólido-electrolito (SEI).	97
3.3.6 Difusión.	97
3.3.7 Distribución espacial y constantes de tiempo de los procesos.	99
<b>3.4 Componentes de un circuito equivalente tipo EIS para una batería.</b>	<b>99</b>
3.4.1 Elemento de fase constante (CPE).	101
3.4.2 Elemento Warburg.	104
<b>3.5 Resumen.</b>	<b>108</b>

<b>4. Determinación de los parámetros adecuados para llevar a cabo la medida de EIS.</b>	<b>110</b>
<b>4.1 Aspectos teóricos.</b>	<b>110</b>
4.1.1 Criterios para determinar la validez de los ensayos EIS.	112
<b>4.2. Procedimiento de determinación de los parámetros de los ensayos EIS.</b>	<b>120</b>
4.2.1 Corriente continua aplicada a la batería.	120
4.2.2 Amplitud de corriente alterna.	120
4.2.3 Rango de barrido de frecuencias.	121
4.2.4 Puntos por década.	122
4.2.5 Tiempo de pausa después del cambio de SOC.	123
4.2.6 Tiempo de pausa después del cambio de temperatura.	123
<b>4.3 Resultados experimentales.</b>	<b>123</b>
4.3.1 Amplitud de corriente alterna.	124
4.3.2 Rango de barrido de frecuencias.	127
4.3.3 Puntos por década.	129
4.3.4 Tiempo de pausa después del cambio de SOC.	131
4.3.5 Tiempo de pausa después del cambio de temperatura.	132
<b>4.4 Resumen.</b>	<b>135</b>
<b>5. Análisis del envejecimiento de celdas C/LFP.</b>	<b>136</b>
<b>5.1. Análisis mediante EIS del efecto del envejecimiento, la temperatura y el SOC en la impedancia de celdas C/LFP.</b>	<b>136</b>
5.1.1 Historial y análisis de salud de las celdas envejecidas.	137
5.1.2 Efecto del historial de envejecimiento sobre la impedancia. Medidas EIS al 50% de SOC y 23°C de las celdas envejecidas.	141
5.1.3 Efecto de la temperatura de operación sobre la impedancia. Medidas EIS al 50% de SOC y temperatura de operación variable de las celdas envejecidas.	144
5.1.4 Efecto del SOC sobre la impedancia. Medidas EIS a 23°C y SOC variable de las celdas envejecidas.	147
5.1.5 Celdas frescas de referencia. Bibliografía e Hipótesis.	148
5.1.6 Condiciones de SOC y temperaturas de operación adecuadas para una segunda vida de potencia de las celdas envejecidas.	151
5.1.7 Conclusiones.	153
<b>5.2 Análisis mediante EIS del envejecimiento en la impedancia de celdas C/LFP sometidas a diferentes protocolos de frenado regenerativo.</b>	<b>154</b>
5.2.1 Planteamiento del estudio de la influencia del frenado regenerativo.	155
5.2.2 Limitaciones en la programación de los ensayos.	157
5.2.3 Método de carga rápida.	159
5.2.4 Escalado de las descargas DST y DST modificadas.	160
5.2.5 Protocolo de ensayos.	162
5.2.6 Selección de las baterías a ensayar (4 de 12).	165
5.2.7 Resultados experimentales.	167
5.2.8 Discusión acerca de los fenómenos observados.	177
5.2.9 Conclusiones.	180
<b>5.3 Resumen.</b>	<b>181</b>
<b>6. Obtención de un modelo de circuito equivalente para la impedancia de baterías C/LFP y C/LCO.</b>	<b>183</b>
<b>6.1 Introducción.</b>	<b>183</b>
<b>6.2 Métodos para determinar el circuito equivalente.</b>	<b>184</b>
6.2.1 Método del ángulo de fase.	187
6.2.2 Método de la parte imaginaria de la impedancia.	188
6.2.3 Método de la derivada del ángulo de fase corregido.	188

<b>6.3 Nuevo método de modelado.</b>	<b>193</b>
6.3.1 Sección 1: comportamiento inductivo.	195
6.3.2 Sección 2: resistencia en serie.	198
6.3.3 Sección 5: difusión.	199
6.3.4 Secciones 3 y 4: SEI, transferencia de carga y capacitancia de doble capa.	200
<b>6.4 Resultados experimentales.</b>	<b>204</b>
6.4.1 Sección 1: comportamiento inductivo.	204
6.4.2 Sección 2: resistencia en serie.	208
6.4.3 Sección 5: difusión.	209
6.4.4 Secciones 3 y 4: SEI, transferencia de carga, capacidad de doble capa.	210
6.4.5 Ajuste por mínimos cuadrados.	214
6.4.6 Otros resultados experimentales	216
<b>6.5 Resumen.</b>	<b>219</b>
<b>7. Conclusiones, aportaciones y futuros trabajos</b>	<b>220</b>
<b>Conclusiones</b>	<b>220</b>
<b>Resumen de las aportaciones de este trabajo</b>	<b>221</b>
<b>Futuros trabajos</b>	<b>222</b>
<b>Anexo: equipos y materiales empleados.</b>	<b>224</b>
<b>Gamry Reference 3000.</b>	<b>224</b>
<b>Arbin BT-2000.</b>	<b>231</b>
<b>Cámaras térmicas: Memmert ICP-500 e ICP 800.</b>	<b>232</b>
<b>Baterías.</b>	<b>234</b>
Batería LCO.	234
Celdas LFP.	235
<b>Lista de tablas.</b>	<b>237</b>
<b>Lista de figuras.</b>	<b>240</b>
<b>Referencias.</b>	<b>253</b>

# 1. Introducción

En la actualidad las baterías de ion litio son imprescindibles en todos los ámbitos. Tal es así que las ganancias económicas de su mercado, se estima que serán de unos 53700 millones de dólares este año. Además, se prevé un crecimiento de su uso de casi 7 veces más en 2030 sólo en China.

Las LIB, en comparación con otros tipos de baterías y fuentes de energía electroquímicas portátiles, se caracterizan por una alta energía específica (~265 Wh/kg), alta densidad de energía (~730 Wh/L), potencia específica (~340 W/kg), alta eficiencia energética (>90%), larga duración de los ciclos (>1000 ciclos) y un precio relativamente bajo (~2.5 US\$ por Wh). Además, las LIB tienen otras ventajas, como la capacidad de carga/descarga rápida o el funcionamiento en un amplio rango de temperaturas. La combinación de estas cualidades ha sido la clave del éxito de las tecnologías LIB. Además, es importante destacar que la investigación en este campo ha hecho que el rendimiento de las LIB siga mejorando y los esfuerzos se centran ahora en aumentar la duración de la vida útil de las celdas.

La gran mayoría de las LIBs producidas se utilizan en dispositivos electrónicos portátiles como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y tabletas, pero su uso también es adecuado en vehículos eléctricos (EV) e híbridos eléctricos (HEV). Así mismo, las LIB también pueden ser usadas en aplicaciones de almacenamiento de energía eléctrica, como puede ser el sector eléctrico y las energías renovables. Las LIB también se utilizan en aplicaciones militares, aeroespaciales y médicas.

Unido a todo esto cabe destacar la importancia en la sociedad actual del medioambiente, donde las cumbres climáticas cobran especial atención por todos los gobiernos actuales y la agenda 2030 fija los objetivos del desarrollo sostenible, entre los que se pretende impulsar el vehículo eléctrico. Centrándose simplemente en nuestro país, la transición energética juega un papel fundamental. Se ha nombrado no sólo un Ministerio de transición ecológica, sino que la titular de dicha cartera es vicepresidenta del actual gobierno, y el vicepresidente segundo del Gobierno es a su vez Ministro de Derechos Sociales y Agenda 2030. Y entre otras propuestas el Gobierno se plantea que en 2030 haya 5 millones de vehículos eléctricos en nuestro país. En vista de estos hechos, es evidente que las LIB están desempeñando actualmente un papel estratégico en las aplicaciones industriales y comerciales.

Dicho todo esto, conviene decir que las LIB, a pesar de los avances producidos en su tecnología, tienen algunas facetas que deben ser mejoradas, como problemas de seguridad, rendimiento y dificultad de diagnóstico, todo ello derivado del proceso de envejecimiento. Es por esto que la comprensión y caracterización del proceso de envejecimiento es vital para conseguir un uso óptimo de esta tecnología.



El proceso de envejecimiento puede caracterizarse desde el punto de vista de la pérdida de capacidad o del aumento de la impedancia de la batería, no habiéndose establecido hasta el momento una relación biunívoca entre ambos procesos.

En esta tesis, se empleará la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para avanzar en el conocimiento del proceso de envejecimiento de esta tecnología de baterías mediante la monitorización de la variación de su impedancia y la interpretación de estos cambios. Fundamentalmente, se ha perseguido contribuir al desarrollo y mejora de procesos y herramientas ligados a la técnica EIS.

### **1.1. Objetivo de la tesis**

En este apartado se describen los objetivos específicos perseguidos en esta tesis doctoral, pero antes conviene indicar que las herramientas que se perseguía desarrollar estaban condicionadas, en la medida de lo posible, por un objetivo general: que puedan ser utilizadas por cualquier investigador interesado en las baterías, tanto novel como experimentado. Esto implica que: a) no es necesario tener un conocimiento profundo de los procesos electroquímicos que tienen lugar en la batería b) no es necesario disponer de los datos constructivos de la batería, que no suelen ser accesibles para la inmensa mayoría de los investigadores y c) en cuanto a programación o uso de programas matemáticos la complejidad de las metodologías desarrolladas no debe exigir una formación especializada.

Hecha esta aclaración, pasamos ya, ahora sí, a la descripción de los objetivos específicos de la tesis.

El primer objetivo fue la puesta en marcha del potencióstato/galvanostato Gamry Reference 3000, equipo con el que se llevaron a cabo las medidas EIS, y la adquisición del conocimiento necesario para la aplicación de la técnica EIS al estudio de las baterías. Quisiera resaltar que esta era la primera vez que esta técnica se empleaba en el seno del grupo de investigación SIME, y que fui la persona encargada de lanzar la utilización de esta técnica como una herramienta más de trabajo. Así, en la actualidad, otros miembros del grupo de investigación están utilizando este instrumento y todo el conocimiento adquirido a lo largo de este trabajo como base para sus investigaciones.

Un segundo objetivo fue la realización correcta de ensayos EIS. A medida que se avanzó en el conocimiento del empleo de la técnica EIS, se detectó que no había en la literatura científica disponible ninguna metodología que permitiera obtener de forma sistemática un ensayo EIS válido. Solamente se pudieron encontrar algunas recomendaciones de tipo general acerca de las condiciones bajo las que realizar un ensayo, pero que no evitaban que la obtención de una medida válida estuviera sujeta a un proceso aleatorio de prueba y error, que se podía evitar en la medida que se tuviera un profundo conocimiento de la batería con la que se está trabajando y amplia experiencia en el empleo de la técnica. Así, se ha desarrollado un método que mediante el establecimiento de unos criterios claros y objetivos permite, de forma sistemática,

rápida, precisa y fiable, la determinación de las condiciones en que deben realizarse los ensayos EIS para que los resultados obtenidos sean válidos.

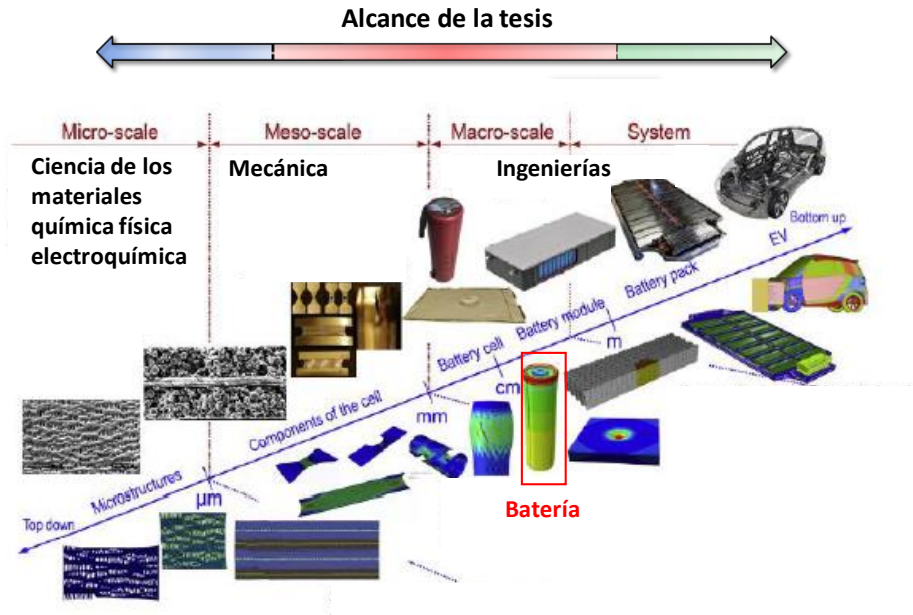
Como tercer objetivo se planteó la aplicación de los ensayos EIS a la caracterización del envejecimiento de las baterías. Establecida la metodología para la correcta realización de los ensayos EIS, se buscó aplicar esta herramienta para caracterizar el envejecimiento de las baterías mediante la monitorización de su impedancia durante un escenario concreto: la influencia en el proceso de envejecimiento de las baterías de un vehículo eléctrico que pueden tener los picos de corriente debidos al frenado regenerativo. Para simular distintas opciones de funcionamiento del frenado regenerativo se diseñaron varios protocolos de ciclado distintos, comparando, analizando y fundamentando los resultados obtenidos.

Por último, se ha desarrollado un método de modelado de la batería tomando un ensayo EIS como fuente de partida. Se vio la necesidad de contar con un modelo de batería con significado físico. Una vez se obtiene una medida de la impedancia válida mediante la técnica EIS es necesario interpretar y procesar esta medida. En la batería tienen lugar diferentes procesos internos, cada uno de los cuales contribuye en diferente medida a la impedancia de la batería. El grado de contribución de estos procesos a la impedancia varía o, al menos, puede variar a medida que la batería envejece. Por esta razón, una vez se ha obtenido una medida de la impedancia de la batería, es crítico para una completa caracterización e interpretación del proceso de envejecimiento poder discriminar, identificar y cuantificar en qué medida cada uno de esos procesos contribuye a la impedancia de la misma. Un camino para conseguir este objetivo es la utilización de un modelo de batería con significado físico, entendiendo por significado físico que el modelo permita establecer en qué medida contribuye a la impedancia de la batería cada uno de sus procesos internos, y que no sólo se limite a reproducir el comportamiento de la batería en lo que se refiere a valores de tensión y corriente. Existen diversas opciones para tratar de construir uno de estos modelos, y en este caso se ha optado por un método gráfico que permite obtener un modelo de batería que toma como base el diagrama de Nyquist generado a partir de un ensayo EIS.

## **1.2. Ámbito de la tesis**

Actualmente, el diseño de las baterías comienza con la investigación básica hasta el lanzamiento del producto final. Como puede observarse en la **Fig.1. 1** la investigación comienza a nivel de microescala, donde intervienen disciplinas como la ciencia de los materiales, la química física o la electroquímica, y se investigan temas como las propiedades termodinámicas y cinéticas de las reacciones de intercalación de los iones de litio, el papel que juega la microestructura de materiales en favorecer las conductividades eléctricas y los procesos de difusión. Posteriormente se continúa con la etapa de nivel de mesoescala, en la que se estudia la interacción entre los componentes de la celda (colectores, electrodos, electrolito y separador) y donde intervienen los mecanismos de envejecimiento, en especial los de tipo mecánico causantes de fracturas y agrietamientos. Se finaliza con las etapas a nivel de macroescala o de sistema, donde

las celdas se combinan en baterías, con la intervención de disciplinas como las ingenierías eléctrica, electrónica de potencia e informática. En esta etapa se estudian el diseño y la optimización de la batería para el producto, por ejemplo, un EV, al que debe suministrar su energía y potencia.



**Fig.1. 1** Esta tesis busca aportar conocimientos en el nivel de la batería, que incluyen ciencia fundamental de la batería y la ingeniería electrónica.

Esta tesis, se desarrolla dentro de un programa de doctorado de ingeniería, concretamente el Programa de Doctorado en Energía y Control de Procesos, dependiente del Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica, de Computadores y Sistemas. Por ello, en principio la tesis se encuadraría en las etapas a nivel macroescala mencionadas en el párrafo anterior. Sin embargo, si por algo se caracteriza esta tesis es por su multidisciplinariedad, por combinar disciplinas científicas y tecnológicas. La propia multidisciplinariedad del grupo de investigación SIME ha propiciado este tipo de trabajo, los dos directores de tesis, a la vez que miembros del grupo de investigación, pertenecen a dos áreas de conocimiento diferentes, una de ámbito tecnológico y otra de ámbito científico: el Área de Tecnología Electrónica y el Área de Química Física, respectivamente. Así, si se tuvieran que reducir a dos las disciplinas que se han combinado en la tesis tendríamos una disciplina tecnológica, la instrumentación electrónica, y una disciplina científica, la electroquímica. Las metodologías de medida y modelado se pueden considerar dentro del ámbito de la instrumentación, pero la justificación e interpretación de las mismas se inscriben en el ámbito de la electroquímica.

En todo caso, y visto desde el punto de vista de un ingeniero eléctrico, conviene hacer notar que la instrumentación suele ser multidisciplinar, que si bien los resultados de las medidas suelen ser señales eléctricas el sistema objeto de medida muy a menudo

no lo es. Y que para hacer una medida correcta y poder interpretarla es necesario conocer con cierto detalle el sistema objeto de medida, lo que implica manejar conocimientos de otras disciplinas específicas del sistema a medir y otras de tipo transversal como puede ser la estadística, no siendo posible establecer una jerarquía de qué disciplina es más importante que otra, pues si falla una falla el conjunto. Por el contrario, la base de un trabajo multidisciplinar reposa en la armonización de las diferentes disciplinas implicadas, principio rector que en este trabajo se ha llevado a cabo desde el primer momento hasta su finalización.

### **1.3. Organización de la tesis**

La tesis se organiza de la siguiente manera:

El capítulo 2 proporciona una revisión actualizada y amplia de las bases científicas de las LIB. Primero, se presentan los fundamentos de su funcionamiento y los materiales básicos que componen la celda. A continuación, se examinan y describen los mecanismos de envejecimiento que reducen la capacidad y aumentan la impedancia de la celda durante su vida útil.

En el capítulo 3 se proporcionan los fundamentos de la técnica EIS, se aborda su aplicación al análisis de la batería y se muestran los aspectos teóricos para la optimización de los ensayos.

En el capítulo 4 se describe el método desarrollado para lograr obtener ensayos EIS fiables y precisos, se explican los aspectos teóricos y el procedimiento experimental llevado a cabo, así como los resultados experimentales obtenidos.

El Capítulo 5 lleva a cabo el estudio mediante la técnica EIS de dos grupos de baterías envejecidas. El primer grupo de baterías está formado por un conjunto de unidades envejecidas procedentes de trabajos previos y de las que sólo se dispone de medidas EIS una vez finalizado el proceso de envejecimiento. Por el contrario, el segundo grupo de baterías se ha envejecido expofeso para este trabajo, no sólo con el objetivo de monitorizar el proceso de envejecimiento sino también para estudiar la influencia del frenado regenerativo en el mismo.

En el capítulo 6 se describe el método diseñado para obtener el circuito equivalente que se ajuste a los datos experimentales de los diagramas obtenidos en los ensayos de EIS.

En el capítulo 7 se presentan las conclusiones de esta tesis, sus principales contribuciones y posibles futuros trabajos.

En el Anexo se presentan los equipos y materiales empleados en la ejecución de esta tesis. Incluye los detalles de las celdas empleadas y las características principales de todos los instrumentos utilizados.

## 2. Baterías de ion litio.

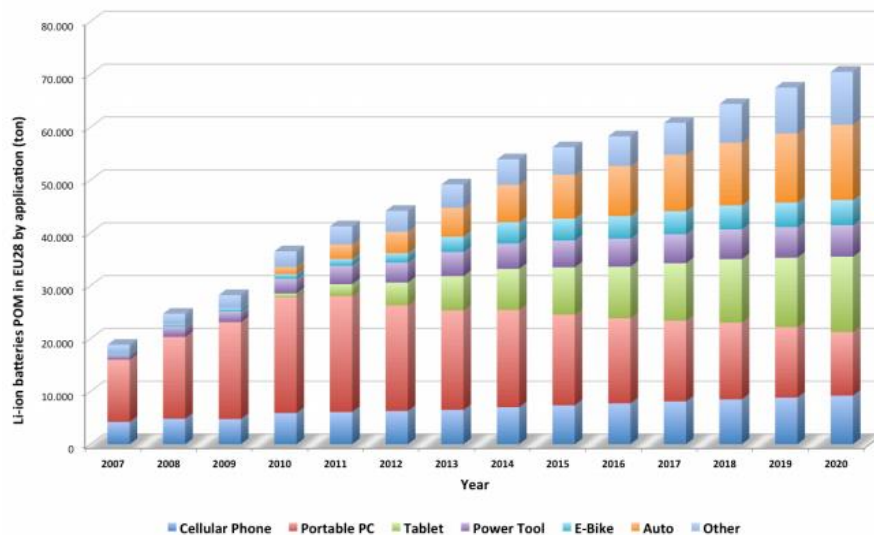
### 2.1 Introducción.

Las baterías de ion litio (en inglés *lithium ion batteries*, LIB), son los dispositivos más utilizados como fuentes de energía en vehículos eléctricos [1], electrónica portátil [2] o sistemas de almacenamiento de energía [3].

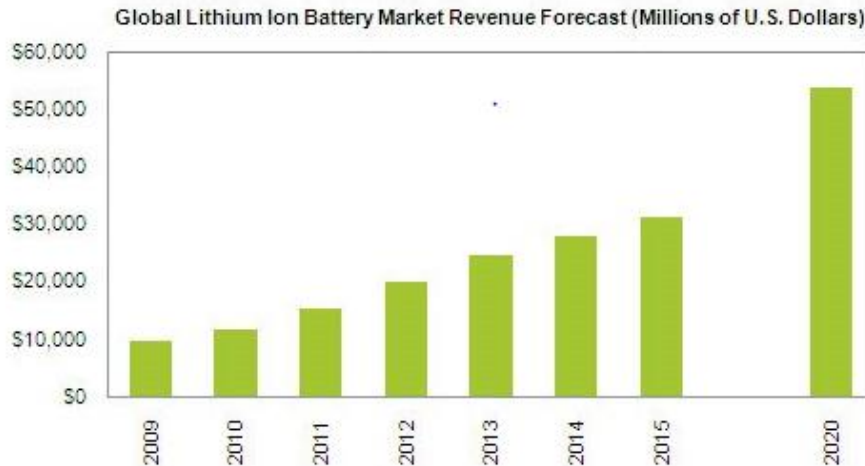
El gran aumento de la producción de vehículos eléctricos en China desde 2015, como se muestra en la **Fig.2. 1**, es sólo una muestra del rápido crecimiento del mercado mundial de vehículos eléctricos con baterías de ion litio. Dentro del vehículo eléctrico, (en inglés, *electric vehicle*, EV) se incluye tanto el vehículo híbrido eléctrico, (en inglés *hybrid electric vehicle*, HEV), como el coche puramente eléctrico sólo con batería (en inglés *battery electric vehicle*, BEV).

La **Fig.2. 1** muestra la venta de baterías de ion litio en toneladas, dentro de los países de la UE, según las aplicaciones a las que han sido destinadas desde 2007 hasta las previsiones estimadas para 2020 [5]. A partir de 2010, hay un gran aumento en el uso de estas baterías en automóviles eléctricos y tabletas. Después de 2015, el aumento se produce suavemente, a razón de unas 2000 a 3000 toneladas por año.

En cuanto a las ganancias económicas generadas por las baterías de ion litio, se prevé que los ingresos mundiales aumenten hasta alcanzar los 53700 millones de dólares en 2020, frente a 11800 millones de dólares generados en 2010 [6],[7], [8]. En la **Fig.2. 2** se muestra la ganancia en dólares americanos de baterías de ion litio desde 2009 hasta las previsiones estimadas para 2020 [8].



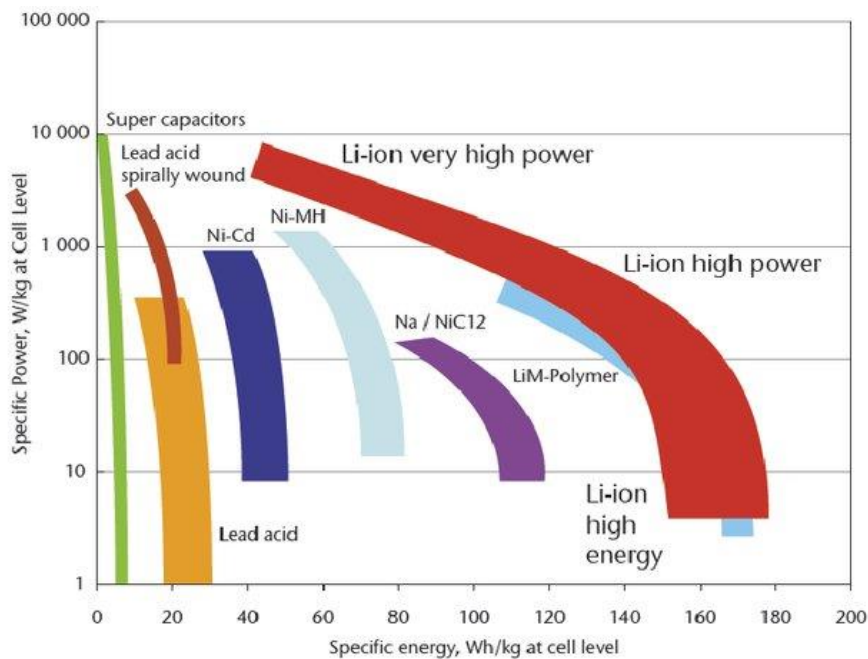
**Fig.2. 1** Toneladas de baterías de ion litio según sus aplicaciones de mercado. POM es la abreviatura en inglés de *Put On Market*.



**Fig.2. 2** Millones de dólares generados por las baterías de ion litio.

Las ventajas que presentan las baterías de ion litio recargables, tales como su alta energía y potencia, su baja auto descarga, bajo mantenimiento, larga vida, amigables con el medioambiente y baja toxicidad [9] han hecho que sustituyan al resto de tecnologías antes existentes y que se impongan en el mercado y sean utilizadas en aplicaciones como vehículos eléctricos (tanto coches como autobuses) [1], [10], electrónica portátil [2] o sistemas de almacenamiento de energía [3].

Principalmente su gran éxito es debido a su mayor energía específica y densidad de energía, en comparación con las tecnologías de baterías existentes. La **Fig.2. 3** ilustra los diferentes tipos de dispositivos de almacenamiento con sus densidades específicas de potencia y energía [11].



**Fig.2. 3** Energía y potencia específicas para varios tipos de baterías.

Además, actualmente ya existen procesos para llevar a cabo su reciclaje de forma eficiente [12] alternativos a las opciones clásicas como depositarlas en vertederos con el consiguiente depósito de metales al medioambiente [13], que suponía un gran coste [14], o la incineración ya que generaba dioxinas[12] que son el compuesto más tóxico que el hombre ha logrado sintetizar [15].

Este tipo de baterías son especialmente usadas en la industria automotriz debido principalmente a problemas medioambientales, ya que muchos países se han propuesto reducir las emisiones de dióxido de carbono. En Europa, los requisitos para las emisiones medias de CO<sub>2</sub> se han fijado en 95 g/km para 2021 en el sector de la automoción [16]. Para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, el motor de combustión interna ha sido reemplazado por un motor eléctrico [17]. El principal requisito para estos vehículos eléctricos es disponer de una batería que satisfaga las demandas del sector de la automoción: larga vida útil, alta densidad de energía, alta densidad de potencia, bajo coste y elevado kilometraje[18].

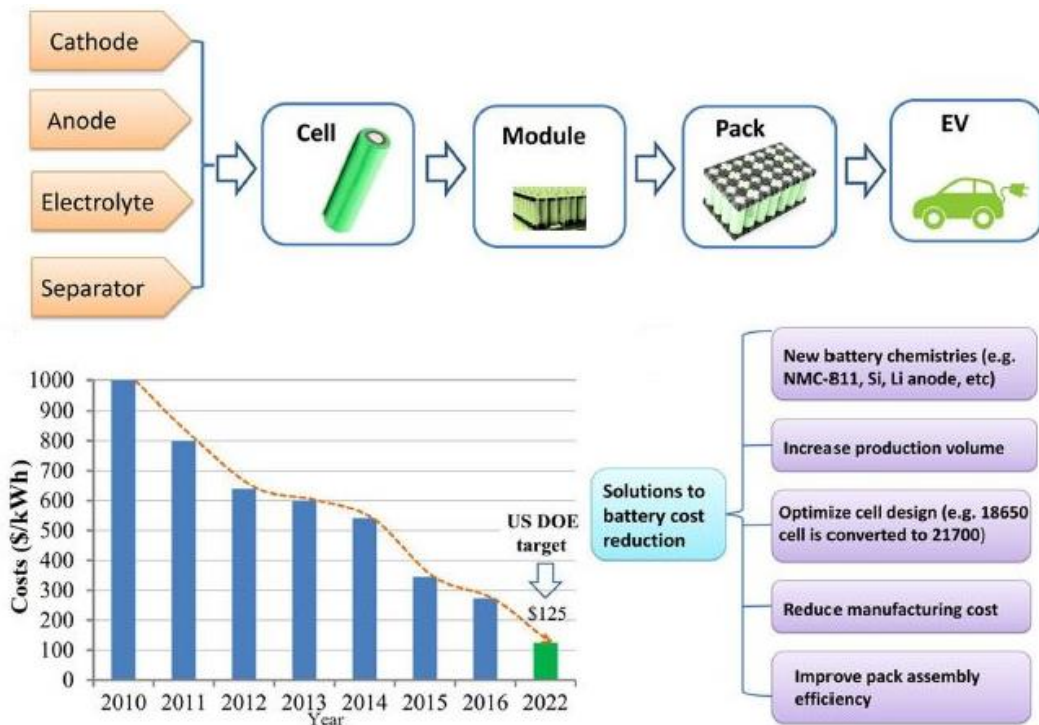
En resumen, atendiendo a los indicadores tanto económicos como del tipo de aplicaciones para el que son usadas las baterías, así como a su potencia y energías específicas, la industria de las baterías de ion litio prevé un crecimiento constante en los próximos años, siendo un producto clave en el ámbito industrial.

Pero, pese a las continuas mejoras, las baterías de ion litio todavía presentan dificultades que han de ser abordadas, como el envejecimiento de la batería, la pérdida de rendimiento, los problemas de seguridad y la reducción de costes.

Respecto a las cuestiones de seguridad, la sobrecarga es uno de los problemas más comunes asociados con las baterías comerciales de ion de litio. Las sobrecargas suelen ser la causa de la generación de gases y de los cortocircuitos que tienen lugar a altas temperaturas a altas presiones o corrientes. Las sobrecargas son producidas debido a una tensión demasiado elevada. Por tanto, los métodos de control eficiente de la tensión juegan un papel importante [19].

En cuanto a la reducción de los costes por kWh y la pérdida de rendimiento, ambos factores están relacionados, ya que los principales factores de reducción de costes de las celdas de ion litio en aplicaciones como el vehículo eléctrico están relacionados con las mejoras en la fabricación y la producción y con el aumento del rendimiento y la velocidad de producción [20].

Por tanto, lo que se pretende es lograr una reducción continua de los costes y, al mismo tiempo, seguir mejorando el rendimiento para impulsar el uso de baterías de ion litio en los vehículos eléctricos de uso comercial. En la **Fig.2. 4** se muestra la tendencia de la evolución de los costes de las baterías de ion litio de 2010 a 2016 (los datos y las soluciones potenciales para la reducción de los costes [21]).



**Fig.2. 4** Evolución del coste de las baterías de ion litio. Fuente: *Bloomberg New Energy Finance*.

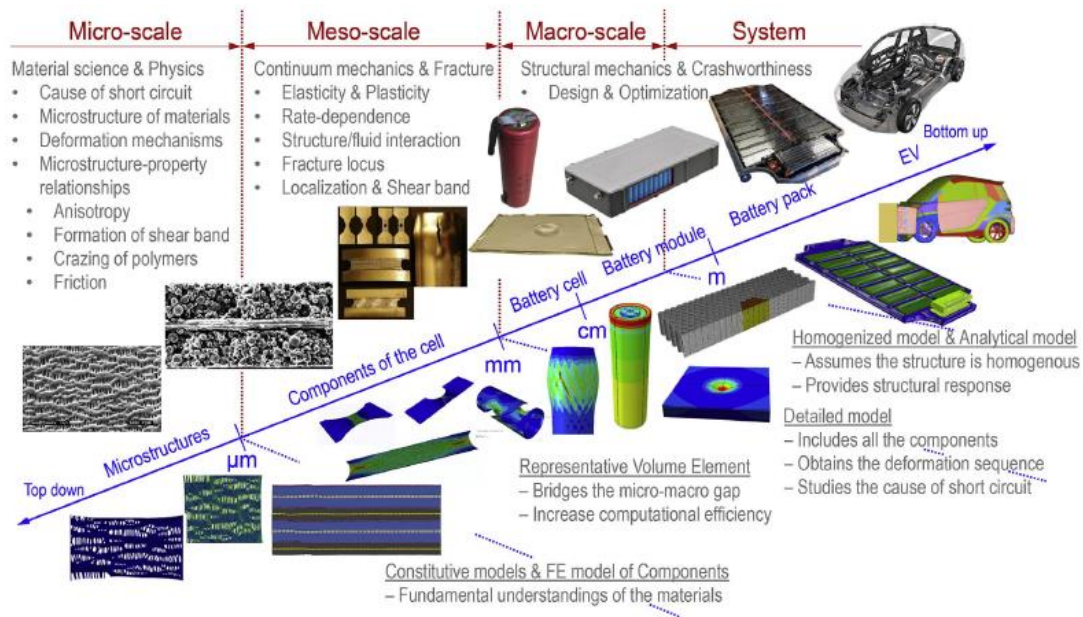
Por lo que respecta al envejecimiento de las baterías, este es una de las principales limitaciones de las baterías de ion litio para su uso en vehículos eléctricos, donde se requieren ciclos de larga duración y servicios de más de 10 años. Los efectos del envejecimiento son perjudiciales para las baterías de ion litio, ya que reducen su rendimiento y pueden causar problemas de seguridad.

Es necesario entender e identificar el fenómeno del envejecimiento que es un proceso complejo. La pérdida de capacidad y potencia no se originan por una sola causa, sino por una serie de procesos que se producen a la vez en el tiempo, lo que complica la investigación de los mecanismos de envejecimiento [22].

En resumen, una batería que cumpla con los requisitos de la industria del automóvil, debe tener: bajo peso, alto kilometraje, larga vida útil, alta potencia y todo ello a un bajo precio [23]. Actualmente, la batería de ion litio es la única tecnología de baterías disponible capaz de cumplir con todos estos requisitos [23], pero los problemas enumerados anteriormente obligan a seguir investigando en la mejora de estas baterías.

La investigación de las baterías de ion litio incluye múltiples escalas, como se puede apreciar en la **Fig.2. 5**, donde intervienen diferentes disciplinas, y se proponen varios modelos para caracterizar el comportamiento de las baterías de ion litio en cada una de las escalas de longitud [24].





**Fig.2. 5** Distintas disciplinas y modelos para caracterizar las baterías de ion litio.

A medida que los diseños de las baterías se van normalizando, las mejoras en el rendimiento de las baterías de ion litio dependen principalmente del progreso técnico de los materiales de los electrodos, de los separadores y los electrolitos. Para que las prestaciones de las baterías de ion litio satisfagan los crecientes requisitos, se han llevado a cabo numerosos estudios sobre las características estructurales y las modificaciones morfológicas de los materiales de electrodos/separadores/electrolitos [25]. De este modo se han comercializado varias tecnologías ion litio, utilizando enfoques mejorados de química de materiales y arquitectura de celdas.

Este primer capítulo, distribuido en cuatro secciones, sienta las bases para entender la tecnología de las baterías de ion litio. En la primera sección se presentan los componentes de la batería, los principios termodinámicos y cinéticos de su funcionamiento y el lenguaje de ingeniería de baterías utilizado en toda la tesis. En la segunda sección se discuten los materiales más frecuentemente utilizados en las diversas baterías de ion litio y que son responsables de las diferentes prestaciones que exhiben. En la tercera sección se estudia el estado de conocimiento actual sobre el envejecimiento de las baterías de ion litio, es decir, los mecanismos que van degradando la capacidad y la impedancia de las celdas a lo largo de su vida útil. En lo que a medida de la degradación de la impedancia se refiere, la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (en inglés *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS) juega un papel central en esta tesis. El capítulo concluye con un resumen de las principales ideas desarrolladas.

## 2.2 Fundamentos de las baterías de ion litio.

Las baterías electroquímicas han recorrido una larga historia desde que en 1800 Alessandro Volta inventara la pila de plata y zinc hasta que en 2019 se otorgara el Premio

Nobel de Química a John Bannister Goodenough, Stanley Whittingham y Akira Yoshino por el concepto, construcción y desarrollo hasta su implantación comercial en 1991 de la batería de ion litio. Entre ambas fechas se han construido y comercializado muchos otros tipos de baterías electroquímicas (acumuladores de plomo, celdas NiCad, NiMH, etc) y en el futuro aparecerán otros sistemas. Pese a toda esta variedad, los fundamentos de las celdas de ion litio, incluidos los principios de funcionamiento y los antecedentes electroquímicos, permanecen inalterados y son básicamente los mismos que los de cualquier otra celda electroquímica. Por lo tanto, el objetivo de esta sección es proporcionar el conocimiento esencial para entender cómo está constituida, cómo funciona y qué cantidades caracterizan una celda de ion litio [52].

### 2.2.1 Componentes de las baterías de ion litio.

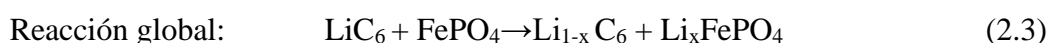
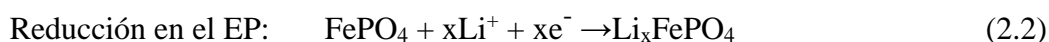
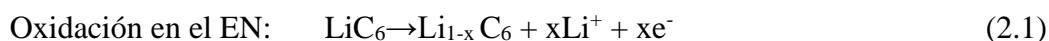
Una celda electroquímica es un dispositivo capaz de producir energía eléctrica a partir de la energía química contenida en sus materiales activos por medio de una reacción electroquímica espontánea de oxidación-reducción (rédox) distribuida: en una parte de la celda ocurre una oxidación y en otra una reducción. Las reacciones rédox, necesarias para que la celda produzca energía, son reacciones que implican la transferencia de electrones de un material a otro a través de un circuito eléctrico. El hecho de que la reacción sea químicamente reversible resulta útil para aplicaciones tecnológicas de interés como las LIB, ya que este tipo de baterías deben ser recargables.

Por lo tanto, una celda recargable o secundaria proporciona, durante la descarga, energía a un dispositivo externo, mientras que durante la carga una fuente de alimentación externa proporciona la energía que se almacena en la batería. Como la celda convierte la energía química directamente en energía eléctrica, no está sujeta, como sí lo están los motores de combustión, a las limitaciones del ciclo de Carnot de la segunda ley de la termodinámica (irreversibilidad de los fenómenos físicos de intercambio de calor). Las celdas, por lo tanto, son capaces de tener eficiencias de conversión de energía más altas que los motores de combustión [27], [28].

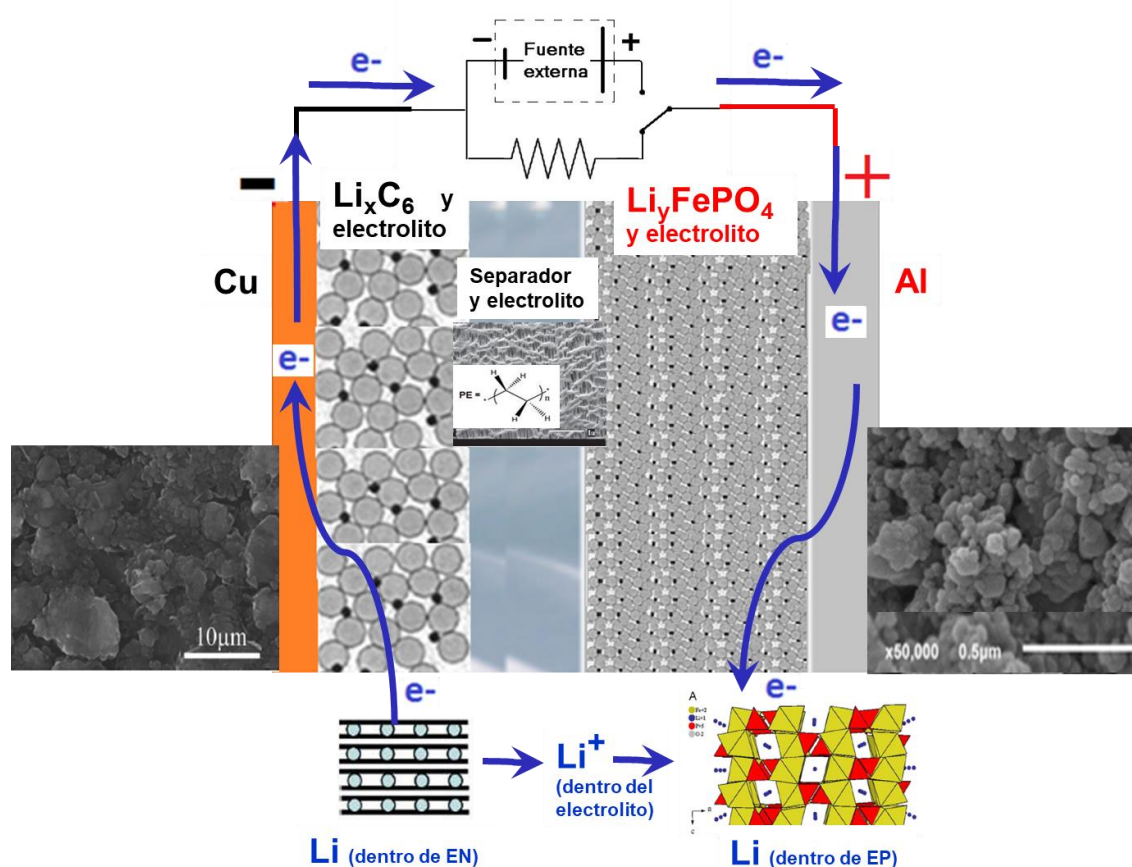
Las celdas se pueden ensamblar en serie o en paralelo de modo que se obtenga la tensión o capacidad necesarias para la aplicación para la que se requiera. El modo de obtener una batería consiste en ensamblar varias celdas.

La celda electroquímica es pues la unidad básica de una batería y tiene tres componentes principales, el electrodo negativo, el electrodo positivo y el electrólito. Además de estos componentes debe tener un separador y los colectores de corriente. En la **Fig.2. 6** se muestran estos componentes para la celda que ocupa la mayoría de las investigaciones presentadas en esta tesis, conocida como celda Grafito||LFP. Los electrodos negativos (EN) y positivo (EP) reciben este nombre por la polaridad natural respectiva, que puede determinarse con un simple voltímetro. El EN está formado por material activo de grafito que puede almacenar o liberar litio ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ,  $x$  de 0 a 1) y el EP por material activo de fosfato de hierro que también puede litiarse o deslitiarse ( $\text{Li}_y\text{FePO}_4$ ,  $y$  de 0 a 1). Supuesto que la celda parte de un estado totalmente cargado con todo el Li almacenado en el grafito ( $\text{LiC}_6$ ) y nada de litio almacenado en el fosfato de

hierro ( $\text{FePO}_4$ ), y supuesto también que existe proporción estequiométrica de ambos materiales, cuando se produce la descarga de la celda para alimentar un dispositivo externo, representado por la resistencia, las reacciones de transferencia de electrones que tienen lugar son las siguientes:



Cuando la descarga termina ( $x=1$ ), todo el litio ha salido del EN ( $\text{C}_6$ ) y se encuentra almacenado en el EP ( $\text{LiFePO}_4$ ).



**Fig.2. 6** Componentes y flujos de electrones e iones durante el proceso de descarga de la batería de ion-litio Grafito||LFP.

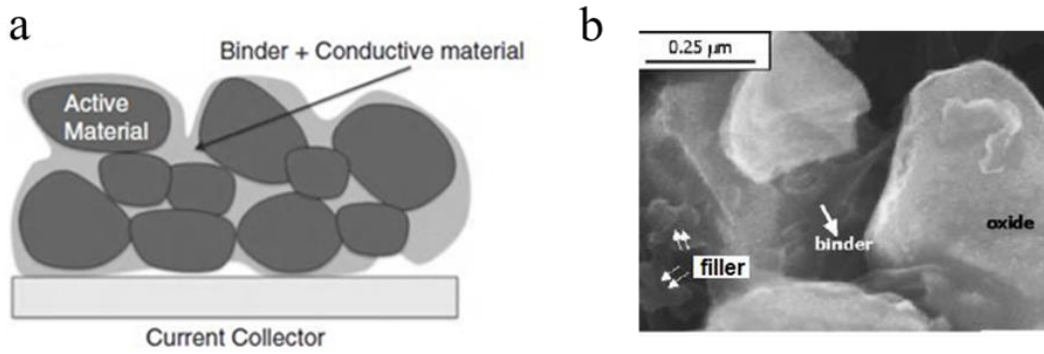
La dirección de la corriente eléctrica durante la descarga, asociada al flujo de electrones o iones en la **Fig.2. 6**, obliga a que el EN transfiera electrones al exterior del circuito (de modo que la reacción (2.1) es una oxidación y el electrodo se comporta, por definición, como un ánodo) y el EP tome electrones del exterior (de modo que la reacción (2.2) es una reducción y el electrodo se comporta, por definición, como un cátodo). Simultáneamente, la misma corriente eléctrica es transportada por iones de litio ( $\text{Li}^+$ ) a través del electrolito desde el EN al EP.

Los electrodos de las celdas de ion litio son químicamente reversibles, lo que significa que reacciones como las anteriores pueden invertirse durante el proceso de carga. Para forzar el proceso de carga es necesario conectar una fuente externa en oposición (menos-menos, más-más) como indica el conmutador de la **Fig.2. 6**. Si la fuente externa tiene la tensión adecuada, puede forzar la dirección de la corriente en sentido inverso al indicado para la descarga, de modo que todas las flechas de la figura se invierten. En consecuencia, el EN sufre ahora una reducción y es un cátodo y el EP experimenta una oxidación y es un ánodo.

En resumen, la asignación a cada electrodo de su polaridad (EN =  $\text{Li}_x\text{C}_6$  y EP =  $\text{Li}_y\text{FePO}_4$ ) en cualquier celda electroquímica es una nomenclatura general que se cumple tanto en carga como en descarga. La asignación de ánodo y cátodo es una nomenclatura particular puesto que su papel se permuta al pasar de carga a descarga. Sin embargo, es una tradición de los ingenieros de baterías tomar el proceso de descarga como referencia para la asignación, de modo que a los materiales adecuados para ser EN se les designa como “ánodos” y aquellos que actúan como EP se les denomina “cátodos”.

El electrolito en una LIB es una disolución química no acuosa que actúa como conductor iónico que proporciona un medio de transporte de iones  $\text{Li}^+$  entre el cátodo y el ánodo, pero no conduce electrones. El electrolito típico en una LIB contiene una sal, por ejemplo,  $\text{Li}^+\text{PF}_6^-$ , y un disolvente orgánico líquido (puro o mezclado), por ejemplo, DMC (dimetilcarbonato). No es posible utilizar agua como disolvente en las LIB debido a la alta reactividad con el metal litio. Físicamente, los electrodos negativo y positivo están aislados electrónicamente mediante un separador, típicamente de polietileno (PE), para evitar cortocircuitos. A su vez el separador, debido a su porosidad, es permeable al electrolito, lo que permite la conducción iónica, [29], [30], [31]. Los colectores de corriente son láminas metálicas en contacto con los materiales activos EN y EP que recogen sobre su superficie los electrones de un electrodo y los conducen a los cables de salida o, a la inversa, distribuyen los electrones que entran por el cable sobre toda la superficie de contacto con el electrodo. En celdas LIB se emplea típicamente Cu como colector del EN y Al como colector del EP [31].

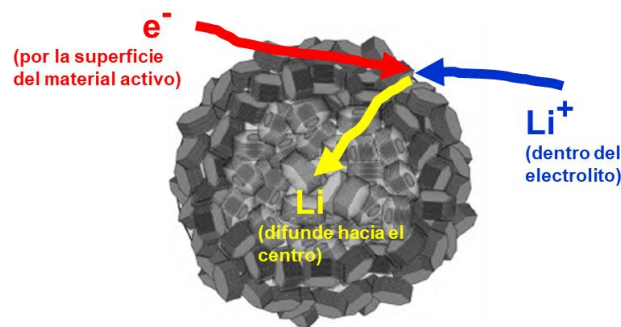
Los electrodos en las LIB se fabrican y emplean como materiales composites porosos. Esto significa que son mezclas de partículas de material activo y partículas de aditivos. El material activo es el que interviene en las reacciones de transferencia de carga ( $\text{Li}_x\text{C}_6$  y  $\text{Li}_y\text{FePO}_4$ ). Pero las partículas de material activo deben mantenerse juntas entre sí para permitir la conducción de electrones por su superficie y deben mantenerse también en contacto con los colectores de corriente para su intercambio con el exterior del circuito. Para ello se usan aglutinantes (también llamado por su término en inglés *binder*) de aproximadamente un 10% en peso. Para mejorar la conductividad de los materiales, especialmente los de electrodo positivo, se utilizan aditivos de relleno (en inglés, *filler*), normalmente en un 5-10% de peso [32]. En la **Fig.2. 7** se muestran los electrodos porosos de una LIB donde se pueden ver los aglutinantes manteniendo el contacto entre los colectores y el material activo[32] y el aditivo de relleno en un cátodo de tecnología LNO ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ) [33].



**Fig.2. 7** Microestructura porosa de una LIB (a) esquema, (b) imagen de microscopia electrónica de barrido (SEM) de un cátodo de LNO.

El carácter poroso de los electrodos es indispensable en las baterías modernas. La porosidad de un electrodo es la fracción de volumen del electrodo ocupada por poros rellenos de electrolito líquido, ecuación (2.4). La superficie de las partículas de material activo es el lugar clave donde ocurre la reacción de transferencia de carga, ya que sólo allí hay contacto material activo-electrolito. Esto se muestra en la **Fig.2. 8** para la reacción de litiación  $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$  en una partícula de grafito, supuestamente esférica. El área activa para la transferencia de carga ( $\text{cm}^2$  de superficie de partículas entre  $\text{cm}^3$  de electrodo conteniendo las partículas) puede expresarse como indica la ecuación (2.5), donde  $R_{\text{part}}$  es el radio de la partícula [34]:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{poros}}}{V_{\text{electrodo}}} \quad (2.4) \quad a_{\text{tc}} \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3} \right) = \frac{3(1 - \varepsilon)}{R_{\text{part}}} \quad (2.5)$$



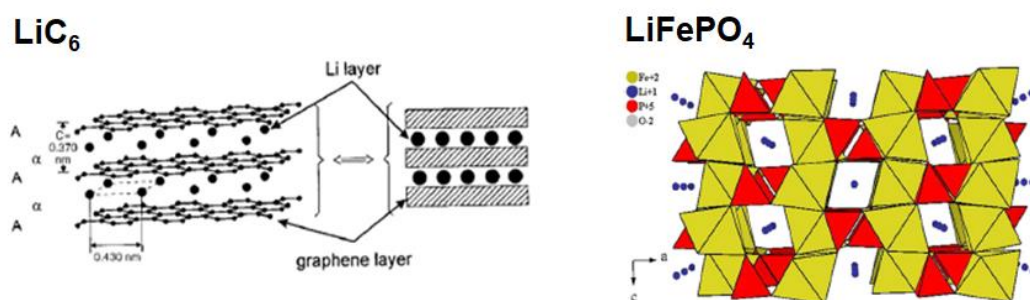
**Fig.2. 8** Esquema del mecanismo de la reacción  $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$  sobre la superficie activa de un material grafitico. Los electrones llegan desde el colector por los contactos (no representados) entre partículas y sólo en la superficie de la partícula existe contacto con el electrolito para producirse la transferencia de carga. Después de ella, los átomos de litio difunden en el interior de la partícula hasta sus lugares de intercalación.

En la **Fig.2. 6** se muestran también imágenes de la microestructura de los materiales Grafito y LFP de la celda con la que se trabaja en esta tesis, tomadas de [35]. La escala de la microestructura permite estimar el radio de las partículas: 3500 nm para EN y 36.5 nm para EP. Las porosidades declaradas en la misma referencia son del orden de 0.5



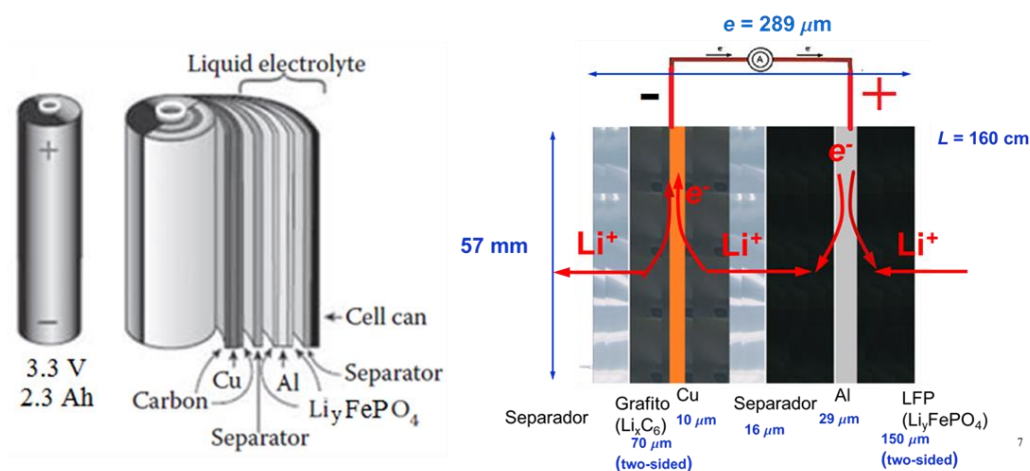
para cada material. Esto proporciona áreas de transferencia de carga del orden de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  para el grafito poroso y  $10^6 \text{ cm}^{-1}$  para el LFP poroso. Valores elevados del área activa de transferencia de carga facilitan la circulación de corriente en las celdas electroquímicas.

Los materiales activos de las LIB son frecuentemente materiales de intercalación. Esto significa que almacenan el litio dentro de su estructura cristalina (escala de angstroms) con muy ligeras modificaciones de la misma. El material grafitico es un ánodo de intercalación laminar 2D y el LFP un cátodo que intercala en canales 1D. En la **Fig.2.9** se muestran las estructuras de intercalación de ambos [36].



**Fig.2.9** Representación de la intercalación de Li en una celda LIB con un cátodo de  $\text{LiFePO}_4$  y un ánodo de grafito.

Hasta el momento se ha efectuado una descripción de los componentes de una LIB en la escala de partícula (de nm a micrómetros) y en la escala de estructura cristalina (angstroms). Es conveniente también describir la configuración típica de una batería en la escala de celda, que incluye dimensiones del orden de los cm (longitudes de cintas electródicas) a micrómetros (espesores de las láminas). En la **Fig.2. 10** se muestra la configuración en arrollamiento espiral de la celda Grafito||LFP utilizada en esta tesis y un corte transversal que indica en detalle el apilamiento, las dimensiones de los electrodos y la corriente en descarga. La información se ha obtenido de la hoja de especificaciones y de medidas realizadas previamente en nuestro grupo de investigación.



**Fig.2. 10** Configuración típica de la LIB ANR26650m1 utilizada en este trabajo.

En resumen, en este apartado se han presentado los conceptos fundamentales para entender cómo circula la corriente eléctrica por el interior de las celdas electroquímicas LIB utilizando tres escalas. Esto es necesario porque las celdas electroquímicas reales y comerciales son sistemas que deben aprovechar bien el tamaño para conseguir en poco espacio una buena conversión entre energía química y eléctrica. Para ello se usan arrollamientos espirales en la escala de celda (aunque son posibles otros), y materiales activos que (a) deben ser porosos para permitir grandes áreas de contacto material activo-electrolito y (b) deben almacenar el litio dentro de su estructura cristalina, donde hay más espacio que en su superficie.

Los materiales activos se acompañan de aditivos para facilitar los contactos y mejorar la conductividad electrónica. En cualquier caso, los conceptos de EN, EP, ánodo o cátodo y los sentidos de flujo de los portadores de carga son aplicables a cualquier celda electroquímica.

### 2.2.2 Fundamento electroquímico.

En el apartado anterior se ha puesto el énfasis en las partes constituyentes de una LIB y en la descripción de la corriente eléctrica que circula por ella cuando se descarga o carga. En este epígrafe presentamos las razones por las que una celda electroquímica muestra una tensión (voltios) entre sus terminales.

Una celda equilibrada (a corriente cero) tiene una tensión que se describe mediante relaciones termodinámicas. Sin embargo, si la celda se encuentra operando en descarga o carga, la corriente que circula por su interior modifica la tensión y la descripción de la relación entre ambas requiere de conceptos cinéticos.

### Principios termodinámicos

Cuando no circula corriente eléctrica por una celda electroquímica las reacciones en sus electrodos están en equilibrio termodinámico. Incluso a corriente cero existe una diferencia de potencial eléctrico (ddp) entre ambos electrodos que recibe el nombre de fuerza electromotriz (fem) y que puede medirse con un voltímetro, ecuación (2.6):

$$E_{\text{Cell}} = (\Phi_{\text{EP}} - \Phi_{\text{EN}})_{I=0} \quad (2.6)$$

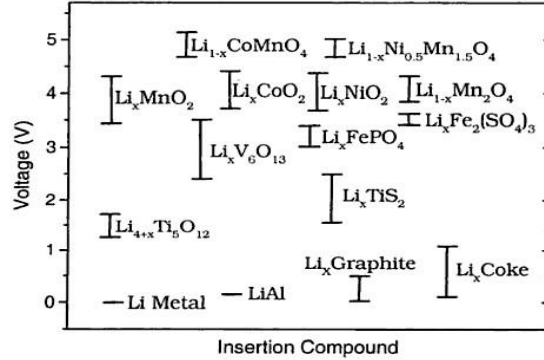
En electroquímica es costumbre utilizar un electrodo de referencia para expresar los potenciales eléctricos  $\Phi$  de los electrodos respecto a él. Mientras en celdas de electrolito acuoso se prefiere utilizar el potencial normal del electrodo de hidrógeno (ENH), en celdas de ion litio (que son de electrolito orgánico) se prefiere utilizar el electrodo de litio ( $\text{Li}|\text{Li}^+$ ) como referencia, al que se le asigna arbitrariamente 0.0 V. La ecuación puede entonces expresarse como:

$$E_{\text{Cell}} = (\Phi_{\text{EP}} - \Phi_{\text{Li}|\text{Li}^+})_{I=0} - (\Phi_{\text{EN}} - \Phi_{\text{Li}|\text{Li}^+})_{I=0} \quad (2.6b)$$

Se define entonces el potencial de electrodo,  $E_{\text{EN}}$  o  $E_{\text{EP}}$ , como cada una de las ddp anteriores, de modo que la fem de una celda se expresa como:

$$E_{\text{Cell}} = (E_{\text{EP}} - E_{\text{EN}})_{I=0} \quad (2.7)$$

Los potenciales de electrodo de diferentes sistemas de litio se muestran en la **Fig.2. 11** [37] donde se observa que los electros negativos o ánodos típicos (como grafito o LTO) se encuentran por debajo de 2 V respecto a  $\text{Li}|\text{Li}^+$  y los electrodos positivos o cátodos (como LFP o LCO) entre 2 y 5 V. Las barras verticales indican que cada electrodo tiene una ventana de tensión teórica que se relaciona con su contenido de litio. Algunos de estos electrodos serán discutidos en más detalle en secciones posteriores.



**Fig.2. 11** Potenciales de electrodo (relativos al litio) para la inserción del litio en varios ánodos y cátodos típicos de celdas de ion litio.

La capacidad teórica de una celda es la cantidad total de carga eléctrica implicada en la reacción electroquímica y se expresa en culombios o amperios-hora (Ah). Está determinada por la cantidad de materiales activos que pueden reaccionar en la celda. Si, a modo de ejemplo, consideramos la reacción (2.3) completa ( $x=1$ ),  $\text{LiC}_6 + \text{FePO}_4 \rightarrow \text{C}_6 + \text{LiFePO}_4$ , se observa que por cada 1 mol de EN o de EP circula 1 mol de iones  $\text{Li}^+$ , cuyo número de carga es  $z = 1$ , lo que equivale a la circulación de una carga eléctrica de  $Q_{\text{teórica}} = zF$ , donde la constante de Faraday  $F = 96485.3 \text{ C/mol} = 26.8 \text{ Ah/mol}$  es la carga (en valor absoluto) de un mol de electrones.

La fem (o los potenciales de electrodo) se relacionan con el trabajo o energía eléctrica teórica que se obtendría si la celda completa (o la formada por el electrodo y el de referencia) se descargara a velocidad infinitamente lenta o corriente casi nula ( $I \rightarrow 0$ ), de acuerdo con la ecuación (2.8), escrita para 1 mol de reacción global:

$$-\Delta G = W_{\text{teórico}}^{\text{eléctrico}} = zFE_{\text{Cell}} \quad (2.8)$$

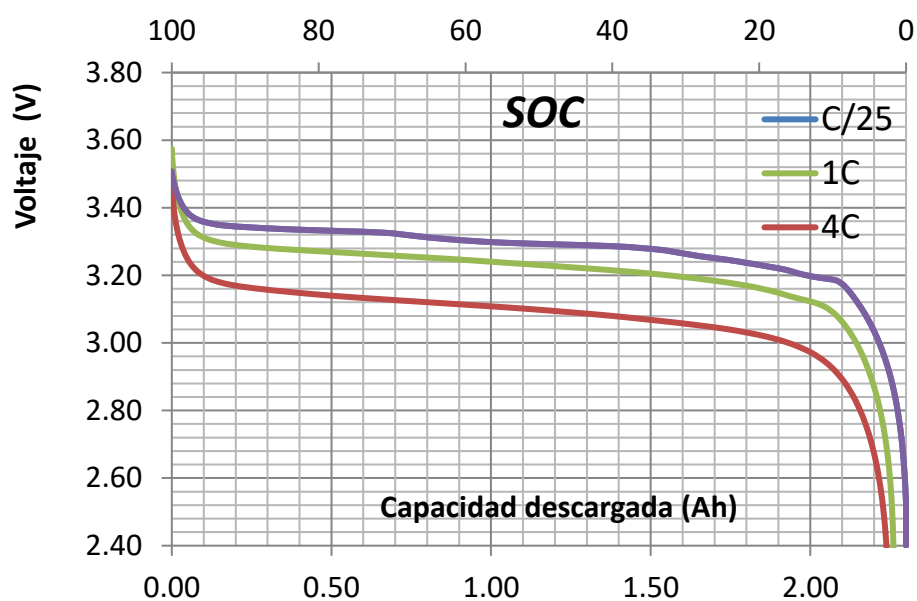
A su vez, el trabajo eléctrico termodinámico producido proviene de la disminución de energía de Gibbs de los materiales durante el avance muy lento de la reacción electroquímica espontánea ( $\Delta G < 0$ ) de la celda. Así pues, la ecuación (2.8) es la expresión matemática de la transformación de energía química (de Gibbs) en energía eléctrica realizada por una batería en una descarga espontánea muy lenta.



Las propiedades termodinámicas de las LIB, en particular la fem  $E_{Cell}$ , son de vital importancia para estudiar varios parámetros internos de una batería tales como su resistencia o los mecanismos de envejecimiento, como se verá en una sección posterior. Por tanto, es deseable determinarla con precisión. La definición de  $E_{Cell}$ , requiere estrictamente  $I = 0$  o equilibrio termodinámico completo. La experiencia habitual en ingeniería de baterías ha demostrado que medir el voltaje de circuito abierto (*Open Circuit Voltage*, OCV) tras mantener una celda LIB en circuito abierto con un reposo mínimo de 2 horas a temperatura ambiente es una buena aproximación para la medida de la fem [38]:  $E_{Cell} \approx E_{OCV}$ .

El reposo es necesario para que se relajen todos los procesos cinéticos que acompañan a las descargas o cargas rápidas previas que la celda haya experimentado y que se describen en el apartado siguiente.

Sin embargo, en muchas ocasiones es necesario medir la fem como una función continua de la capacidad que se ha descargado y para ello se ha comprobado también que una descarga de 25 h es una buena y práctica aproximación a la condición de pequeña corriente ( $I \rightarrow 0$ ) que se requiere para que haya despreciables efectos cinéticos [38]  $E_{Cell} \approx E_{C/25}$ . En la **Fig.2. 12** puede verse la curva  $E_{Cell}$  de descarga lenta de 25 h obtenida para una celda Grafito|LFP modelo ANR26650m1 a 23°C. La pequeña corriente utilizada ha sido de 0.092 Amperios [39]. La descarga cuasitermodinámica permite determinar también la capacidad máxima real que la celda puede almacenar, que en este caso es de 2.3 Ah.



**Fig.2. 12** Descargas de la celda Grafito||LFP ANR26650m1 de 2.3Ah. La descarga de 25 h mediante una corriente constante de 0.092 A es la aproximación a  $E_{Cell} \approx E_{C/25}$ . La descarga etiquetada 1C emplea 2.3 A y aproximadamente 1h. La descarga 4C es a corriente de 9.2 A y aproximadamente 15 minutos.

## Cinética electroquímica

La cinética o dinámica electroquímica interviene en condiciones de no equilibrio, es decir, mientras las reacciones se producen en los electrodos de la LIB y una corriente eléctrica suficientemente grande circula por el interior de la celda. Para lograr este flujo de corriente, se requiere energía adicional. Por lo tanto, no toda la energía teóricamente disponible dentro de una batería se convierte completamente en energía eléctrica útil durante una descarga de la celda. Similarmente, para cargar una batería se requiere más energía que la teóricamente se almacenará en forma eléctrica. Como resultado, el voltaje teórico de la batería cuando la corriente fluye se reduce durante la descarga o aumenta durante la carga [40].

Estas pérdidas de energía ocurren debido a los llamados efectos de polarización, sobrepotencial o sobretensión que son causadas cuando la corriente fluye dentro de una batería por las diferentes zonas de la misma. Por tanto, el sobrepotencial está conectado con la resistencia de la celda. El sobrepotencial y la resistencia interna de la celda se definen en descarga de corriente constante por la diferencia

$$\eta_{\text{Cell}}(I) = E_{\text{Cell}} - V(I) = I \cdot R_{\text{Cell}}(I) \quad (2.9)$$

En la **Fig.2. 12** se muestran la fem de descarga cuasitermodinámica de una LIB y los voltajes de descarga a dos corrientes. Se observa que las pérdidas de sobrepotencial (diferencia de curvas) son mayores y la capacidad descargada (Ah) es menor cuanto mayor es la corriente.

Las pérdidas por polarización incluyen:

Polarización óhmica,  $\eta_{\text{Ohmic}}$ . La caída de tensión asociada a la resistencia óhmica o constante de la celda, que es sólo una parte de toda la resistencia interna, suele denominarse "polarización óhmica" o caída  $I \cdot R_{\text{Ohm}}$ . La resistencia óhmica de una celda es la suma de los valores de la resistencia iónica del electrolito (dentro del separador y de los electrodos porosos), las resistencias electrónicas de la masa activa, las conexiones eléctricas de ambos electrodos (los colectores de corriente, terminales, juntas de soldadura y contactos dentro de los electrodos) y la resistencia de contacto entre la masa activa y el colector de corriente. Estas resistencias son de naturaleza óhmica, lo que significa que su valor es independiente de la corriente [41] y la caída de tensión que producen es pues lineal con la corriente.

Polarización de Transferencia de carga o de activación,  $\eta_{\text{ChTr}}$ . Es la energía por unidad de carga asociada a la superación de las barreras de activación de las reacciones químicas de oxidación o reducción que ocurren entre la superficie de las partículas de los electrodos y el electrolito. En el caso de las celdas LIB, la **Fig.2. 8** muestra la superficie donde se produce la reacción de transferencia de carga y donde se localiza esta polarización y la resistencia de transferencia de carga asociada. El espesor de esta interfase es de escala molecular (unos pocos angstroms). La teoría de la transferencia de carga es central en electroquímica, fue diseñada por Butler y Volmer [42] y aplicada a

los sistemas porosos de las LIB por Newman [43]. La polarización de Ch.Tr es no lineal en la corriente, porque la resistencia de transferencia de carga misma depende de la corriente:  $\eta_{\text{Ch.Tr}}(I) = I \cdot R_{\text{Ch.Tr}}(I)$ . Las reacciones de transferencia de carga van acompañadas de corriente que cruza la interfase, a la que se llama corriente faradaica. Exposiciones actuales sobre el tópico de transferencia de carga en baterías pueden encontrarse en [27], [41], [44], [45], [46].

Polarización de difusión,  $\eta_{\text{diff}}$ . Esta caída de tensión interna es debida a las limitaciones del transporte de masa iónica en las cercanías (escala de micrómetros) de la superficie de transferencia de carga, debidas a la existencia de gradientes de concentración. En las celdas LIB existen dos posibles fuentes para esta polarización: (a) gradientes de concentración de ion  $\text{Li}^+$  entre el electrolito y la superficie de las partículas activas, lo que origina difusión en líquidos, y (b) gradientes de concentración de Li dentro de las partículas de material activo, lo que produce difusión en sólidos [47], [48].

La **Fig. 2. 8** muestra este segundo tipo de difusión. La teoría de la influencia de los gradientes de concentración en la electroquímica se remonta a los trabajos de Nernst y se ha aplicado a los sistemas porosos LIB por el grupo de Newman [43]. La polarización de difusión, como la de transferencia de carga, es no lineal en la corriente, porque la resistencia de difusión también depende de la corriente:  $\eta_{\text{diff}}(I) = I \cdot R_{\text{diff}}(I)$ .

La expresión que relaciona la tensión real de la celda bajo condiciones cinéticas al paso de una corriente ( $V(I)$ ) con las pérdidas de polarización interna ( $\eta_{\text{Cell}}(I)$ ) y la tensión teórica o termodinámica de la batería ( $E_{\text{Cell}}$ ), particularizada para descarga, se expresa entonces despejando de la ecuación (2.9).

$$V(I) = E_{\text{Cell}} - \eta_{\text{Cell}}(I) = E_{\text{Cell}} - \eta_{\text{Ohm}} - \eta_{\text{Ch.Tr}}(I) - \eta_{\text{diff}}(I) \quad (2.10)$$

La Ecuación (2.10) contiene tanto efectos termodinámicos ( $E_{\text{Cell}}$ ) como cinéticos (polarización). En términos de ingeniería la ecuación anterior puede escribirse en la forma clásica de la ley de Ohm de una batería en descarga (tensión = fem del generador ideal - corriente por resistencia), pero ahora con la ventaja de identificar las contribuciones a la resistencia de la celda y su carácter no lineal en dos de ellas:

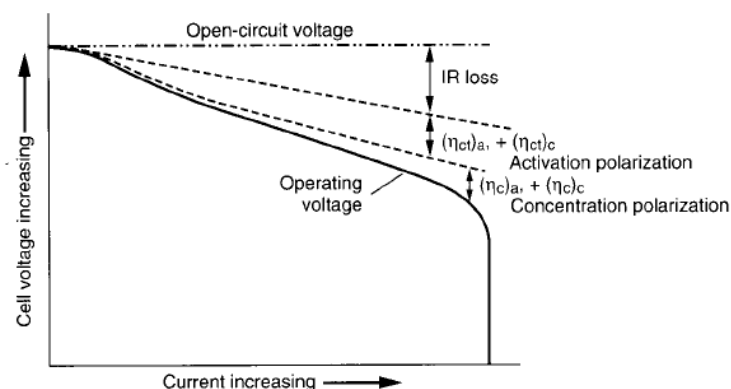
$$V(I) = E_{\text{Cell}} - I \cdot R_{\text{Cell}}(I), \quad R_{\text{Cell}}(I) = R_{\text{Ohm}} + R_{\text{Ch.Tr}}(I) + R_{\text{diff}}(I) \quad (2.11)$$

La tensión de una celda durante su carga a corriente constante sigue una expresión similar, pero ahora las pérdidas internas de polarización se suman a la fem y, además, la resistencia en carga no es exactamente igual a la resistencia en descarga [49].

$$V(I) = E_{\text{Cell}} + I \cdot R_{\text{Cell, Charge}}(I) \quad (2.12)$$

Los efectos de polarización se incrementan con el valor de la corriente, como ya indicaba la **Fig. 2. 12**, pero sus contribuciones siguen pautas diferentes. La **Fig. 2. 13** muestra que, en general, a bajas corrientes puede ser sólo significativa la polarización

óhmica y a corrientes intermedias puede estar ausente la polarización por difusión. A altas corrientes intervienen los tres tipos de polarización.



**Fig.2. 13** Efecto de la corriente sobre las contribuciones de polarización en una celda genérica [27].

En principio, los efectos de polarización y las contribuciones a la resistencia de una celda LIB pueden calcularse a partir de los modelos teóricos de primeros principios electroquímicos desarrollados por la escuela de Newman [50]. Sin embargo, debido a la compleja estructura porosa de los electrodos y electrolitos en las LIB comerciales las ecuaciones diferenciales del modelo son altamente no lineales y requieren alto coste computacional.

Desde el lado experimental, Ratnakumar [51] y sus colaboradores en 2006 realizaron mediciones experimentales de la evolución de la tensión después de un pulso de corriente. Utilizando pulsos de inyección o interrupción de corriente, y variando su amplitud y duración a diferentes temperaturas, el equipo de Ratnakumar fue capaz de separar razonablemente las contribuciones óhmica, de transferencia de carga y de difusión a la resistencia de una batería LIB.

Del mismo modo, a partir de mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se pueden obtener los circuitos eléctricos equivalentes de una batería, como el modelo Randles [52], que sería el ejemplo más sencillo. El modelo puede representar el comportamiento de los procesos del electrodo y puede utilizarse para obtener los componentes de polarización de una batería [23].

Sobre la técnica EIS, el método de realización de EIS precisos y fiables y la obtención de circuitos equivalentes versan los capítulos 3, 4 y 6 respectivamente. En el caso de la obtención de circuitos equivalentes en esta tesis se ha desarrollado un método que mejora no sólo el ajuste a un típico circuito Randles, sino a otros métodos modernos publicados recientemente en la literatura científica.

En resumen, para caracterizar cuantitativamente el funcionamiento de una batería electroquímica debemos determinar previamente su comportamiento en reposo a través de la medida de su fem entre bornes. En celdas LIB la fem depende del estado de litiación de sus electrodos y una manera práctica de obtenerla es efectuando descargas

cuasitermodinámicas de muy baja corriente y duración mínima de 25 horas, que permiten también determinar la capacidad real o Ah de carga eléctrica que la celda puede almacenar.

El comportamiento cuasitermodinámico o de circuito abierto indica las cotas máximas de tensión, capacidad y energía almacenable en una celda, lo que implica salida de potencia virtualmente nula. Para que la celda electroquímica opere en el mundo real de la potencia, es necesario descargar la celda a corrientes más altas, lo que penaliza la salida de capacidad y de tensión por pérdidas internas que se pueden describir con el lenguaje electroquímico de la polarización o el ingenieril de la resistencia interna. A pesar de la compleja estructura de una LIB, es aún posible identificar tres grandes contribuciones a las pérdidas internas, a saber, óhmicas, transferencia de carga y difusión. Varias partes de esta tesis se dedican a medir estas pérdidas en varios sistemas LIB utilizando la técnica EIS.

### 2.2.3 Definición de otros conceptos fundamentales.

Seguidamente se listan una serie de definiciones, pertenecientes al campo de ingeniería de baterías, relacionadas directamente con las LIBs. Estos términos se usarán a lo largo de toda la tesis, por tanto, definirlos permitirá una mejor comprensión de este trabajo. Se listan los principales términos pero, si se desea profundizar, se recomienda consultar el Handbook de baterías de Linden [27] y el manual del *United State Advanced Battery Consortium* (USABC) [53].

Tensión de corte en carga [V] (en inglés, *end of charge voltage* o *charge cutoff voltage*) (EOCV): valor de tensión donde finaliza la carga de una batería. Para la celda *Grafito//LFP ANR26650m1* se emplea 3.6 V. Este valor se considera también como la tensión de inicio de la descarga.

Tensión de corte en descarga [V] (en inglés, *end of discharge voltage* o *discharge cutoff voltage*) (EODV): valor de tensión donde finaliza la descarga de una batería. Para la celda *Grafito//LFP ANR26650m1* se emplea 2.4 V. Este valor se considera también como la tensión de inicio de la carga.

Tensión nominal [V]: la tensión entre terminales de la batería representativa de toda la curva de descarga lenta. Dado que las curvas de descarga lenta de la batería muestran amplias zonas casi planas (mesetas o *plateaux*), es costumbre asignar la tensión a media descarga como tensión nominal. Para la celda *Grafito//LFP ANR26650m1* la tensión nominal se considera 3.3 V, como muestra la **Fig.2. 12**.

Capacidad máxima de la celda [Ah] ( $Q$ ): la capacidad máxima de una celda o batería, que se determina haciendo una descarga de la celda entre EOCV y EODV utilizando una corriente de descarga muy lenta para minimizar cualquier pérdida de polarización. Como se comentó en el epígrafe anterior, y se muestra en la **Fig.2. 12**, la descarga cuasi termodinámica de 25 h entre 3.6 V y 2.4 V en la celda *Grafito//LFP ANR26650m1* proporciona una capacidad máxima de 2.3 Ah.

Capacidad [Ah] ( $Q(I)$ ): es la capacidad extraída de la celda entre EOCV y EODV usando una corriente determinada. Como indica la **Fig.2. 12**, los Ah descargables de una celda entre EOCV y EODV dependen de la corriente utilizada en la descarga. Cuanto mayor es la corriente, mayores son los efectos de polarización y menos capacidad se puede extraer de la celda por alcanzarse antes el EODV.

Capacidad Nominal [Ah] (en inglés *nominal capacity*) ( $C$ ): es la capacidad obtenida en un proceso de descarga considerado de referencia, generalmente a temperatura ambiente de 23°C y con una corriente de descarga específica seleccionada por el fabricante o el investigador. En esta tesis la capacidad nominal o de referencia se considera la capacidad máxima obtenida en descargas cuasi termodinámicas,  $C=Q$ .

Índice C (en inglés, *C-Rate*): al describir celdas o baterías, las corrientes de carga/descarga se expresan a menudo como C-rate (índice o tasa C). Una tasa C es la corriente de carga/descarga de la batería, en amperios, pero expresada como un múltiplo de la capacidad nominal C en amperios-hora. Se expresa matemáticamente de la forma que se muestra en la ecuación (2.20),

$$C - Rate = \frac{\text{Capacidad Nominal}(Ah)}{\text{Tiempo}(h)} \quad (2.13)$$

Por lo tanto, una C-Rate tal como  $C/n$  representa la corriente en amperios que descargaría la capacidad nominal en  $n$  horas. Por ejemplo, la corriente de descarga de  $0.5C$  o  $C/2$  para una batería de  $C = 10$  Ah es de  $C/2 = 5$  A. También, si una batería de 2 Ah de capacidad nominal se descarga a una corriente de 500 mA, la tasa de descarga es de  $0.25C$  o  $C/4$ . O, por ejemplo, si una batería de capacidad nominal 1Ah está cediendo 0.1A y una batería de 10Ah está entregando 1A, se dice que ambas se están descargando con un índice de  $C/10$  ó  $0.1C$ . Por tanto, el concepto de C-Rate es adecuado para expresar las corrientes de descarga o carga de una forma independiente del tamaño de la batería.

Para la celda *Grafito//LFP ANR26650m1* de capacidad nominal  $C=2.3Ah$  las corrientes de las tres descargas indicadas en la **Fig.2. 12** se han etiquetado como  $C/25 = 0.092$  A,  $1C = 2.3$  A y  $4C = 9.2$  A.

Densidad de energía [Wh/L]: la relación entre la energía que se puede extraer de una batería (Wh) y su volumen (L).

Energía específica [Wh/kg]: la relación entre la producción de energía (Wh) que se puede extraer de una batería y su peso (kg).

Densidad de Potencia [W/L]: la relación entre la potencia que se puede extraer de una batería (W) y su volumen (L).

Potencia específica [W/kg]: relación entre la potencia que se puede extraer de una batería (W) y su peso (kg).

Estado de carga (SOC) [%] (en inglés *state of charge*): capacidad disponible en una batería o celda, expresada como porcentaje de su capacidad máxima de celda. Si  $Q$  es la capacidad máxima de la celda y  $Q_{\text{descargada}}(t)$  la capacidad descargada tras el tiempo  $t$  desde el inicio de la descarga, la expresión para el SOC de la celda es:

$$SOC = \frac{Q - Q_{\text{descargada}}(t)}{Q} \cdot 100\% \quad (2.14)$$

Como indica la **Fig.2. 12** en su segundo eje horizontal, el concepto de SOC permite describir una descarga completa de una celda en el rango desde 100% (inicio de la descarga, con la celda completamente cargada) a 0% (fin de la descarga con la celda completamente descargada). Además, el uso del SOC en lugar de la capacidad descargada permite también independizar las curvas de descarga del tamaño de la celda.

Profundidad de descarga (DOD) [%] (en inglés, *depth of discharge*): capacidad descargada de la batería o celda, expresada como porcentaje de su capacidad máxima. Por tanto, es un concepto complementario al de SOC:  $DOD = 100\% - SOC$ .

Ciclos de vida: el número de ciclos de carga y descarga en condiciones específicas disponibles en una batería antes de que ésta no cumpla los criterios especificados en cuanto a sus prestaciones de capacidad. Esto es, que su capacidad nominal o máxima disminuya por debajo de un límite específico, generalmente un 80% de la capacidad respectiva inicial, antes de ciclar.

Fin de la vida útil (EOL) (en inglés *end of life*): la etapa en la que la batería cumple los criterios específicos de fallo (por ejemplo, 80% de pérdida de capacidad o un cierto nivel a especificar de pérdida de potencia).

Producción energética [Wh], (en inglés *Energy throughput*): producción de energía neta acumulada que proporciona una batería a lo largo de su vida útil. Es la suma de toda la energía suministrada en todas las descargas que la batería ha proporcionado.

Eficiencia energética [%]: cociente entre los Wh extraídos en una descarga y los Wh introducidos a la batería o celda en una carga previa, expresado en porcentaje.

Eficiencia culómbica [%]: cociente entre los Ah extraídos en una descarga y los Ah introducidos a la batería o celda en una carga previa, expresado en porcentaje.

Rango de temperatura de funcionamiento: intervalo de temperaturas en el que la batería puede trabajar en condiciones seguras tanto en carga como en descarga.

## 2.3 Materiales de las baterías de ion litio.

En esta sección se describen los materiales negativos y positivos más frecuentemente utilizados en las baterías de ion litio comerciales.

El énfasis recaerá en el grafito ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ , GIC, del inglés, *Graphite Intercalation Compound*) como material negativo por excelencia y en el óxido de cobalto ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,

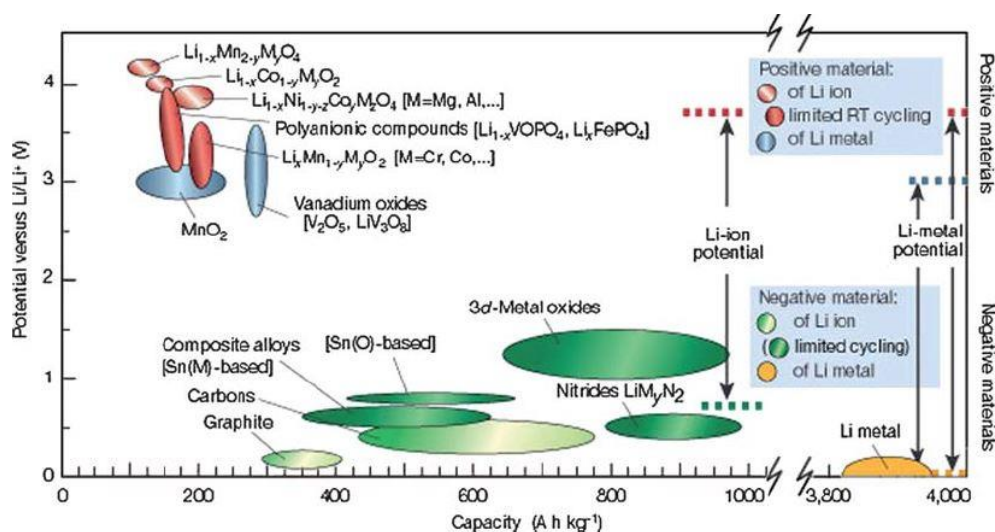
LCO) y el fosfato de hierro y litio ( $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , LFP) como materiales positivos constituyentes de las baterías con las que se ha experimentado en esta tesis.

La sección discute también los electrolitos LIB, la interacción de estos con el ánodo de grafito y el modo de balancear las cantidades de electrodos para obtener una capacidad común de celda.

La **Fig.2. 14**, que es una extensión de la **Fig.2. 11**, muestra la tensión (V) de las celdas formadas por un material determinado y un electrodo de Li metal tomado como referencia frente a la capacidad específica (mAh/g o Ah/kg) del material.

Cuando la tensión de estas celdas es superior (inferior) a unos 2 V, el material es adecuado como electrodo positivo (negativo) de celdas completas EN||EP [54]. La capacidad específica puede calcularse teóricamente si se conoce el intervalo estequiométrico de litiación del material.

Por ejemplo, para el grafito puro y perfecto ( $\text{C}_6$ ) es posible la litiación en el rango desde  $x = 0$  a  $x = 1$  formando GICs de estequiometría  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . Por tanto, en 1 mol de  $\text{C}_6$  (72 g/mol), se almacenará 1 mol de Li cuya carga eléctrica es 26.8 Ah, rindiendo entonces  $26.8 \text{ Ah}/0.072 \text{ kg} = 372 \text{ Ah/kg}$  como capacidad específica teórica del grafito. La extensión de capacidades específicas medidas en cada material (por ejemplo, de 300 a 400 mAh/g en el caso del grafito en la **Fig.2. 14**) puede deberse a mezclas con otros.



**Fig.2. 14** Voltaje vs capacidad específica para los materiales de electrodos positivos y negativos que se utilizan frecuentemente para baterías de ion litio [54].

### 2.3.1 Ánodos.

El ánodo ideal para una batería de ion litio debe tener una alta eficiencia como agente reductor (es decir, un bajo potencial de electrodo para la inserción y extracción de litio) y una alta capacidad específica (Ah/Kg). Ambas propiedades conducirán a celdas con mejor energía. También debe poseer una buena conductividad electrónica y difusividad del litio para conseguir mejor potencia. Además, debe tener estabilidad frente al ciclado



(pocas reacciones laterales y procesos de degradación) para aumentar su vida útil y, por último, facilidad de fabricación y bajo coste [27].

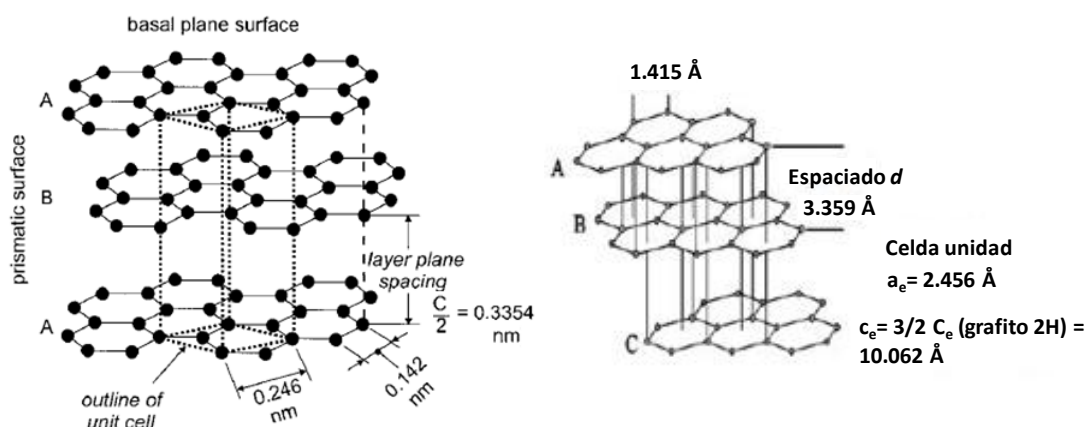
El litio metálico se utilizó inicialmente como material del ánodo en las baterías de litio a principios de los años 90. El litio es muy electronegativo y ligero y por lo tanto tiene el potencial de almacenar grandes cantidades de energía por masa ya que su capacidad específica teórica es  $2680/6.94 = 3860$  mAh/g (**Fig.2. 14**). Sin embargo, diversas celdas con ánodo de Li metal comercializadas en aquella década, tales como Li|MoS<sub>2</sub> (Sony), Li|MnO<sub>2</sub> (Energizer), Li|TiS<sub>2</sub> (Exxon, Whittingham) y Li|NbSe<sub>3</sub> (Bell), mostraron problemas de limitada vida cíclica e incluso incidentes de explosión relacionados con el crecimiento de dendritas de litio metálico durante la recarga que perforaron el separador causando un cortocircuito interno entre los electrodos [55].

Buscando mitigar el problema de la inseguridad se desarrollaron los ánodos de intercalación de base carbón y grafito, que almacenan el litio en el interior del material. La superficie del ánodo sólo se emplea para la reacción de transferencia de carga, pero el litio no se queda en superficie (salvo en condiciones extremas) sino que se almacena dentro de las partículas del electrodo. Para distinguir a estas nuevas celdas de las inestables “celdas de litio (LB)”, la comunidad de baterías las llamó “celdas de iones de litio (LIB)”. Hoy en día, las LIB dominan en el mercado a las LB (salvo aplicaciones especiales) porque se valora más la ganancia de seguridad que la pérdida en capacidad específica o tensión derivada de sustituir un ánodo por otro [56], [57]. En realidad, la idea de la intercalación de litio dentro de un material huésped arranca en los 80 con el impulso de Armand, Scrosati y el grupo de Goodenough (cátodo de LCO) y culmina con la adopción del ánodo de grafito propuesto por Yoshino [55].

La literatura científica considera que el ánodo más utilizado en las baterías de ion litio es el grafito. debido a sus equilibradas características, tales como potencial de trabajo frente al litio, buena conductividad electrónica y difusividad de Li, abundancia, bajo coste, poco cambio de volumen al litiar y buen ciclo de vida [58]. Aunque existen multitud de tipos de grafito dependiendo de su microestructura, el modelo de grafito cristalino perfecto es el más utilizado para explicar las características de inserción de litio.

El grafito cristaliza en el sistema hexagonal o romboédrico. En el grafito los átomos de carbono presentan hibridación  $sp^2$ , esto significa que forma tres enlaces covalentes en el mismo plano a un ángulo de 120° (estructura hexagonal) y que un orbital  $\pi$  perpendicular a ese plano quede libre (estos orbitales deslocalizados son fundamentales para definir el comportamiento eléctrico del grafito). El enlace covalente entre los átomos de una capa es extremadamente fuerte. Sin embargo, las uniones entre las diferentes capas se realizan por fuerzas de Van der Waals e interacciones entre los orbitales  $\pi$ , y son mucho más débiles. Se podría decir que el grafito está constituido por láminas de grafeno superpuestas. La **Fig.2. 15** muestra los diferentes tipos de distribución interna de las capas de grafeno. El apilamiento de las láminas de grafeno en el grafito hexagonal (parte izquierda de la **Fig.2. 15**) sigue la secuencia ABAB y en el

grafito romboédrico el apilamiento sigue la secuencia ABCABC (parte derecha de la **Fig.2. 15**). La estructura romboédrica se transforma irreversiblemente en la hexagonal a  $T > 1600$  K, por lo que no puede estar presente en los grafitos sintéticos obtenidos por tratamiento térmico [59], [60].



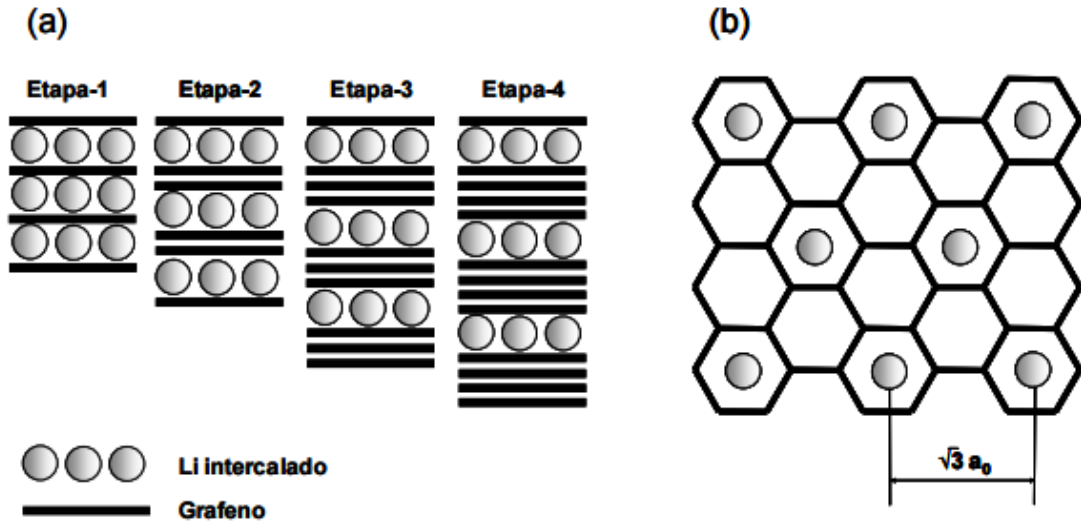
**Fig.2. 15** Disposición de las láminas de grafeno en el grafito hexagonal (izquierda) y romboédrico (derecha).

Esta estructura laminar hace que el grafito sea un material marcadamente anisótropo. Los cristales de grafito presentan dos tipos de superficies: la superficie basal, que es perpendicular al eje de apilamiento, y la superficie de bordes de planos, paralela al eje de apilamiento. Esta anisotropía es importante para permitir la inserción del litio [61].

El proceso de intercalación de Li en grafito produce una alteración en la secuencia de apilamiento de las láminas, pero apenas incrementa el volumen en un 10%. La intercalación tiene lugar en distintas etapas con formación de compuestos de intercalación de estequiometría definida, conocidos como GICs, en los que el contenido de litio intercalado se va incrementando hasta que 1 átomo de litio se rodea de 6 átomos de carbono. Se muestran en la **Fig.2. 16** las etapas de intercalación del litio en el grafito [60]. Ya desde hace mucho tiempo se sabe que el ion litio puede intercalarse dentro del grafito para formar Li-GIC, concretamente desde el descubrimiento de Herold en 1955 [62]

La denominación de las cuatro estructuras GIC identificadas en la intercalación del litio en el grafito se hace en función del número de grafenos existentes entre dos capas adyacentes intercaladas. Se conocen así la Etapa-4, Etapa-3, Etapa-2 y Etapa-1.

Este almacenamiento de iones litio entre las láminas de grafeno desarrolla un potencial muy bajo en relación con el par  $\text{Li}^+/\text{Li}$  y da lugar a una serie de mesetas (“plateaux”) en las curvas de litiación/deslitiación muy lenta. En la **Tabla 2. 1** se muestran los datos más significativos obtenidos por Dahn [63] durante la lenta deslitiación de  $\text{Li}_1\text{C}_6$  y en la **Fig.2. 17** se representa la correlación de las estructuras GIC más simples y el voltaje.



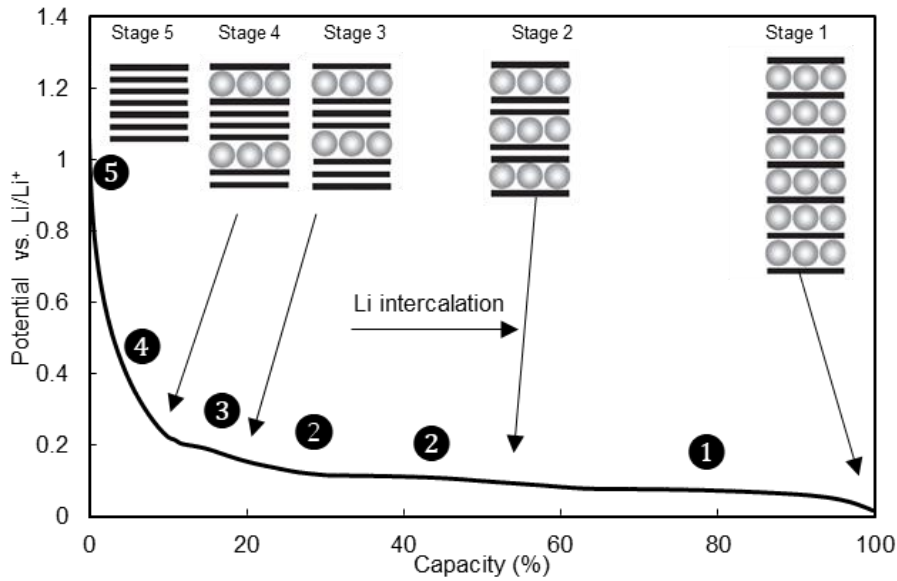
**Fig.2. 16** Etapas de intercalación de litio en el grafito. Tomada de [60] que fue modificada a partir de la figura de [64]. En la figura a) se muestra la estructura por etapas de los GICs y en la figura b) se muestra en el plano la estructura de la etapa 1Li-GIC.

Hay que destacar que la estructura de una Etapa o GIC está presente en los puntos de inflexión de la curva y que los tramos casi horizontales o mesetas 1 a 4 corresponden a transiciones de fase del cristal de grafito en las que va desapareciendo la cantidad de una estructura y aumentando la cantidad de otra. El tramo 5, sin embargo, se asocia a la deslitiación homogénea vía la dilución de una disolución sólida. Las estructuras Etapa-1 Diluida y Etapa 2-Líquida de la tabla no están representadas en la figura.

**Tabla 2. 1** Intercalación de Li en Grafito [63].

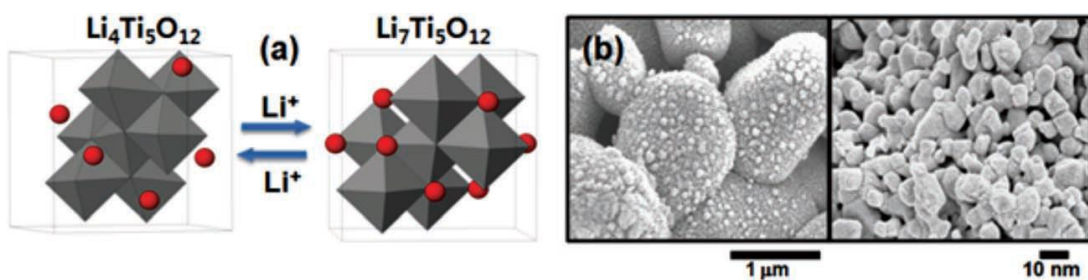
$x$ in $\text{Li}_x\text{C}_6$ ( $0 < x < 1$ )	Coexistencia de etapas	Número identificativo	Características del voltaje (bajo deslitiación $\leq C/25$ )
0	Stage 5	-	>1V
0 – 0.04	Stage – 1 (dilute)	⑤	Curvado
0.04 – 0.12	Stage – 1 (dilute) & Stage 4	④	Curvado
0.12 – 0.20	Stage – 4 & Stage 3	③	Plateau 210 mV
0.20 – 0.25	Stage – 3 & Stage – 2 (liquid)	②	Plateau 120 mV
0.25 – 0.50	Stage – 2 (liquid) and Stage – 2	②	Plateau 120 mV
0.5 – 1	Stage – 2 and Stage – 1	①	Plateau 85 mV
1	Stage – 1	-	Casi 0 V

La correlación entre la curva de voltaje de un material tal como grafito y las estructuras que dan origen a la forma de la curva es de vital importancia para explicar los fenómenos internos que ocurren en celdas completas NE|PE, tales como los balances de electrodos y los fenómenos de degradación, como se discutirá más adelante.



**Fig.2. 17** Proceso de deslitiación de  $\text{Li}_x\text{C}_6$  a  $C/25$ . Los números (1–5) identifican los tramos. Las correspondientes estructuras GIC se muestran arriba.

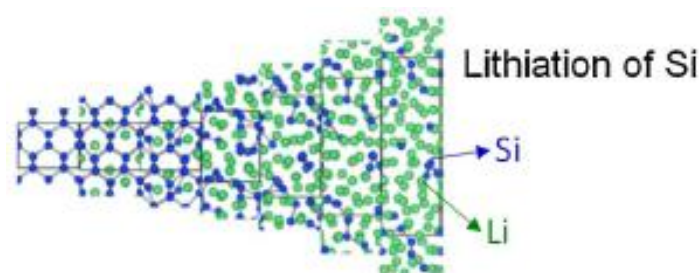
Un ánodo alternativo al grafito que está ganando implantación para celdas de alta potencia es el óxido de litio y titanio ( $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $x = 0$  a 3, abreviado LTO, **Fig.2. 18** [65]). Este material combina alta estabilidad térmica, alta velocidad y alta vida cíclica. Ello es consecuencia del muy pequeño cambio de volumen al litiar (0.2%) que reduce las tensiones mecánicas y de operar a alto voltaje anódico (1.55V vs  $\text{Li}^+|\text{Li}$ ), lo que evita las reacciones con el electrolito. Además, se puede organizar como nanopartículas, lo que permite construir celdas de alta potencia. Sin embargo, tiene una capacidad específica baja ( $3Q_{\text{Li}}/M(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}) = 3 \cdot 26.8 \text{ Ah} / 0.4591 \text{ Kg/mol} = 175 \text{ mAh/g}$ ), y no es adecuado para aplicaciones de alta energía [58]. En la **Fig.2. 20** puede verse la curva de tensión del LTO.



**Fig.2. 18** (a) Estructura de los estados deslitiado y litiado del LTO y (b) Imagen SEM del LTO nanoestructurado con partículas secundarias micrométricas y partículas primarias nanométricas.

Si lo que se desea son celdas de alta energía, los metales que almacenan litio se encuentran entre los candidatos más competitivos para ser los nuevos tipos de ánodos en baterías de ion litio. Metales como aluminio, estaño, germanio y silicio reaccionan con litio para formar aleaciones mediante procesos electroquímicos parcialmente reversibles y de baja tensión, que involucran una capacidad específica muy superior a la ofrecida

por el grafito convencional. Por ejemplo, la aleación de silicio y litio tiene, en su composición totalmente litiada a alta temperatura,  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ , una capacidad teórica específica de  $4.4Q_{\text{Li}}/M(\text{Si}) = 4.4 \cdot 26.8 \text{ Ah} / 0.0281 \text{ Kg/mol} = 4200 \text{ mAh/g}$  y a temperatura ambiente de  $3600 \text{ mAh/g}$  frente a  $372 \text{ mAh/g}$  para el grafito. Desafortunadamente, alojar tanta cantidad de litio se acompaña de enormes cambios de volumen en el metal huésped, como sugiere la **Fig.2. 19**, (270% en el caso de Si totalmente litiado) y la tensión mecánica generada durante los procesos de aleación/desaleación conduce a grietas y desmenuzamiento del electrodo metálico y a una marcada pérdida de capacidad de almacenamiento de carga en el curso de unos pocos ciclos [66]. En la **Fig.2. 20** puede verse la curva de tensión del  $\text{Li}_x\text{Si}$ .



**Fig.2. 19** Aumento de volumen de Si motivado por la aleación con Li [58].

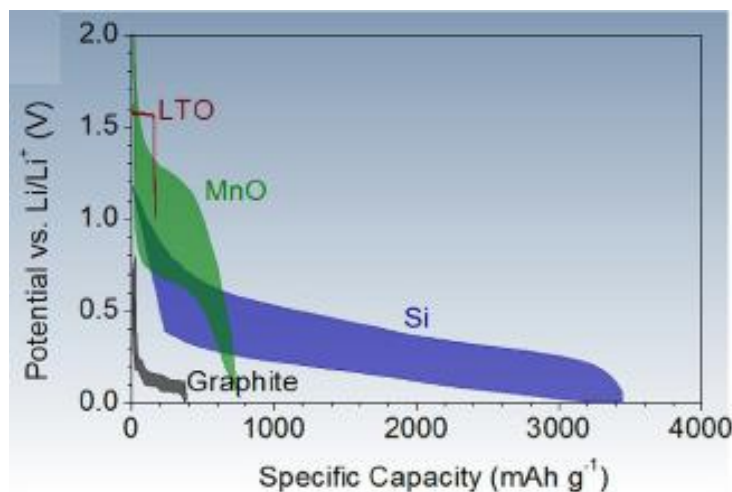
En resumen, los GIC para baterías de iones seguirán siendo muy prometedores en los sistemas de almacenamiento relacionados con la energía en un futuro próximo debido a sus propiedades químicas y físicas únicas y a la rica y excelente actividad electroquímica de los GIC. Más detalles sobre la electroquímica de inserción de ánodos carbonosos pueden consultarse en [67], [68].

En el futuro se espera que el desarrollo de materiales carbonosos para baterías de iones metálicos avanzados que conducen a la formación de GIC ternarios (tGIC) con co-intercalación de disolventes electrolíticos e iones alcalinos sea un tema prometedor y para la investigación del grafito, así como de otros materiales carbonosos relacionados.

Además, el desarrollo de GICs para baterías de iones de metal (metal = Li, Na, K, Al) es también una forma efectiva de desarrollar diversas baterías de alta energía para el almacenamiento de energía estacionario en el futuro [69].

También en esta sección sobre materiales anódicos se han discutido las alternativas de ánodos de alta potencia (LTO) y de metales como soportes de aleación con litio ( $\text{Li}_x\text{Si}$ ). En la **Fig.2. 20** se comparan las curvas de litación y deslitación de los tres materiales EN analizados en esta sección.

Se aprecia significativa histéresis en el caso de Si y algo en grafito. Los rangos de las capacidades específicas y de los valores de tensión son bien diferentes en cada uno de los materiales.



**Fig.2. 20** Perfiles comparados de carga y descarga a muy baja corriente de varios materiales anódicos representativos [58].

### 2.3.2 Cátodos.

Los cátodos ideales de una celda LIB deben tener una alta eficiencia como agentes oxidantes (es decir, un alto potencial de electrodo para la intercalación de litio) y una alta capacidad y energía específicas (Ah/Kg y Wh/Kg), para conducir a celdas de mayor energía. Para conseguir celdas de mejor potencia el material del cátodo debe tener alta difusividad al litio y buena conductividad electrónica. La mayor parte de los materiales catódicos en LIB son óxidos metálicos que, en general, carecen de la conductividad necesaria. Por tanto, los materiales de cátodo se mezclan generalmente con un material aditivo conductor (*filler*), como recubrimientos de carbono. Para que las celdas tengan largas vidas de ciclo, los materiales catódicos deben admitir la litiación y deslitiación sin cambios estructurales y de volumen significativos, y deben ser estables antes reacciones laterales con el electrolito. Por último, deben ser baratos [27]. Estos factores sirven de guía para la selección y el desarrollo de los materiales positivos de los electrodos. Las propiedades de los materiales positivos de las baterías LIB disponibles en el mercado, incluyendo la notación de la tecnología, se muestran resumidas en la **Tabla 2. 2**.

Las estructuras cristalinas de estos cátodos comerciales se muestran en la **Fig.2. 21**. La intercalación de Li tiene lugar en láminas 2D dentro de LCO, NMC y NCA, en 3D en LMO y en canales 1D en LFP. Comercialmente, la diferencia estructural entre estos materiales ha tenido un inusual alto impacto debido a que la patente original de Goodenough y Mizushima [70], en 1981, se refería a los óxidos mixtos (como el LCO) que tienen la estructura a capas de  $\alpha$ - $\text{NaCrO}_2$ , por lo que las celdas que utilizan espinela (como LMO) no entran en el ámbito de aplicación de la patente.

En los 80s, el equipo de Goodenough produjo la primera batería de iones litio recargable que se empezó a comercializar por SONY en 1991. En estas baterías el cátodo era un óxido de cobalto y litio,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , LCO (del inglés *Lithium Oxide Cobalt*) [71]. Este material aún se utiliza hoy en día en la mayoría de celdas LIB dedicadas a

electrónica de consumo debido a su alta capacidad específica teórica ( $Q_{Li}/M(Li_1CoO_2) = 26.8 \text{ Ah} / 0.9787 \text{ Kg/mol} = 274 \text{ mAh/g}$ ) o práctica (155 mAh/g) y alto voltaje (4V).

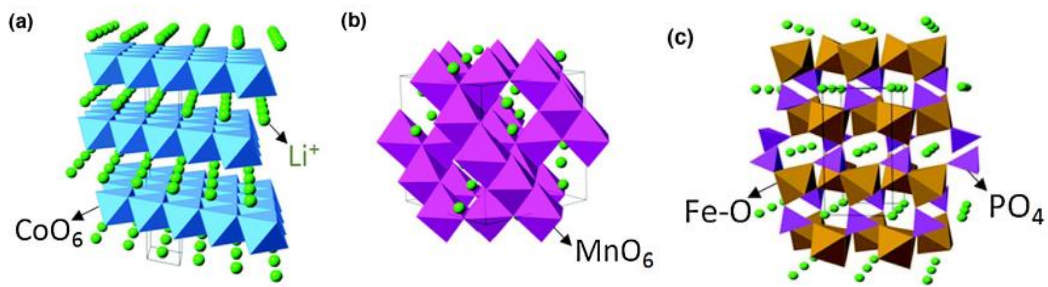
**Tabla 2. 2** Características de materiales positivos comercializados [55].

Material Catódico (notación)	Capacidad específica medida (mAh/g)	Tensión en el punto medio (V vs Li a C/20)	Ventajas	Desventajas	Aplicaciones
LiCoO <sub>2</sub> (LCO)	155	3.9	Muy común, buena energía	Moderada estabilidad térmica	Electrónica de consumo
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (LMO)	100-120	4.0	Muy buenas estabilidad térmica y potencia. Barato	Moderadas vida cíclica y energía	Herramientas de potencia
LiNi <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> Al <sub>z</sub> O <sub>2</sub> (NCA)	180	3.7	Muy buenas energía, potencia y vida cíclica	Moderada estabilidad térmica, sensible a humedad	Electrónica “premium” y Vehículo eléctrico (Tesla)
LiNi <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> Co <sub>z</sub> O <sub>2</sub> (NMC)	160	3.8	Excelente combinación de energía, potencia, ciclos y estabilidad	Patentes	Vehículo eléctrico e híbrido (muchos modelos)
LiFePO <sub>4</sub> (LFP)	160	3.4	Excelente estabilidad térmica, potencia y ciclos	Baja energía	Herramientas de potencia y almacenamiento de energía

Sin embargo el LCO es un material caro debido al coste del metal Co y el cátodo comercial más propenso al embalamiento (*runaway*), producido por desprendimiento de gas oxígeno al sobrecargar la celda por encima de 4.2V y posterior reacción exotérmica del gas con los disolventes orgánicos [72], [73]. El incidente más famoso relacionado con la inestabilidad en sobrecarga de las celdas LCO ocurrió en 2013 en varios aviones Boeing 787 [74].

Se han desarrollado celdas que utilizan materiales menos costosos, como LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO, del inglés, *lithium manganese oxide*) [75] La espinela LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> es también de interés comercial para aplicaciones que requieren una estabilidad excepcional. Tiene menor capacidad, 120 mAh/g, un poco más alto el voltaje, 4.0 V vs. Li, pero tiene una mayor pérdida de capacidad en el almacenamiento, especialmente a temperaturas elevadas, en relación con las celdas que utilizan LiCoO<sub>2</sub> [27].





**Fig.2. 21** Estructuras cristalinas de cátodos de intercalación (a) laminar, propia de LCO, NCA y NMC, (b) espinela, LMO y (c) olivino, LFP [58].

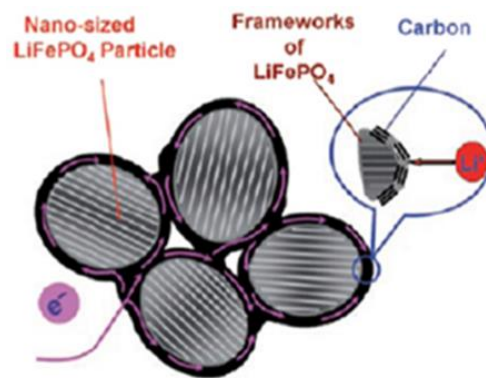
La reducción de costes respecto a LCO también impulsó la investigación de cátodos basados en níquel, más barato que cobalto. Se observó que la incorporación a un óxido de base Ni de ciertas proporciones menores de Co y Al mejoraba sustancialmente las propiedades del cátodo. De esta manera surgió la tecnología basada en  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  conocida como NCA (del inglés *Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide*). Estas celdas muestran una alta capacidad y potencial (180-200 mAh/g, 3.7 V), así como energía, potencia y vida cíclica. Las baterías con NCA, existen desde 1999 para aplicaciones especiales, y en la actualidad los modelos Tesla S y X montan baterías Panasonic C|NCA de 60 a 100 kWh con la mayor autonomía del mercado [55]. Sin embargo, se ha reportado severa degradación de capacidad a alta temperatura (40-70°C) [58].

Otro desarrollo exitoso desde los óxidos de níquel es el cátodo  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  conocido como NMC (del inglés *Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide*). La ventaja de NMC reside en la combinación de níquel y manganeso. El níquel es conocido por aportar alta energía específica pero pobre estabilidad; el manganeso tiene el beneficio de formar una estructura de baja resistencia interna que favorece la potencia, pero ofrece una energía específica baja. La combinación de ambos metales aumenta las prestaciones de cada uno de ellos. Por tanto, el cátodo de NMC se puede adaptar para celdas de alta energía o de alta potencia. Por ejemplo, NMC en una celda 18650 para condiciones de carga moderadas tiene una capacidad de aproximadamente 2800 mAh y puede entregar de 4 A a 5 A; NMC en la misma celda optimizada para potencia específica tiene una capacidad de sólo unos 2000 mAh pero entrega una corriente de descarga continua de 20 A [76]. La proporción de metales es típicamente un tercio de níquel, un tercio de manganeso y un tercio de cobalto. Otra combinación exitosa en NCM es 5 partes de níquel, 3 partes de cobalto y 2 partes de manganeso (5-3-2). Existen otras combinaciones que utilizan varias cantidades de materiales de cátodo. NMC es la batería preferida para herramientas eléctricas, bicicletas electrónicas y otras aplicaciones eléctricas. En la actualidad NMC domina el mercado de baterías para vehículo eléctrico. En la referencia [55] de 2017 se informa que 8 (de 14) modelos de BEV y 14 (de 14) modelos de HEV vendidos en los EEUU son accionados por baterías C|NMC.

En el año 1996, Goodenough y sus colaboradores identificaron el fosfato de litio y hierro ( $\text{LiFePO}_4$ ) y otros fosfo-olivinos (fosfatos de litio metal con la misma estructura que el olivino mineral) como materiales catódicos [77]. La tecnología se denominó LFP (del inglés *Lithium Ferrous Phosphate*). La principal ventaja de estos materiales es sus



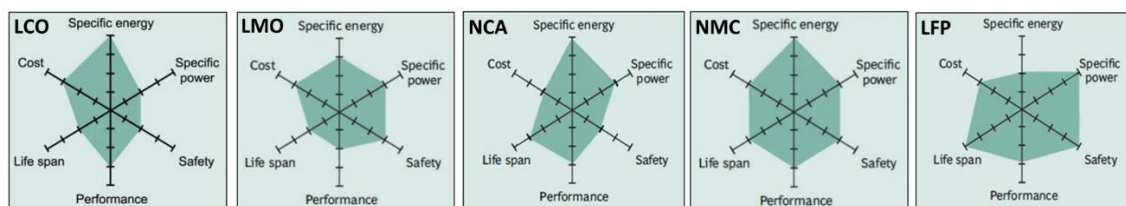
propiedades de seguridad inherentes y el perfil de tensión constante causado por la coexistencia en dos fases del material (FP-LFP) mientras ocurre la litación o deslitiación [78]. El material ofrece bajo voltaje (3.4 V) y moderada capacidad (cerca del teórico 170 mAh/g) y energía, pero excelente vida cíclica y estabilidad térmica. Inicialmente, este material no era adecuado para aplicaciones de alta velocidad debido a su baja conductividad electrónica  $10^{-11} \text{ Scm}^{-1}$ , mucho menor que la de otros cátodos, y a su escasa difusión de litio. Sin embargo, se han utilizado enfoques como recubrimientos de carbón para mejorar la conductividad electrónica y el uso de materiales nanoestructurados para la reducción del tamaño de grano y, en consecuencia, la disminución de la longitud de difusión de los iones de litio y el aumento del área para la transferencia de carga [54]. Véase **Fig. 2. 22**, tomada de [79].



**Fig. 2. 22** Esquema del recubrimiento con carbón, que mejora la conductividad electrónica, de las nanopartículas de LFP, cuyo pequeño tamaño del orden de 50 nm mejora la difusividad de Li en su interior y aumenta el área para la transferencia de carga ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ).

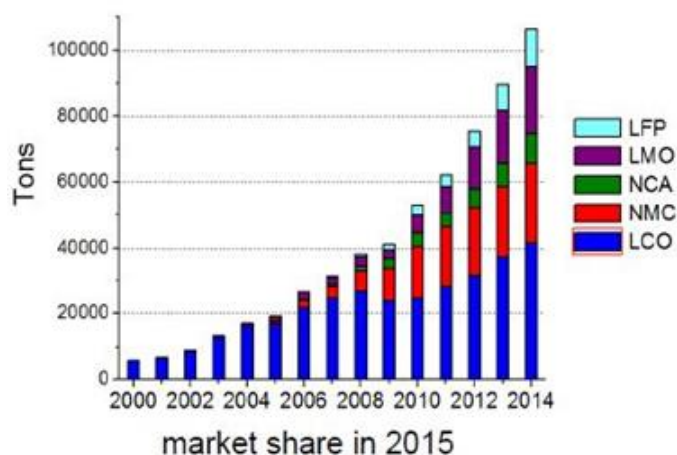
En consecuencia, LFP es un excelente ejemplo de material que ha sido optimizado desde su descubrimiento, para convertirse ahora en un cátodo que ofrece excelentes prestaciones para celdas de alta potencia y admite carga rápida sin incrementar su baja tasa de degradación de capacidad [80].

Para la comparación de los cinco cátodos comerciales comentados anteriormente son de gran ayuda los diagramas hexagonales mostrados en la **Fig. 2. 23**, adaptada de la referencia [76]. En las seis direcciones se cuantifica relativamente la energía (o capacidad) específica relacionada con el tiempo de servicio, la potencia específica o habilidad de liberar alta corriente, la seguridad frente a incidentes de sobrecarga, las prestaciones promedio en todo el rango de temperaturas, la vida cíclica y el coste.



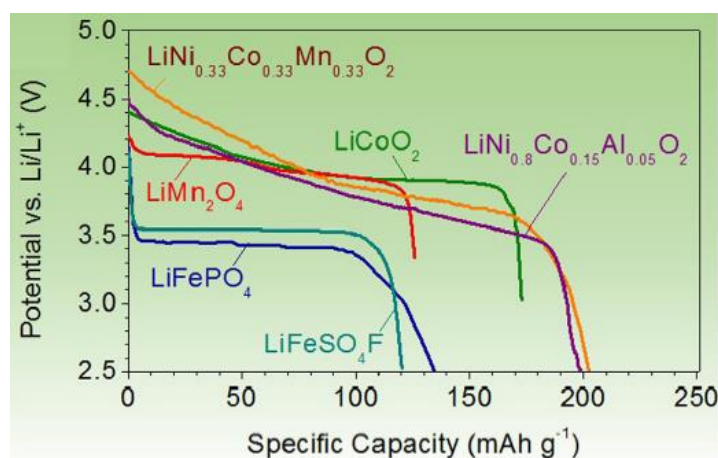
**Fig. 2. 23** Diagramas de características relativas promedio.

Otra comparación oportuna de los cinco cátodos es su penetración en el mercado, como se puede observar en la **Fig.2. 24**, tomada de referencia [81]. Referido al año 2015, LCO es el cátodo más comercializado, 45 Kilotoneladas (KT), pero frenándose, NMC está cerca de 35 KT y creciendo, LMO cerca de 18 KT con tendencia de crecimiento, LFP con 10 KT parece nivelarse y NCA con 9 KT crecerá fuertemente [55].



**Fig.2. 24** Evolución de los cátodos comerciales de las LIBs en el mercado.

Por último, y a modo de resumen, se presentan en la **Fig.2. 25** las curvas de litación lenta de los cátodos comercializado en LIB y discutidos es esta sección. Al igual que en la **Fig.2. 20**, correspondiente a típicos ánodos, las curvas representan la descarga de celdas Li|EP. Sin embargo, nótese que la escala de capacidad específica es mucho más reducida para cátodos (no llega a 200 mAh/g), que para ánodos (LTO = 175, Grafito = 372, Si = 3600 mAh/g). Esto significa que, en general, se precisará más masa de cátodo para alcanzar los mAh proporcionados por una cierta masa de ánodo. Este problema de combinar las curvas de electrodos individuales Li|EN y Li|EP para obtener una curva de celda completa EN|EP se conoce como “balance de electrodos” y será tratado en otro epígrafe.



**Fig.2. 25** Perfiles comparados de descarga Li|EP a muy baja corriente de varios materiales catódicos representativos [58].

### 2.3.3 Electrolito.

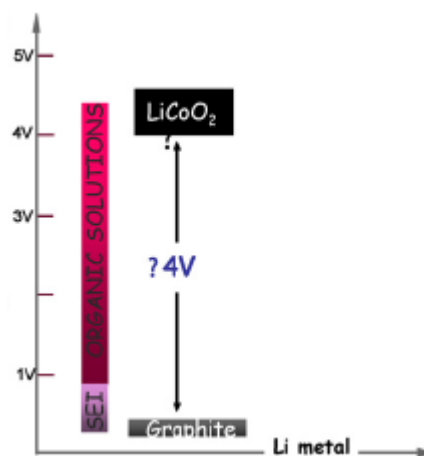
El electrolito es el conductor iónico, es decir, es el que proporcionar el medio para el transporte de iones por el interior de la celda entre el ánodo y el cátodo mientras las baterías se cargan o descargan. El término electrolito se refiere al conjunto formado por un disolvente y las sales iónicas disueltas en él.

La mayoría de los electrolitos comerciales en celdas LIB se formulan con disolventes orgánicos mezclados, como carbonato de etileno (EC), carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de dietilo (DEC). Y como sales iónicas se emplean frecuentemente  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$  o  $\text{LiClO}_4$ , puras o mezcladas [82]. La concentración de la sal es del orden de 1 mol/L [27]. Las conductividades típicas del electrolito líquido a temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ) están en el rango de 10 mS/cm, aumentando aproximadamente un 30-40% a  $40^\circ\text{C}$  y disminuyendo ligeramente a  $0^\circ\text{C}$  [83].

El electrolito debe tener una buena conductividad iónica pero no debe ser conductor electrónico, ya que esto causaría un cortocircuito interno. Otras características importantes de los electrolitos deben ser: escasa reactividad con los materiales del electrodo en todo el rango de potenciales de celda, poco cambio en las propiedades con los cambios de temperatura, seguridad en el manejo, bajo coste y mejora del rendimiento de las baterías. También, un buen electrolito debe ser absorbido en los poros de los materiales del electrodo y del separador para proporcionar un camino de los iones a la superficie de las partículas de los electrodos donde tienen lugar las reacciones de transferencia de carga [26].

De todas las propiedades citadas de los electrolitos orgánicos de las LIB, su estabilidad ante reacciones laterales con los materiales de los electrodos es la más relevante a efectos de la vida cíclica de la celda e incluso de su operación segura. Los electrolitos orgánicos típicos de las LIB no reaccionan significativamente con los electrodos a los que contactan si la tensión de éstos se encuentra dentro de un intervalo de entre 4.5 y 0.8 V vs  $\text{Li}|\text{Li}^+$ , conocido como ventana de estabilidad del electrolito. En la **Fig.2. 26** puede verse esta ventana a la izquierda. A la derecha se muestra el rango de voltajes de los electrodos en la operación de la celda Grafito|LCO. Con la celda totalmente cargada el electrodo LCO se encuentra por encima de 4.5V y el de grafito muy por debajo de 0.8 V. Puede verse que incluso en la situación de celda descargada, el electrolito en contacto con grafito se encuentra también por debajo de 0.8V, fuera de su zona de estabilidad. La consecuencia es una reacción lateral de reducción del electrolito que se descompone formando una capa pasivante sobre las partículas de grafito conocida como interfase sólido-electrolito (*solid electrolyte interphase*, SEI) [84]. Los detalles y propiedades de la SEI sobre el grafito se discutirán en el siguiente epígrafe. Baste decir ahora que la formación de una SEI ocurre mayoritariamente en la primera carga en fábrica de la celda y que tiene un carácter protector frente a las sucesivas cargas (la SEI aumenta la ventana de estabilidad), de modo que la calidad de esta SEI es esencial para la durabilidad cíclica de la celda. En cuanto al electrolito en contacto con el EP de LCO, sólo cuando la celda se encuentra en sobrecarga (potencial

del LCO por encima de 4.5V) se producirá una significativa reacción lateral de oxidación del electrolito.



**Fig.2. 26** Ventana de estabilidad de los electrolitos orgánicos usados en las LIB frente al rango de voltajes típicos de los electrodos en la operación de una celda Grafito|LCO [85].

Cuando una batería LIB falla, el electrolito participa en todas las reacciones dentro de la celda, lo que conduce a condiciones inseguras. La seguridad de las baterías está relacionada con la respuesta perjudicial de las celdas LIB en condiciones inusuales, tales como altas temperaturas, cortocircuitos, sobrecargas y daños físicos, que pueden provocar reacciones de autoaceleración, así como incendios y explosiones. Para superar estos problemas, se utilizan aditivos en el electrolito [86].

Los aditivos de los electrolitos realizan varias funciones: mejorar la formación de SEI en el EN, proteger el EP en la sobrecarga de la celda, reducir el electrodeposición de Li metálico en el EN, inhibir la corrosión de los colectores, aumentar la conductividad iónica y reducir la viscosidad del electrolito, reducir la inflamabilidad y mejorar la humectación por el electrolito de las partículas de electrodo y del separador. La adición de aditivos a los electrolitos es uno de los métodos más baratos y efectivos para mejorar el rendimiento de las baterías ion litio [87], [88]. Normalmente, la cantidad de un aditivo en el electrolito no es superior al 5% en peso o en volumen, pero su presencia mejora de forma significativa el número de ciclados y vida útil de las baterías de iones de litio [89].

Aditivos comunes como el carbonato de vinilo (VC) [90] o el carbonato de vinilo y etileno (VEC) [91] se pueden encontrar en diferentes estudios como algunos de los aditivos más usados comercialmente. Los aditivos se combinan para mejorar las propiedades de las celdas de ion litio. Una celda de ion litio comercial puede contener de 1 a 5 aditivos. Los estudios han demostrado que la adición de cuatro aditivos en el electrolito puede aumentar diez veces la vida útil de la batería en comparación con la misma batería sin aditivos [92].

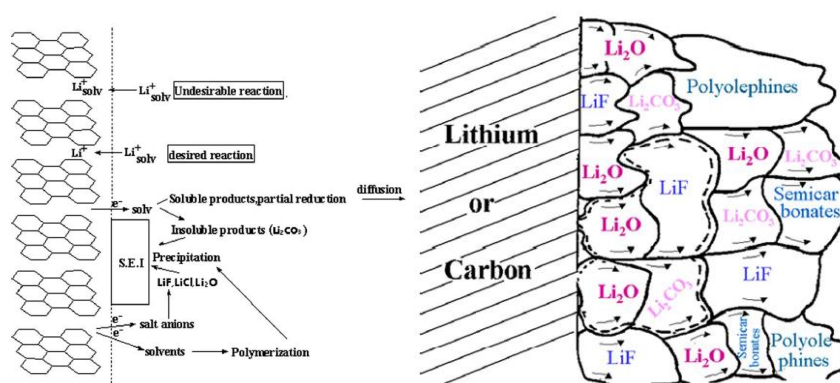
En resumen, el papel fundamental del electrolito es conducir la corriente entre los electrodos por el interior de la celda, pero inevitablemente aparecen reacciones laterales

con los electrodos que se intentan mitigar con la mezcla adecuada de disolventes, sales y aditivos. Aunque existe una amplia investigación en este campo [89], [93], [92] la formulación exacta de la mezcla que se emplea en las baterías LIB comerciales no es nunca declarada [27].

### 2.3.4 Formación de película de la Interfase Sólido-Electrolito (SEI).

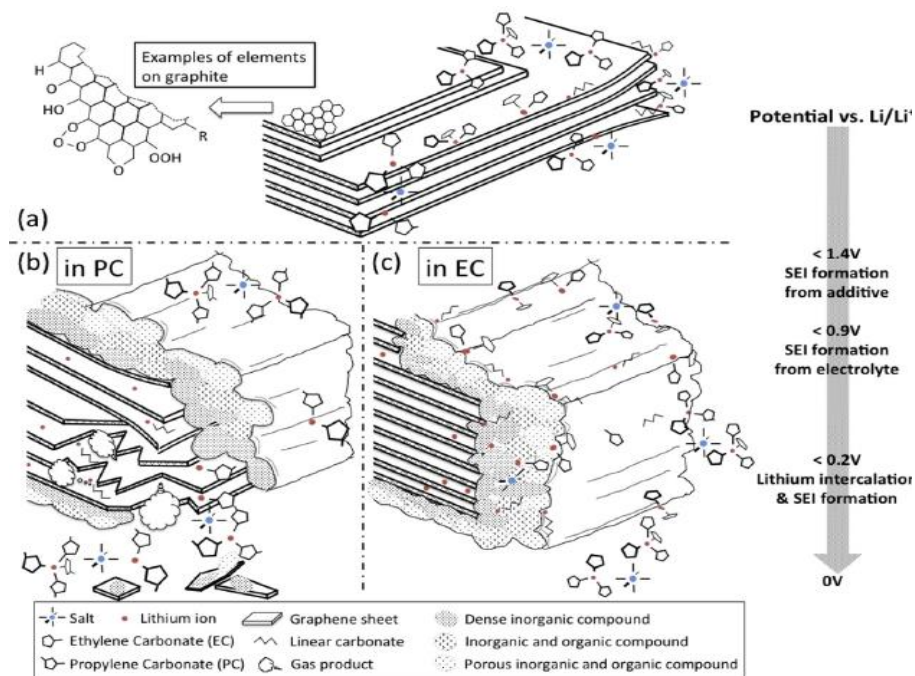
La interfase sólido-electrolito (*solid electrolyte interphase*, SEI) es uno de los fenómenos más importantes que ocurren dentro de una LIB. Aunque no es un material propiamente añadido a la celda, su formación inevitable en celdas LIB con EN de grafito y las consecuencias de la misma para la operación y durabilidad de la celda aconsejan discutir el concepto en este epígrafe. La SEI es una película, de espesor de decenas de nm, cuya formación ocurre por reducción del disolvente y la sal iónica sobre las partículas de grafito cuando el electrodo se expone al electrolito a potenciales por debajo de unos 0.8V (ver **Fig.2. 26**), justamente la zona que es necesario alcanzar para la intercalación/desintercalación de Li en grafito (ver **Fig.2. 17**). Este proceso ocurre principalmente (pero no exclusivamente) al principio de la vida de la celda, especialmente durante la primera carga de una celda Grafito|EP (es decir, primera litiación del grafito) [129], [95]. Los complejos mecanismos que causan la SEI, la morfología y composición de la capa, los factores que afectan a su formación, sus propiedades y las consecuencias de su formación y su evolución dinámica durante la vida de la celda siguen siendo materia de investigación activa, pero unas cuantas ideas están suficientemente aceptadas.

La **Fig.2. 27** (izq) indica un posible mecanismo químico para la formación de la SEI. La reducción de los aniones de la sal (vg,  $\text{PF}_6^-$ ) y de los disolventes (vg, PC o EC) conduce a la formación sobre el grafito de precipitados inorgánicos más compactos ( $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) o, tras polimerizaciones, de precipitados orgánicos más porosos (alquilcarbonatos de litio, alquilóxidos de litio, etc). Algunos de estos precipitados pueden redisolverse parcialmente. El resultado neto es la morfología heterogénea polifásica esquematizada en la **Fig. 2.29** (dcha).



**Fig.2. 27** Presentación esquemática del mecanismo de formación de la SEI sobre grafito en la escala química (izq) y morfología en escala nanométrica con predominio de fases inorgánicas en el interior y de fases orgánicas en el exterior de la SEI (dcha) [96].

Factores como el tipo de grafito utilizado en el EN, el estado superficial del mismo (moléculas preadsorbidas y tipos de planos gráfiticos), el disolvente y los aditivos añadidos y el potencial vs  $\text{Li}|\text{Li}^+$  afectan a la formación y calidad de la SEI, como indica la **Fig.2. 28** [97].



**Fig.2. 28** (a) Capas de grafeno con especies preadsorbidas y rodeadas de moléculas de sal (catión  $\text{Li}^+$  solvatado y anión) y disolvente por encima de 1.4 V vs  $\text{Li}|\text{Li}^+$  (grafito prístino, no hay reacción) (b) Por debajo de 0.9V la SEI formada con PC es inestable por cointercalación, exfoliación y desprendimiento de gas que destruye parte de la masa activa gráfitica (c) Por debajo de 0.9V la SEI formada con EC es estable y más espesa sobre los planos borde que sobre los planos basales.

En general, la SEI formada en los planos de borde (por donde intercala el Li) de un grafito pirolítico se enriquece con compuestos inorgánicos y es más espesa, mientras que en los planos basales (por donde el Li no puede intercalar) se enriquece con compuestos orgánicos y es más fina. La SEI formada con el disolvente PC va acompañada de cointercalación de Li solvatado que produce exfoliación de las capas de grafeno y formación de productos gaseosos. Ambos efectos suponen una pérdida de la masa activa de grafito para la intercalación. En cambio, la SEI formada con EC es estable. La secuencia de eventos y su relación con el potencial pueden verse en la figura. Si se parte de grafito prístino ( $\text{C}_6$ ,  $>1.4\text{V}$ ) sólo es posible llegar a la intercalación de Li ( $\text{LiC}_6$ ,  $<0.2\text{V}$ ) tras el fenómeno de formación de SEI sobre su superficie.

Las propiedades de las capas de SEI son únicas ya que en primera aproximación son permeables para cationes de litio (alta conductividad iónica de  $\text{Li}^+$ ), pero más bien impermeables para otros componentes como el anión y el disolvente (alta selectividad) y los electrones (muy baja conductividad electrónica).

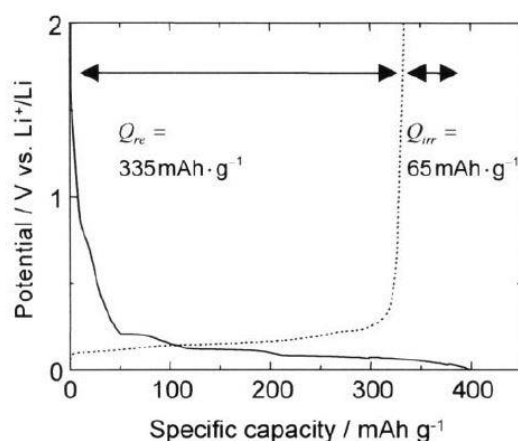


Una vez que se ha formado apropiadamente una SEI en la primera litación de un grafito prístino, es posible la deslitiación por ser la capa permeable a  $\text{Li}^+$  y la segunda litación ocurrirá sin significativas reacciones de descomposición del electrolito (disolvente y anión) ya que ni los electrones ni disolvente o anión pueden transferirse a través de la capa.

Una capa SEI óptima debe poseer también alta adherencia al sustrato gráfitico, insolubilidad en el electrolito y estabilidad en el amplio rango de temperaturas operativas de la celda. Por último, la capa SEI debe ser suficientemente flexible para acomodarse a los estreses mecánicos asociados a la expansión y contracción del grafito (10%) entre los estados litiado-deslitiado [97].

Por lo tanto, una SEI optimizada protege razonablemente al electrolito y al material de electrodo de posterior degradación en sucesivos ciclos de carga y descarga de la celda. La protección no es total porque las capas SEI evolucionan con el uso de la batería debido a diferentes causas. El lento crecimiento de la SEI se asocia a los fenómenos de envejecimiento y se discutirá en la siguiente sección.

La evidencia electroquímica de la formación de la capa SEI sobre grafito se muestra en la **Fig.2.29**. mediante las curvas galvanostáticas de descarga y carga en una celda Li|Grafito. Durante la primera descarga (dirección de intercalación de Li en el EP de grafito), la formación de SEI ocurre en todo el intervalo de potencial y por debajo de 0.25 V se acompaña de las mesetas de transición entre GICs de la **Fig.2. 17**. La capacidad medida en la primera descarga ( $400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) no se recupera completamente en la siguiente carga (desintercalación de grafito) ( $335 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

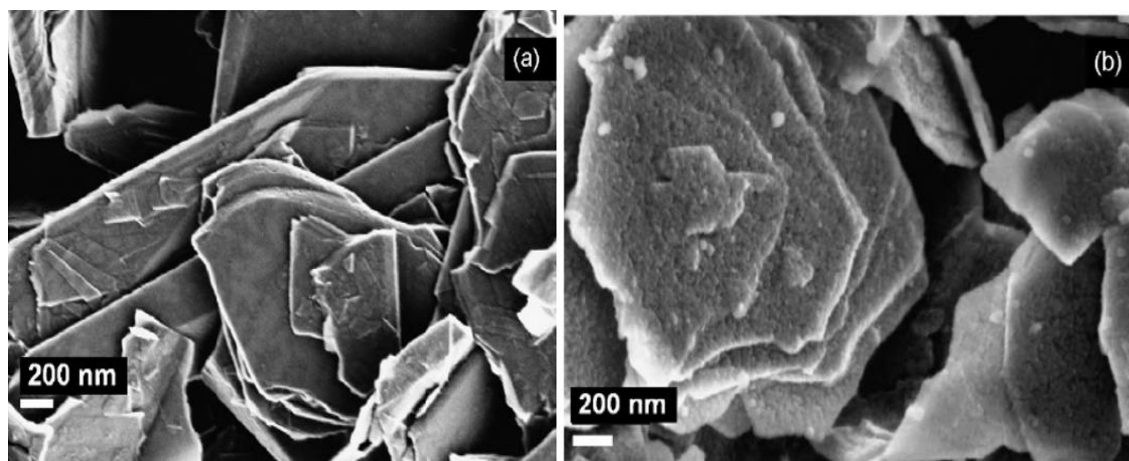


**Fig.2.29** Características en descarga (intercalación) y carga (desintercalación) del polvo de grafito natural NG-7 para el primer ciclo de la celda Li|Grafito en 1M  $\text{LiClO}_4$  /EC+DEC 1:1 en volumen [47].

La capacidad que no se puede recuperar se denomina capacidad irreversible ( $Q_{\text{irr}}$ ) y se observa mayoritariamente en el primer ciclo de carga/descarga de cualquier material carbonoso. En el segundo ciclo y en los siguientes, el grafito muestra una buena reversibilidad (recargabilidad) con una eficiencia culómbica de aproximadamente el

100%. La pérdida de capacidad irreversible durante los ciclos de formación de las celdas LIB es típicamente del orden del 10 al 15% [130].

Las técnicas de caracterización pueden mostrar evidencias de la formación de SEI. En la **Fig.2. 30** aparecen imágenes de microscopía de barrido electrónico (SEM) de un electrodo de grafito antes y después de la formación de la capa pasivante.



**Fig.2. 30** SEM de un composite SFG6 (90% de grafito y 10% de aglutinante PVDF-HFP): (a)electrodo prístino y (b) electrodo después de un ciclo vs Li metal en 1M LiPF<sub>6</sub>, EC:DMC (1:1) ciclado a C/10 [99].

Desde un punto de vista práctico, la formación de la capa SEI en celdas comerciales LIB Grafito tiene varias consecuencias. Entre las negativas se encuentra la pérdida de litio ciclable debida a su precipitación en los compuestos de la capa y la pérdida de material de electrodo derivada de exfoliaciones. Esto afecta al balance de electrodos y obliga a sobredimensionar las cantidades de electrolito y de electrodos cuando se fabrican las celdas, como se discutirá en el siguiente epígrafe. También se ha descrito que para obtener SEIs óptimas que protejan de una rápida degradación en la operación cíclica de las LIBs es recomendable velocidades de ciclado lentas (de C/5 a C/20) que se extienden varios días y conducen a altos costes de procesado [97]. La formación de SEI en celdas comerciales puede contemplarse como un impuesto que impone la ciencia y gestiona la ingeniería para disponer de un dispositivo que pueda operar con eficacia durante una larga vida.

Como indica la **Fig.2. 26**, una película tipo SEI puede formarse también sobre las partículas de electrodo positivo debida a reacciones de oxidación de los electrolitos a altos potenciales, pero su impacto sobre las prestaciones de la celda es generalmente menor [94].

En resumen, la interfase sólido-electrolito (SEI) es una capa protectora que se forma en la interfase grafito-electrolito de las baterías de ion litio como resultado de la descomposición reductiva del disolvente y la sal. Este proceso ocurre principalmente durante la primera litiación, que en LIB comerciales sucede fábrica. La formación inicial de la SEI causa pérdida de capacidad en las baterías de ion litio, generalmente estimada



en el 10-15%. Del mismo modo, en los ciclos subsiguientes, las reacciones laterales siguen ocurriendo en la interfase del electrodo negativo, resultando en un crecimiento lento de la SEI. Esto afecta al rendimiento de la batería, produciendo normalmente pérdida de capacidad y crecimiento de la impedancia. Para minimizar los efectos negativos de la SEI, la formación de una SEI efectiva y robusta es un prerrequisito para el rendimiento óptimo de una batería de ion litio. Excelentes artículos para profundizar en este tópico son [97], [95], [99], [100],[101].

### 2.3.5 Balance de electrodos.

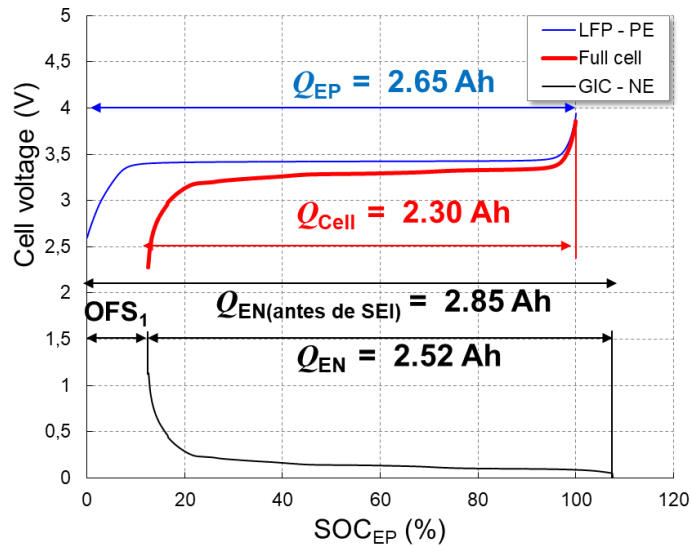
Una vez que se han presentado individualmente los componentes activos de la celda (ánodo, cátodo y electrolito) y el modo como interaccionan químicamente la primera vez que en fábrica se produce la primera carga de la celda (primera litiación del grafito), es posible analizar los detalles cuantitativos del problema conocido como “balance de electrodos”. Desde un punto de vista práctico, el balance de electrodos consiste en combinar las cantidades individuales de cada electrodo (en masa o capacidad Ah) que permitan optimizar la capacidad de la celda con mínimo consumo de masa y garanticen una vida cíclica suficientemente amplia [102]. El problema se ilustrará aquí para la celda Grafito|LFP A123 de 2.3 Ah como ejemplo y desde la perspectiva de inferencia o ingeniería inversa de referencias como [103], [80].

La curva de descarga experimental C/25 de la celda aparece en color rojo en la **Fig.2. 31**. Como se trata de una descarga cuasi termodinámica, la curva de la celda debe ser, según la ecuación (2.7), la diferencia de las curvas C/25 de litiación del EP, en azul, y de deslitiación del EN, en negro. Para determinar estas curvas de los electrodos individuales es necesario la apertura de una celda idéntica, una toma de muestras de los electrodos, la obtención de las curvas C/25 de cada electrodo en semiceldas con metal litio como contraelectrodo y un adecuado procedimiento de escalado y ajuste de modo que la diferencia de curvas de los electrodos encaje con la curva de celda completa [103].

El eje horizontal en la figura es el SOC del EP, o los ejes de Ah que definen la anchura de las curvas. Dos parámetros constructivos de celda son esenciales para este ajuste. La razón de carga (*loading ratio*, LR), expresa la proporción de capacidades (Ah) de los electrodos que proporcionan la capacidad de la celda completa:

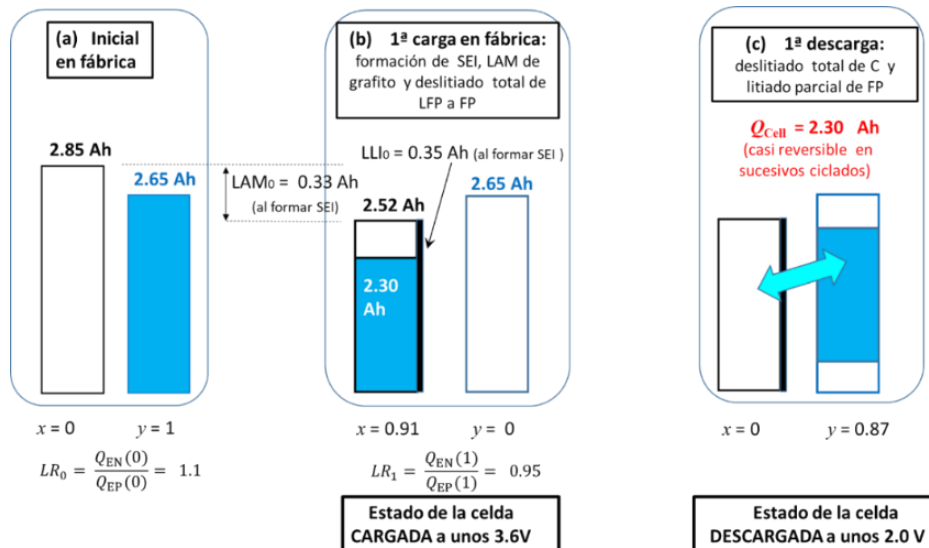
$$LR = \frac{Q_{EN}}{Q_{EP}} \quad (2.15)$$

El parámetro OFS (*offset*) representa un desplazamiento de la curva del grafito asociado a la formación de SEI en la primera carga de la celda realizada en fábrica. La inferencia de los valores de LR y OFS se realiza variando sus valores hasta reproducir la curva experimental roja. El resultado es LR = 0.95 y OFS =12.5%. Las capacidades (Ah) del EP y del EN se obtienen como subproducto del ajuste.



**Fig.2. 31** Balance de electrodos de una celda Grafito|LFP de 2.30 Ah de capacidad. La curva roja representa la descarga experimental C/25 de la celda. Las curvas azul y negra representan los voltajes inferidos (ver texto) que deben tener el electrodo positivo de LFP y negativo de grafito, respectivamente, para que su diferencia coincida con la curva roja. El ajuste es óptimo cuando la LR es de 0.95 y el OFS asociado a la formación de SEI previa tiene el valor de 12.5% de la capacidad del EP.

El significado del balance de electrodos puede verse más claramente en la **Fig.2. 32**. La celda se fabricó con 2.65 Ah de EP totalmente litiado ( $\text{Li}_1\text{FePO}_4$ ) y 2.85 Ah de EN de grafito completamente deslitiado ( $\text{Li}_0\text{C}_6$ ), es decir, una LR antes de formarse la SEI de  $\text{LR}_0 = 1.1$  (figura (a)).



**Fig.2. 32** Modelo de depósitos de una celda Grafito|LFP para explicar (a) las cantidades estimadas de materiales activos que se utilizaron en su fabricación (b) el proceso de carga en fábrica que produce pérdida de litio y de material gráfico y (c) la operación cíclica posterior que intercambia el litio entre los electrodos sin llegar a llenarlos nunca.

Este exceso de grafito es una costumbre de la industria [64] de las baterías que pretende minimizar los riesgos de formación de electrodepósito de litio cuando la celda se acerque a carga completa y el potencial del grafito se acerque a 0V.

La primera carga en fábrica, o el conjunto de ciclos de formación de SEI en fábrica, (figura (b)) inserta el Li procedente del EP en el EN, pero se produce pérdida de litio y de material de grafito al formarse la SEI. La celda llega al usuario con 2.30 Ah de litio ciclable, 2.52 Ah de material de grafito y 2.65 Ah de EP (LR = 0.95).

En el estado cargado de la celda el EP está totalmente deslitiado ( $\text{Li}_0\text{FePO}_4$ ) pero el grafito no está totalmente litiado ( $\text{Li}_{0.91}\text{C}_6$ ), manteniendo así el voltaje de este por encima de 0V. Se dice que la carga está limitada por el EP, que se agota antes de llenarse el EN. La descarga posterior (figura (c)) está controlada por el EN, que se vacía ( $\text{Li}_0\text{C}_6$ ) sin que se pueda llenar el EP ( $\text{Li}_{0.87}\text{FePO}_4$ ). La experiencia demuestra que un balance de electrodos como el presentado aquí conduce a una ventana de operación en descargas y cargas de las celdas LIB que permite una amplia vida cíclica. Los excesos de material que no se utilizan ayudan a reducir, pero no eliminar, los efectos de las reacciones laterales de degradación.

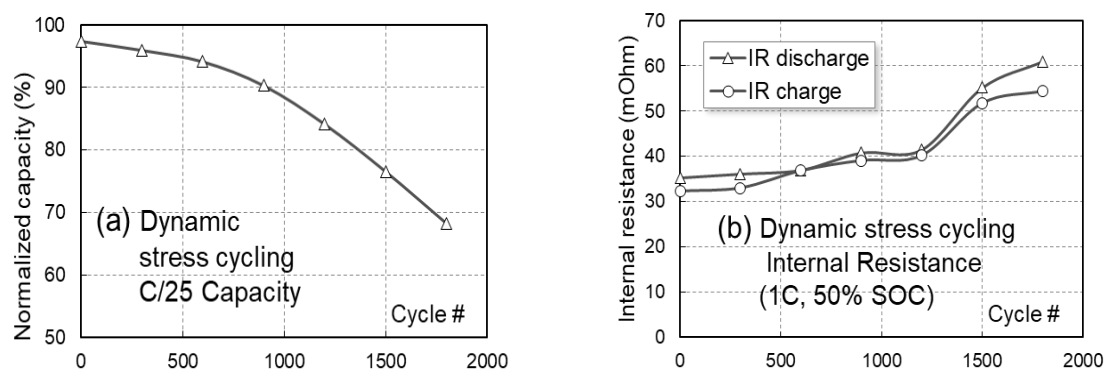
En resumen, el balance de electrodos de una LIB expresa las cantidades de EN y de EP que componen la celda. Si en la celda no ocurrieran reacciones laterales, bastaría construir la celda con masas de electrodos que proporcionaran los mismos Ah (LR = 1). Sin embargo, el fenómeno de la SEI y la previsión de evitar el electrodepósito de litio metal sobre el grafito, aconsejan fabricar la LIB con exceso de grafito. Una celda bien balanceada tendrá una vida cíclica más larga, pero los procesos de envejecimiento que se discutirán en la siguiente sección irán alterando lentamente el balance de los electrodos.

## 2.4 Envejecimiento en baterías de ion litio.

El término envejecimiento de una celda o batería se refiere al conjunto complejo de procesos internos que degradan sus materiales componentes durante toda su vida útil. Con el paso del tiempo y el uso las baterías reducen en diferentes grados su capacidad ( $Q_{\text{Cell}}$ , Ah) y energía (Wh) y pueden ven incrementada su impedancia o resistencia interna y reducida su potencia respecto de su estado fresco al comienzo de su vida. Para cuantificar su envejecimiento se emplea el concepto de estado de salud, SOH (*State of Health*), ya sea referido a capacidad, energía o potencia. Por ejemplo, un valor de SOH del 80% de capacidad significa que, tras su utilización, la celda sólo puede proporcionar el 80% de su capacidad al inicio de su vida, medida bajo las mismas condiciones. La importancia tecnológica y económica que se otorga a la duración de las baterías comerciales queda reflejada en las metas establecidas por el USABC para las baterías LIB de tracción eléctrica en el año 2020 [104] vidas de calendario de 15 años y vidas cíclicas de 1000 ciclos en descarga profunda (en BEV, cuya batería debe operar a bajas corrientes y alto rango de SOC) y de 75000 ciclos en descarga sostenida (para HEV, cuya batería trabaja a corrientes más altas y rangos de SOC más estrechos). No es pues

de extrañar la evolución del número de registros en la Web of Science relacionados con el envejecimiento de LIB: 20 en 2001, 34 en 2006, 57 en 2011, 300 en 2016 y 356 en 2019 [105].

Como ejemplo de pérdida de prestaciones motivada por envejecimiento cíclico, en la **Fig. 2. 33** se muestra la degradación inducida en la capacidad (a) y en la resistencia interna (b) de una celda Grafito|LFP por un protocolo de ciclado consistente en carga rápida 4C-C-CV y descarga DST (*Dynamic Stress Test*) que simula el comportamiento de la batería de un EV bajo condiciones de conducción [106]. Se observa un evidente decaimiento de la capacidad y una elevación de la resistencia interna, en ambos casos especialmente más rápido a partir del ciclo 600.



**Fig. 2. 33** Evolución de (a) la capacidad nominal C/25 normalizada a su valor inicial de 2.3 Ah y de (b) la resistencia interna medida en carga y descarga 1C al 50% SOC y temperatura de 23°C, de una celda sometida al protocolo de ciclado 4C-C-CV/DST. Se observa también en (a) una reducida autodescarga inicial. Adaptado de [106].

La amplia bibliografía sobre estudios de degradación en celdas LIB trata el tópico desde múltiples perspectivas, reflejo de la complejidad e interrelación de los procesos implicados. Se han publicado excelentes revisiones que ponen el acento en las reacciones químicas laterales de degradación [102], en el envejecimiento inducido por ciclado o por almacenamiento [107] y [108], en los procesos específicos del ánodo [109] o del cátodo [110], en las condiciones operativas o factores extrínsecos a los materiales de la celda que afectan al envejecimiento (temperatura, corriente, SOC, rango de SOC o de tensiones, tiempo de almacenamiento, número de ciclos) [111], en los factores de diseño de las celdas [112], en las técnicas de diagnóstico post-mortem [113] o no invasivas [114], así como en el modelado [115], [116], [111]. Prácticamente es posible encontrar investigaciones de envejecimiento de todas las químicas comerciales y de innumerables materiales en desarrollo.

Para la organización más racional de esta sección presentamos primero los llamados mecanismos de degradación (en el ánodo y el cátodo) siguiendo la denominación de Vetter [94]. Estas son las causas microscópicas (reacciones químicas laterales, efectos mecánicos en la microescala de los materiales, etc), que originan degradación de

capacidad y/o impedancia. Dado el alto número de mecanismos y las relaciones entre ellos, no es habitualmente posible una identificación de su presencia individual a partir de las medidas directas de tensión, capacidad y temperatura de la celda. Por esta razón, a continuación se tratan los denominados modos de degradación [103], [117], clasificados en los siguientes tipos: pérdida de litio (*Loss of Lithium Inventory*, LLI), pérdida de material activo (*Loss of Active Material*, LAM) y pérdida de conductancia o incremento de resistencia (*Resistance Increase*, RI). Un modo de degradación es un grupo de mecanismos que deja una señal identificable en las curvas de carga o descarga C/25 cuasitermodinámica de la celda (caso de LLI y LAM) o en las curvas de descarga o carga dinámicas a corrientes altas (caso de RI). El concepto modo de degradación es frecuentemente utilizado para el modelado de la degradación [103].

#### 2.4.1 Mecanismos de degradación en ánodos y cátodos.

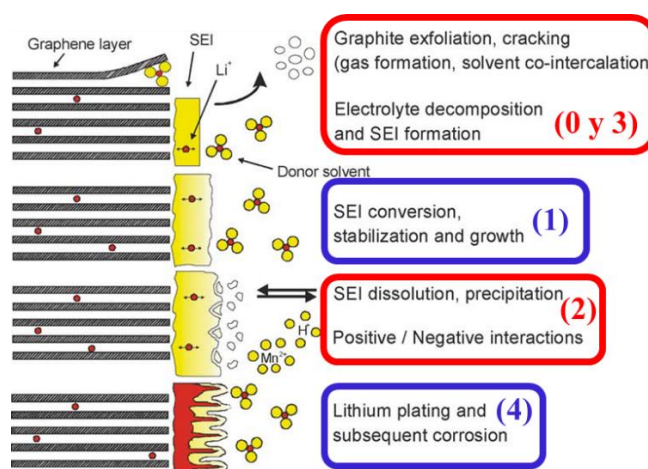
Para entender la compleja red de mecanismos de degradación en un ánodo gráfico de una LIB comercial y sus correlaciones con los modos, factores y consecuencias finales en la capacidad y potencia de las celdas, utilizaremos como guía y herramientas de pensamiento las **Fig.2. 34**, **Fig.2. 35** y **Fig.2. 36**, y el resumen de la **Tabla 2. 3**.

La formación de la SEI (mecanismo 0) ha sido tratada en un epígrafe anterior. Habitualmente la degradación de una LIB comercial, que se recibe con una SEI estable formada en la primera (o primeras) carga en fábrica, se mide sin incluir los procesos de formación. El principal y siempre presente mecanismo de degradación en uso cíclico o almacenamiento de una LIB es el crecimiento estable de la SEI (mecanismo 1). Las reacciones de descomposición reductiva de la sal y el disolvente continúan actuando, pero lo hacen mucho más lentamente que en la etapa de formación. La SEI se espesa a un ritmo estable, más intenso a altas temperaturas y SOC, provocando LLI (los iones  $\text{Li}^+$  que precipitan en compuestos de la SEI no están disponibles para la intercalación) e incremento de impedancia (la SEI permite el tránsito de  $\text{Li}^+$  móvil, pero ofrece más resistencia cuando es más ancha). La capacidad de la celda y la potencia disminuyen.

La SEI puede mostrar también crecimiento inestable (mecanismo 2). A más altas temperaturas y SOC se producen cambios morfológicos derivados de la disolución de los compuestos SEI orgánicos y su reprecipitación como inorgánicos, más resistivos. Además, se ha descrito una interacción química entre los productos de descomposición de los ánodos y cátodos, más intensa a altas temperaturas y SOC. Los cátodos pueden disolver iones de metal de transición (Mn de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Fe de  $\text{LiFePO}_4$  o Co de  $\text{LiCoO}_2$ , mecanismo 10) que al llegar a la SEI del ánodo pueden acelerar las reacciones de envejecimiento. Si la sal es  $\text{LiPF}_6$  y existen trazas de  $\text{H}_2\text{O}$  se produce HF que interfiere en la estabilidad de la SEI de grafito. En cualquier caso, las temperaturas altas mencionadas anteriormente son inferiores a unos  $70^\circ\text{C}$ , descrita como la temperatura a la que la SEI descompone y puede iniciar una cadena incontrolada de reacciones exotérmicas que conducen al embalamiento (*runaway*) y destrucción de la celda [118].

Si la SEI no es de suficiente flexibilidad mecánica para adaptarse a los cambios de volumen del grafito o no tiene suficiente adherencia, puede separarse de este o dejar

superficie de grafito expuesta para reaccionar de nuevo con el electrolito. El proceso equivale a una reformación de SEI (mecanismo 3) que consume más litio (LLI) y que puede generar LAM por exfoliación y fisuras en el grafito (debidas a cointercalación de grandes especies como  $\text{Li}^+$  solvatado o desprendimiento de gases en zona de sobrecarga).

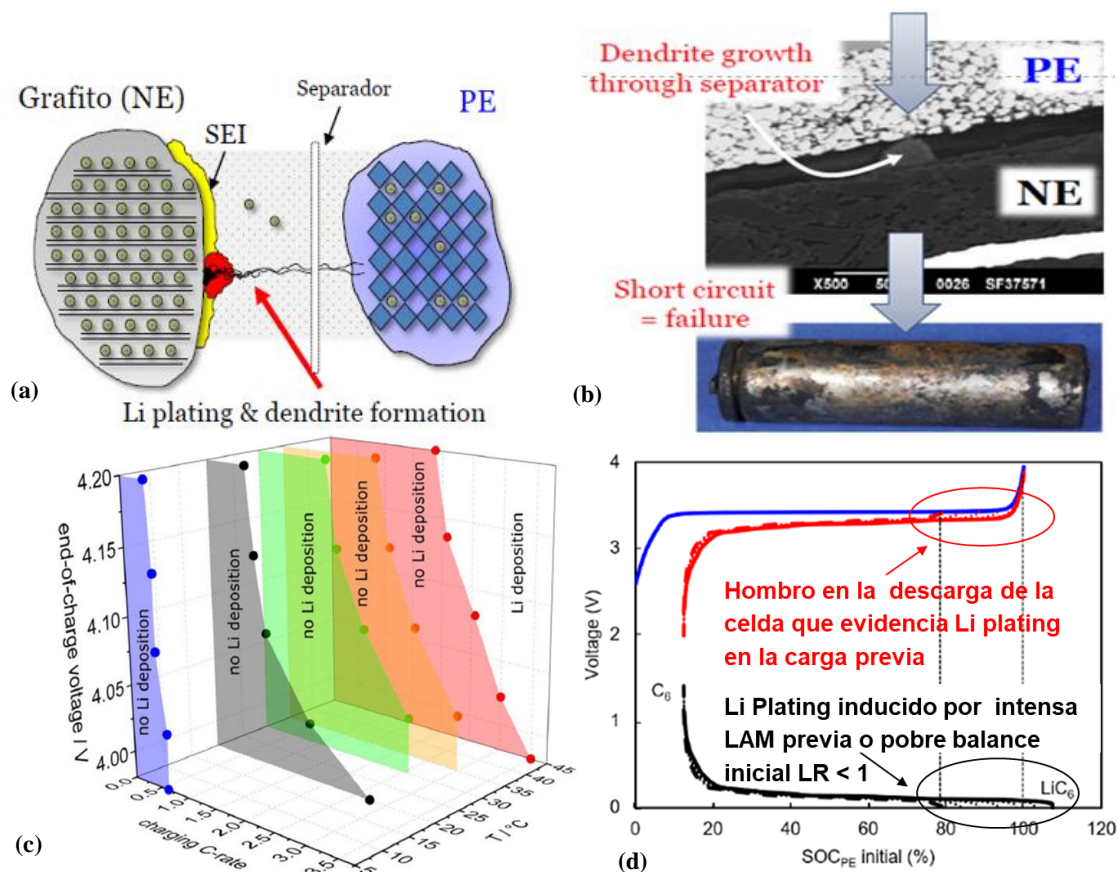


**Fig.2. 34** Mecanismos de degradación relacionados con el deterioro de la SEI sobre ánodos de grafito. Ver texto. Adaptado de [94]

Con diferencia, el electrodeposición de litio metálico (*lithium plating*) entre la superficie del grafito y la SEI (mecanismo 4) es el más pernicioso para la operación e incluso la seguridad de las celdas LIB (**Fig.2. 35**). Se origina en el proceso de carga de la celda por una competencia entre dos procesos tras la transferencia de carga en superficie: 1. la deseada difusión e intercalación de  $\text{Li}$  en el interior de la partícula y 2. el crecimiento de una capa de  $\text{Li}$  metálico sobre la superficie. El electrodeposición es la reacción dominante (**Fig.2. 35c**) a bajas temperaturas, altas corrientes de carga y/o sobrecarga (alto voltaje de fin de carga o alto SOC). La baja temperatura ralentiza la difusión sólida, la alta corriente produce una llegada demasiado rápida de iones  $\text{Li}^+$  que no disponen de tiempo para difundir y el alto SOC de celda implica que los sitios de intercalación dentro del grafito están casi completos. El electrodeposición de litio puede ser inducido también por un desbalance de electrodos con déficit de grafito, bien sea por una inadecuada combinación de masas ( $\text{LR}_0 < 1$ ) o de dimensiones de cintas electrónicas en fábrica (el ánodo debe ser algo más grande que el cátodo para reducir el riesgo de electrodeposición) [112]. El desbalance de electrodos y el consiguiente riesgo del fenómeno puede aparecer también provocado por una intensa LAM previa de grafito (**Fig.2. 35d**) como ha sido demostrado por [119]. La presencia de electrodeposición producido durante la carga puede ser detectado en la descarga posterior [120] como un hombro en la curva de descarga de la LIB grafito (**Fig.2. 35d**) puesto que la oxidación de parte del litio metálico depositado (*stripping* o parte reversible del electrodeposición) es otra manera de recuperar capacidad además de la desintercalación. Sin embargo, parte del  $\text{Li}$  metálico depositado (parte irreversible del electrodeposición) reacciona indeseablemente con el electrolito o se convierte en “litio muerto” [121] por desconexión del grafito, conduciendo a LLI. Se han descrito también contribuciones de estas reacciones a LAM y RI [122]. En casos extremos, la compleja y variada morfología del



depósito produce crecimiento de dendritas de litio metálico (**Fig.2. 35a**) que pueden perforar el separador, alcanzar el EP y producir grandes corrientes de cortocircuito de electrones, elevadas temperaturas y eventos de seguridad (**Fig.2. 35b**). Una excelente y actualizada revisión de este tópico puede encontrarse en [121].

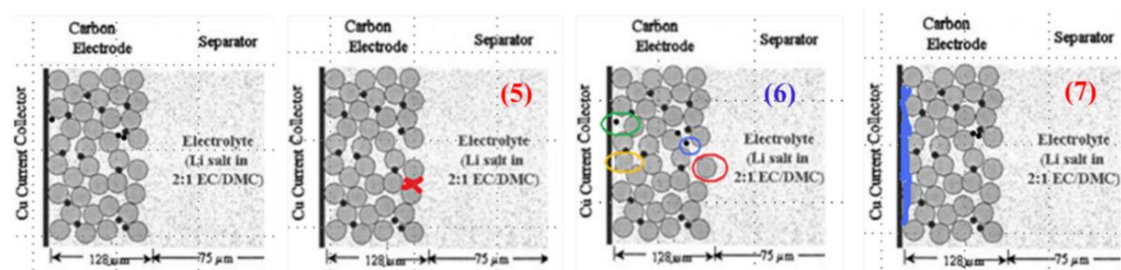


**Fig.2. 35** (a) Esquema de crecimiento de dendritas de Li metal hasta provocar (b) un cortocircuito electrónico entre electrodos Cortesía del Dr Quinn Horn, Exponent Inc. (c) Incremento del electrodeposición debido a las bajas temperaturas, altas C-rate de carga y alto EOCV [123] (d) Simulación de una celda Grafito|LFP mostrando la posibilidad de electrodeposición inducida por LAM previa de grafito y la señal de oxidación de la parte reversible del depósito de Li metal al realizar la descarga posterior adaptado de [106].

El ánodo de grafito tiene variaciones de volumen del orden del 10% entre su estado litado y deslitado. Este fenómeno actuando en conexión con una SEI en continuo crecimiento origina el mecanismo de degradación 5, esquematizado en la **Fig.2. 36**. La SEI sobre las partículas de grafito puede aprovechar el espacio entre ellas mojado por el electrolito para ir ensanchando continuamente hasta cerrar el paso a más electrolito y obturar los poros. Esta reducción de la porosidad implica que la red percolativa que lleva la corriente por la fase electrolito disminuye los caminos iónicos y se traduce en aumento de impedancia RI (la parte LLI que acompaña todo crecimiento de SEI puede considerarse contabilizada por el mecanismo 1 y la parte LAM que acompaña la formación de nueva SEI en superficies desnudas puede integrarse en el mecanismo 3).

Los esfuerzos mecánicos sufridos por las partículas activas de grafito al cambiar su volumen en los ciclos de litación/deslitación pueden provocar la pérdida de contacto entre todos los tipos de partículas (entre dos micropartículas activas, *binder*-micropartícula, *binder*-colector y micropartícula-colector), mostrada como mecanismo 6 en la **Fig.2. 36**. La conexión entre todos los tipos de partículas garantiza la integridad de la red percolativa de caminos para que la corriente de electrones pueda encontrarse con la corriente de iones  $\text{Li}^+$  del electrolito sobre la superficie de las partículas donde ocurre la reacción de transferencia de carga. Si alguna partícula activa queda totalmente desconectada del resto de partículas, se convierte en material inactivo para intercalar litio por la imposibilidad de la llegada de electrones. Esto produce degradación de tipo LAM y tal vez LLI si en el instante de la pérdida de contacto la partícula contiene litio. Ambos modos conducen a pérdida de capacidad de la celda. Si la desconexión es parcial, la reducción de los caminos alternativos para los electrones puede verse reflejada como un aumento de impedancia RI.

La corrosión del colector de Cu puede producirse por reacción con el electrolito o con un ánodo a potencial muy positivo (deslitado) en descarga profunda, mecanismo 7 de la **Fig.2. 36**. La consecuencia es un aumento de impedancia RI debido a la pérdida de contacto eléctrico con el aglutinante y/o el material activo y la formación de una costra de óxidos del metal colector de baja conductividad electrónica. Se ha descrito también que la corrosión del colector de Cu puede provocar distribuciones no uniformes de potencial eléctrico (porque la superficie deja de ser homogénea) que inducen electrodepósito de litio metal en las regiones de potencial inferior a cero voltios.



**Fig.2. 36** Electrodo de grafito con SEI estable (no representada) y mecanismos de reducción de la porosidad de la fase electrolito (5), pérdida de contactos entre partículas (6) y corrosión del colector de cobre (7).

En resumen, existe un conjunto de mecanismos de degradación de los electrodos de grafito donde intervienen el crecimiento estable, inestable o la reformación de la SEI, el electrodepósito de litio metal, la disminución de porosidad, la pérdida de contactos y la corrosión del colector. Los mecanismos provocan en diverso grado los tipos o modos de degradación LLI, LAM y RI y son, en última instancia, responsables de la disminución de la capacidad o energía y del deterioro de la potencia o incremento de la impedancia de las celdas LIB.



**Tabla 2. 3** Resumen de mecanismos y modos de envejecimiento que afectan al ánodo de una celda LIB, los factores que los incrementan y la degradación final de capacidad o potencia que provocan. LLI = pérdida de litio, LAM = pérdida de material activo, RI = incremento de impedancia o resistencia. Adaptado de [94].

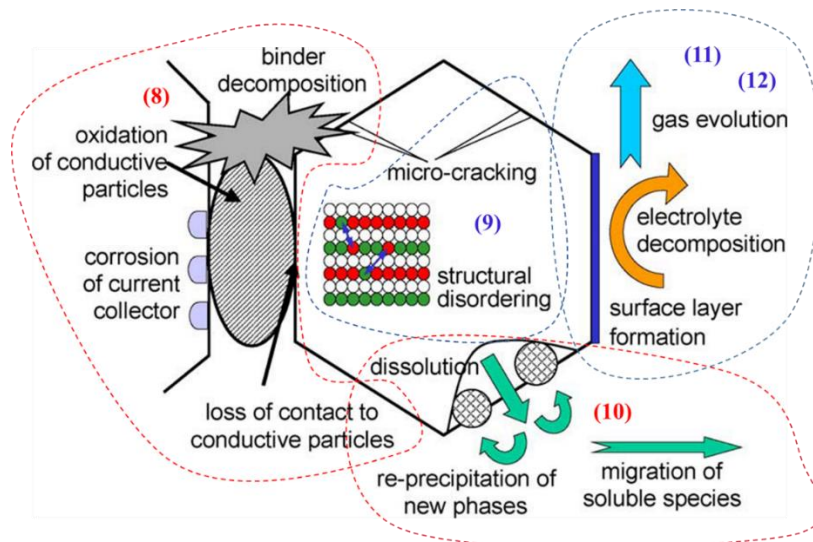
<b>Causa (mecanismo)</b>	<b>Efecto (modo)</b>	<b>Factores</b>	<b>Consecuencia Final</b>
(1) Descomposición de electrolito y lento crecimiento estable de la SEI	LLI y RI	Altas temperaturas y altos SOC's	Pérdida de capacidad y de potencia
(2) Crecimiento inestable de la SEI	LLI y RI	Muy altas temperaturas y SOC's	Pérdida de capacidad y de potencia
(3) Cointercalación del disolvente, desprendimiento de gases, exfoliación y fisuras en partículas	LAM y LLI	Sobrecarga	Pérdida de capacidad
(4) Electrodeposición de litio metálico	LLI, LAM y RI	Bajas temperaturas, carga a alta I, pobre balance másico y geométrico de electrodos	Pérdida de capacidad y de potencia, problemas de seguridad
(5) Cambios en la porosidad debidos a cambios en el volumen. formación de nueva SEI y crecimiento	RI	Ciclado a alta I y alto SOC	Pérdida de potencia
(6) Pérdida de contacto total (o parcial) en partículas de los materiales debido a cambios de volumen con el ciclado	LAM (o RI)	Ciclado a alta I y alta DOD	Pérdida de capacidad (o de potencia)
(7) Corrosión en colector	RI	Sobredescarga y bajos SOC's	Pérdida de potencia

Los principales mecanismos de envejecimiento por ciclado y/o almacenamiento en cátodos de batería de Li metal y Li ion se reumen en la **Fig.2. 37** y en la **Tabla 2. 4** [124], [133].

Prácticamente todos los mecanismos de degradación del cátodo se aceleran a alta temperatura y alto SOC, es decir en sobrecarga de la LIB, cuando la tensión de la celda y el potencial del EP se encuentran en valores máximos. Estas son condiciones para la aparición de reacciones laterales de oxidación que arrancan electrones de todos los materiales presentes en contacto con el material activo del EP.

Los materiales inactivos de los EP (*binder*, *filler* y colector de Al) pueden oxidarse provocando la pérdida de contactos, el incremento de impedancia y la pérdida de potencia (mecanismo 8).

Los materiales activos del EP son proclives al desorden estructural (por ejemplo, intercambio de posiciones Li-Ni en el cátodo  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ) o a cambios de volumen que acompañan los cambios de fase (de estructura cristalina) que se producen paralelamente a las intercalaciones de litio (en el caso del LMO ocurre especialmente a bajos SOC de celda) [102]. Este mecanismo 9 puede conducir a agrietamiento y LAM.



**Fig.2. 37** Mecanismos de degradación en cátodos de baterías LIB. Ver texto. Adaptado de [94].

A diferencia de los ánodos gráficos se han descrito procesos de disolución del metal del EP en LMO, LCO [102], [94] y LFP [125] (mecanismo 10). Los iones metálicos pueden migrar hacia el EN y desestabilizar la SEI del grafito (mecanismo 2) o reprecipitar en el EP como fases inactivas a la intercalación. Por tanto, este mecanismo contribuye a LAM y pérdida de capacidad.

Los mecanismos 11 y 12 están íntimamente relacionados. A alta temperatura y en sobrecarga de la celda completa, el material activo del EP está demasiado deslitiado y pueden aparecer reacciones adicionales de oxidación que generan liberación de gas oxígeno y formación de fases inactivas para la intercalación, por ejemplo, el óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en la descomposición  $\text{Li}_y\text{CoO}_2 \rightarrow (1-y)/3 [\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{O}_2(\text{g})] + y\text{LiCoO}_2$ ,  $y < 0.4$ .

También puede descomponerse oxidativamente el propio electrolito (disolvente y sal) apareciendo gases como CO,  $\text{CO}_2$  y  $\text{C}_x\text{H}_y$  y precipitados análogos a la SEI del ánodo.

En conjunto, estos mecanismos contribuyen a LAM, RI y LLI y producen degradación de capacidad y de potencia de la celda LIB.

En resumen, los mecanismos de degradación de los EP de las LIB (LCO, LMO, LFP, etc) son especialmente intensos cuando la celda está más energizada, esto es, se encuentra a alta temperatura y alto estado de carga. Las condiciones de alto potencial en

el entorno del electrodo disparan reacciones de oxidación de materiales inactivos (aglutinante, aditivo conductor y colector) y del electrolito y de materiales activos, que provocan modos de degradación LLI, LAM y RI y, finalmente, son parcialmente responsables de la disminución de la capacidad y de la potencia de las celdas LIB.

**Tabla 2. 4** Resumen de mecanismos y modos de envejecimiento que afectan al cátodo de una celda LIB, los factores que los incrementan y la degradación final de capacidad o potencia que provocan. LLI = pérdida de litio, LAM = pérdida de material activo, RI = incremento de impedancia o resistencia. Adaptado de [94].

<b>Causa (mecanismo)</b>	<b>Efecto (modo)</b>	<b>Factores</b>	<b>Consecuencia final</b>
(8) Oxidación del aglutinante ( <i>binder</i> ) y del aditivo conductor ( <i>filler</i> ) y Corrosión del colector Al	RI	Altas temperaturas y altos SOC's	Pérdida de potencia
(9) Desorden estructural y Microgrietas por cambios de fase (y de volumen)	LAM	Altas temperaturas y altos SOC's (bajo SOC en LMO)	Pérdida de capacidad
(10) Disolución del metal del EP (Mn, Co, Fe), migración al EN y/o reprecipitación	LAM	Altas temperaturas y altos SOC's (también bajo SOC en LMO)	Pérdida de capacidad
(11) Oxidación del electrodo (a O <sub>2</sub> (g) y películas superficiales inactivas)	LAM RI	Altas temperaturas y altos SOC's	Pérdida de capacidad y de potencia
(12) Oxidación del electrolito (a gases CO <sub>2</sub> , C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> y SEI en el EP)	LLI RI	Altas temperaturas y altos SOC's	Pérdida de capacidad y de potencia

#### **2.4.2 Modos de degradación de capacidad.**

Los modos de degradación son conjuntos de mecanismos que dejan señales identificables en la curva de descarga o carga termodinámica de la celda o en las curvas de descarga o carga cinética, por lo que son conceptos adecuados para investigar el origen de la degradación de capacidad o potencia. Referencias significativas sobre este enfoque del envejecimiento son los trabajos [126], [103], [117].

Christensen y Newman distinguieron los efectos diferentes que provocan en la curva termodinámica de celda completa la pérdida de litio ciclable y la de material activo. Dubarry amplió el análisis incorporando los efectos provocados en la curva cinética por los cambios de resistencia.

También utilizó las técnicas de capacidad incremental (*Incremental Capacity, IC*) y de voltaje diferencial (*Differential Voltage, DV*), que permiten un diagnóstico más preciso de los modos de degradación, y construyó una herramienta de software de distribución libre (*'Alawa*) para facilitar los análisis.

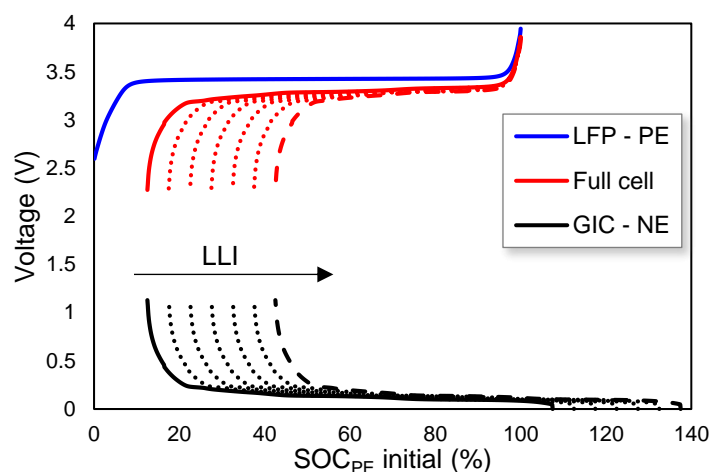
Por último, Birkl probó experimentalmente, mediante celdas botón especialmente diseñadas, la existencia de los modos de degradación, que hasta entonces eran el resultado de argumentos mecanísticos teóricos y procedimientos de ajuste indirectos a los datos experimentales.

### Pérdida de litio ciclable (*Loss of Lithium Inventory, LLI*)

La pérdida de litio ciclable (*Loss of Lithium Inventory*) consiste en la eliminación de iones  $\text{Li}^+$  móviles mediante reacciones laterales que los transforman en componentes de los compuestos insolubles. Las capacidades (Ah) de los electrodos,  $Q_{\text{EN}}$  y  $Q_{\text{EP}}$ , no se modifican, pero la capacidad de la celda completa,  $Q_{\text{Cell}}$ , se reduce.

Según las **Tabla 2. 3.** y **Tabla 2. 4** las principales contribuciones a este modo son las reacciones laterales de reducción en el electrolito conducentes a cambios en la SEI del ánodo (mecanismos 1 a 3) y las reacciones laterales de oxidación en el electrolito catódico (mecanismo 12). El electrodeposición de litio (mecanismo 4) contribuye a todos los modos.

El efecto de LLI en las curvas termodinámicas C/25 se representa por un desplazamiento relativo de las curvas de ambos electrodos, que se alejan entre sí como se observa en la **Fig.2. 38.**



**Fig.2. 38** Modelo del modo de degradación LLI en una celda Grafito|LFP. Si sólo está presente este modo la curva de tensión C/25 de la celda completa (rojo) evoluciona con la pérdida de litio ciclable como consecuencia de que las curvas C/25 de los electrodos se desplazan a mayor OFS mientras mantienen su capacidad (anchura) [106].

En términos de los parámetros del balance de electrodos, la razón de carga o proporción de masas activas, LR, se mantiene constante, pero el OFS se incrementa.

En conclusión, la LLI es uno de los principales modos de degradación que afectan a las baterías de ion litio, provocando pérdida de capacidad. Aunque, LLI no causa degradación directa en la estructura de los electrodos, los efectos del LLI pueden desencadenar otros mecanismos de envejecimiento, ya que los modos de envejecimiento a menudo interactúan y generan diferentes efectos de envejecimiento.

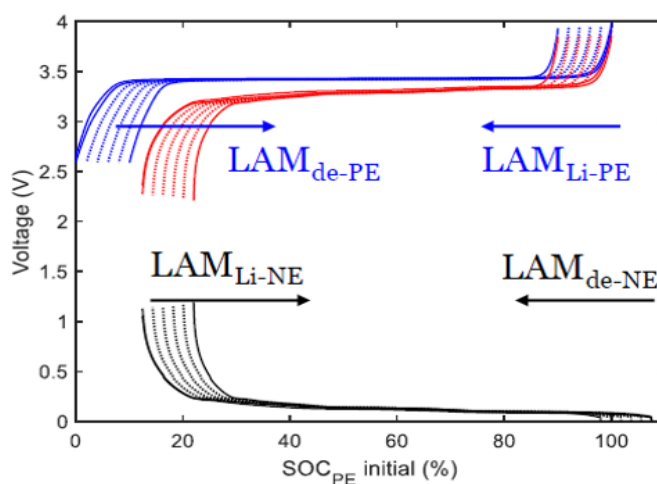
El segundo modo de envejecimiento que se produce en las baterías de ion litio es la pérdida de material activo (LAM) que tratamos en el siguiente apartado.

### **Pérdida de material activo (*Loss of Active Material, LAM*)**

La pérdida de material activo (*Loss of Active Material*) es el modo de degradación que incluye los efectos de todos aquellos mecanismos que destruyen la actividad de intercalación de litio en los materiales activos.

Según las **Tabla 2. 3.** y **Tabla 2. 4** las principales contribuciones a este modo son los mecanismos anódicos 3 (exfoliación), 4 (electrodeposición) y 6 (aislamiento de partículas) y los mecanismos catódicos 9 (microgrietas), 10 (disolución del EP) y 11 (oxidación del EP).

En el modo LAM las capacidades de alguno o ambos electrodos,  $Q_{EN}$  y/o  $Q_{EP}$ , se ven reducidas, lo que produce la disminución de la capacidad de la celda,  $Q_{Cell}$ , en algún momento de su vida. Por lo tanto, el efecto de LAM en las curvas C/25 se representa por un encogimiento de la curva del electrodo o electrodos afectados, **Fig.2. 39.**



**Fig.2. 39** Modelo del modo de degradación LAM en una celda Grafito|LFP. La pérdida de materiales activos se representa por un acortamiento de las curvas C/25 de los electrodos (azul, EP; negro EN) que puede empezar por uno u otro extremo y que conduce a la disminución de la capacidad C/25 de celda completa (rojo). Adaptado de [106]. Aunque el LAM puede afectar a ambos electrodos, los efectos del envejecimiento son más prominentes en los NE basados en grafito que en los PEs [127], [103].

En principio se han descrito cuatro tipos de LAM [103] según el electrodo afectado (EN o EP) y según el punto fijado para el encogimiento de la curva (estado litiado o

deslitiado). Sin embargo, Birkl ha demostrado [117] que un modo LAM litiado, por ejemplo  $LAM_{Li-NE}$ , equivale a una combinación  $LLI + LAM_{de-NE}$ . Desde el punto de vista del balance de electrodos, el modo LAM modifica la razón de carga LR de los electrodos.

En resumen, mientras hay mecanismos de degradación (centrados en el electrolito) que contribuyen a la pérdida de litio ciclable sin alterar la cantidad activa de electrodos, otro grupo de mecanismos degradan la capacidad misma de los electrodos y se engloban en el modo LAM. En el símil de la batería como dos depósitos que transfieren fluido entre ellos, LLI equivale a pérdidas del fluido y LAM a pérdidas de la capacidad de los propios depósitos.

### 2.4.3 Modo de degradación de impedancia: resistencia.

La impedancia en general o la resistencia interna de una celda LIB, en el caso particular de una descarga o carga continua de la misma, se relaciona con los fenómenos cinéticos que ocurren al paso de la corriente en todas las partes de la celda. En la sección de fundamentos se describió la existencia de tres componentes de la resistencia: óhmica, transferencia de carga y difusión. La componente óhmica es constante con la corriente, pero las otras dos son afectadas por ella y en conjunto se conocen como resistencia faradaica porque se asocian a la reacción sobre las partículas de electrodo y al efecto acoplado del transporte por difusión iónica a/desde la superficie de las partículas. Ver **Fig.2. 8**.

Con el tiempo y el uso estas componentes de resistencia se degradan por los mecanismos indicados en las **Tabla 2. 3** y **Tabla 2. 4**. El modo de degradación que resulta de la acción conjunta de estos mecanismos se conoce como incremento de impedancia o resistencia (*Resistance Increase*, RI). Además, según el tipo de resistencia afectada por la degradación, es posible distinguir dos subtipos de RI [103] el incremento de resistencia óhmica (*Ohmic Resistance Increase*, ORI) y el incremento de resistencia faradaica (*Faradic Resistance Increase*, FRI).

Al aumento de resistencia óhmica, ORI, contribuyen:

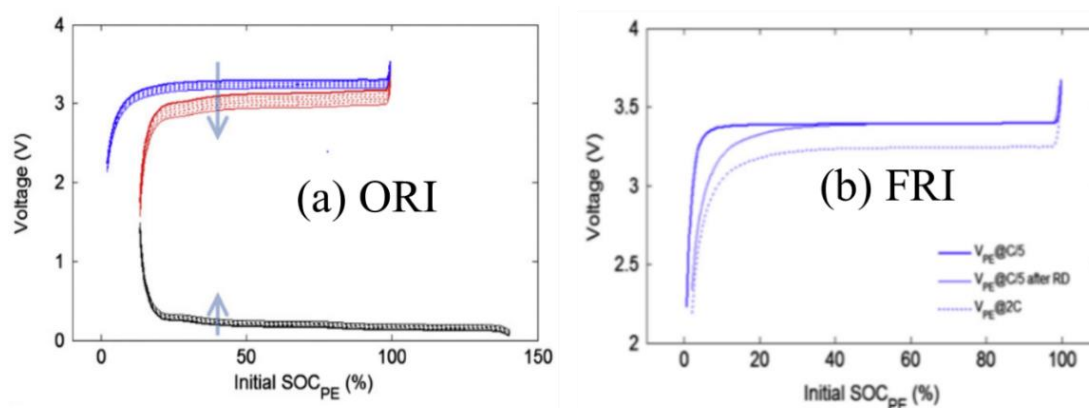
(a) las degradaciones relacionadas con las trayectorias de los electrones por los materiales sólidos: mecanismos anódicos 6 (pérdida de contactos electrónicos entre partículas) y 7 (corrosión del colector de Cu) y mecanismo catódico 8 (pérdidas de contactos entre binder, filler, colector de Al y partículas activas del EP), y

(b) las degradaciones relacionadas con los caminos de migración iónica: mecanismo 5 de cierre de la porosidad al electrolito, especialmente en el separador.

El resto de los mecanismos afectan al incremento de la resistencia faradaica, FRI. Todos ellos se relacionan con el crecimiento de capas superficiales sobre los electrodos: la SEI en los EN de grafito (mecanismos 1 y 2) y capas similares en los EP (mecanismos 11 y 12). Este efecto de crecimiento de capas sobre la superficie del material activo altera su naturaleza y las propiedades (como corrientes de intercambio y coeficientes de

transferencia [128]) que definen la reacción de transferencia de carga. Además, las capas superficiales anchas dificultan los procesos adyacentes de transporte por difusión acoplados a la transferencia y reducen el área activa accesible al electrolito. En consecuencia, la densidad de corriente tiende a concentrarse en menos lugares (para la misma corriente total) y el sobrepotencial y la resistencia faradaica se incrementan.

Estos dos modos de degradación cinética dejan señales en las curvas de voltaje como las simuladas en la **Fig. 2. 40** [103]. La degradación óhmica ORI en una descarga simulada C/2 de una celda Grafito|LFP se muestra a la izquierda. Al EP (azul) se le impuso una ORI del 100% (respecto a su resistencia óhmica original antes de la degradación) y al EN (negro) una ORI del 66%. La curva de descarga C/2 de la celda completa (rojo) experimenta una caída vertical sin otros cambios de forma. La degradación faradaica FRI en una descarga C/5 simulada de un electrodo LFP (celda Li|LFP) se muestra a la derecha. La curva de descarga C/5 después de la degradación faradaica no decae al comienzo de la descarga, pero sí hacia su final, acortando la meseta de voltaje, lo que es un indicio de que la reacción y la difusión en la superficie de las partículas activas del electrodo ocurren con mayor dificultad. Esta dificultad faradaica a C/5 se refleja como una caída final de voltaje similar en forma a la existente a la mayor corriente C/2.



**Fig. 2. 40** Modelo simulado de (a) incremento de resistencia óhmica en una celda Grafito|LFP descargando a C/2 y (b) incremento de degradación faradaica en un electrodo de LFP descargando a C/5. Ver texto. Adaptado de [103].

El modo LAM causa pérdida de capacidad, pero puede contribuir también a explicar la posible degradación simultánea de potencia en las baterías de ion litio, debido a que una celda con menos material activo equivale a una celda más pequeña, la cual dimensionalmente hablando, debe tener más resistencia [127].

La separación de las componentes óhmica y faradaica en la resistencia total de una descarga o carga continua o de pulsos experimental [51] y la identificación de sus incrementos por degradación es una tarea más difícil que la identificación de señales LLI o LAM. Sin embargo, como se verá en posteriores capítulos, la técnica EIS, empleada en esta tesis, es la herramienta adecuada para desvelar los componentes de resistencias y su evolución con el envejecimiento de la celda.

Para resumir, el modo de degradación incremento de resistencia, RI, incluye el modo de incremento de resistencia óhmica, ORI, causado por mecanismos que deterioran las trayectorias de conducción de electrones y migración de iones, y el modo de incremento de resistencia faradaica, FRI, provocado por mecanismos que degradan la superficie de las partículas activas y sus zonas adyacentes de difusión. La técnica EIS puede desacoplar los componentes de la resistencia y rastrear su evolución durante la vida de la batería. El incremento de resistencia o impedancia va ligado a la degradación de la potencia de la celda.

#### **2.4.4 Envejecimiento por ciclado y almacenamiento.**

Las baterías que operan en sucesivas cargas y descargas para alimentar los dispositivos sufren envejecimiento por ciclado (*cycle aging*), pero si se encuentran en períodos de reposo experimentan envejecimiento por almacenamiento (*calendar aging*). El propósito de este epígrafe es presentar las relaciones entre los escenarios de envejecimiento por ciclado o almacenamiento y los mecanismos, modos y factores dominantes en cada uno de ellos.

En un uso cíclico de una batería los materiales se encuentran fuera del equilibrio al pasar la corriente en carga o descarga. La temperatura ambiente y la alcanzada en el interior, el valor de la corriente, sus cambios definidos por el protocolo de carga y el perfil de uso en descarga, los voltajes de corte o SOCs máximo y mínimo y el intervalo de estados de carga ( $\Delta$ SOC) o de profundidades de descarga ( $\Delta$ DOD) más frecuentemente utilizados para el ciclado, son factores que intervienen en el envejecimiento por ciclado.

Todos los modos de degradación (LLI, LAM, RI) y los mecanismos asociados (incluido el electrodepósito) pueden intervenir durante el ciclado. Por ejemplo, el ciclado {carga: 4C-C-CV |descarga: DST} de la **Fig. 2. 33** en celdas Grafito|LFP de 2.3 Ah a 23°C de temperatura ambiental, ha demostrado ser muy degradante (EOL de unos 1300 ciclos) y tener participación de todos los modos LLI, LAM, RI y electrodepósito [119]. Además, la LAM de grafito en este ciclado es especialmente intensa y fue la causa de la aparición de una segunda etapa de degradación (a partir del ciclo ~700) que indujo el electrodepósito. Sin embargo, la misma celda ciclada a la misma temperatura ambiente mediante un protocolo con la misma carga rápida, pero descarga continua {carga: 4C-C-CV |descarga: 4C} produce una degradación más suave (EOL de unos 5800 ciclos) causada sólo por LLI y LAM, pero sin presencia de RI ni evidencias de electrodepósito [80]. Ambos protocolos difieren sólo en el perfil de descarga, de modo que la descarga DST es claramente la causante de la degradación adicional.

La temperatura se reconoce como el principal factor externo que afecta al envejecimiento de las LIBs [94]. En general, si se alcanzan temperaturas internas muy altas (por encima de unos 50°C) durante el ciclado, el crecimiento de la SEI es inestable, puede llegar a descomponerse e incluso a producirse la secuencia de eventos de abuso que conduce al embalamiento y explosión de la celda [118]. Temperaturas



moderadamente altas (hasta unos 35°C) en principio mejoran las cinéticas de las reacciones principales de intercalación y reducen las pérdidas de sobrepotencial, pero también incrementan las cinéticas de las reacciones laterales de crecimiento de SEI y la ganancia en energía se penaliza con mayor degradación y menor duración de la celda en el largo plazo [94]. Las muy bajas temperaturas (frecuentemente menor a 0°C) reducen la velocidad de la difusión de litio dentro del grafito e incrementan el riesgo de electrodepósito sobre su superficie [121]. En general, las celdas degradan menos si ciclan en torno a 25°C evitando excursiones de la temperatura interna hacia valores muy altos o muy bajos. Esta es la razón del rango de temperaturas de operación recomendado por el fabricante.

La temperatura externa del ambiente y la interna promedio de la batería correlacionan a través de un balance térmico. La temperatura interna refleja la energía térmica acumulada y se determina por el balance entre el calor generado internamente (por el efecto Joule irreversible y el calor de las reacciones reversibles de carga y descarga sobre los electrodos) y el transferido con el ambiente en virtud de la diferencia térmica dentro/fuera [129] Más altas temperaturas externas correlacionan con más altas temperaturas internas [130].

El valor de la corriente tiene un efecto directo sobre la degradación. Altos valores de corriente en carga a temperaturas ambiente subcero grados pueden provocar electrodepósito, **Fig.2. 35c**. Altos valores de la corriente durante muchos ciclos de carga y descarga a temperaturas óptimas ensanchan más la SEI, pueden ocluir la porosidad del electrodo y someter a los materiales a esfuerzos mecánicos por cambio de volumen, conduciendo a LLI, LAM y RI, **Tabla 2. 3**.

La corriente afecta a la temperatura interna. A altas corrientes la generación de calor Joule irreversible ( $dq/dt = I^2 \cdot R_{\text{Cell}}$ ) tiende a elevar la temperatura interna si el calor no se transfiere adecuadamente con el exterior. De modo que los efectos de degradación asociados a las altas temperaturas pueden estar inducidos por las altas corrientes.

El envejecimiento también es función del intervalo  $\Delta\text{DOD}$  o  $\Delta\text{SOC}$  del ciclado y de su posición. Aplicaciones como HEV trabajan en rangos de SOC estrechos y centrados que nunca cargan o descargan completamente la batería. Por ejemplo, la batería de un autobús de ciudad de tipo HEV puede ciclar en el intervalo del 50% al 30% de SOC. Las evidencias muestran que ventanas pequeñas de ciclado  $\Delta\text{SOC}$  centradas en zonas intermedias del SOC producen menos degradación [131]. La razón se debe a que las degradaciones son más intensas en sobredescarga (tensión y SOC mínimos, DOD máxima) y especialmente sobrecarga (tensión y SOC máximos, DOD mínima). La **Fig.2. 41** indica la relación entre los principales mecanismos de degradación de una celda Grafito|LMO y el lugar de las curvas electrónicas donde es más pernicioso su efecto.

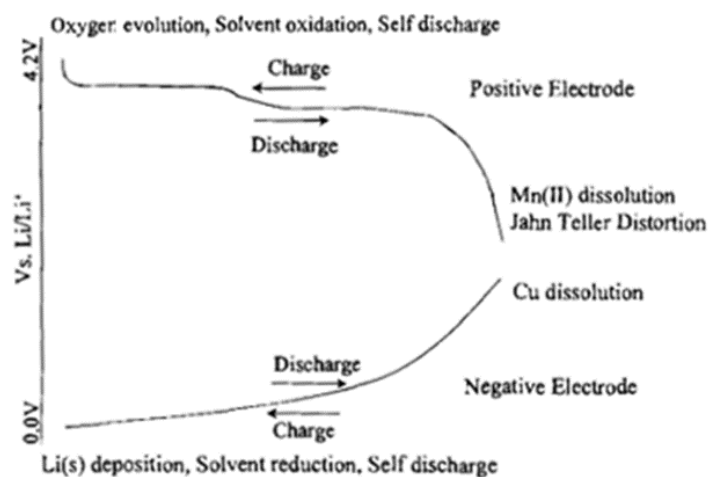
El segundo escenario en el que pueden actuar los mecanismos de degradación es el envejecimiento por almacenamiento. Las baterías de EV en sus períodos de

aparcamiento sin recarga, las de los sistemas de alimentación ininterrumpida o, en general, cualquier batería que permanezca en reposo, en circuito abierto, sin flujo de corriente de carga o descarga, se encuentra en almacenamiento. En tal situación las reacciones de intercalación de los electrodos están en equilibrio, pero el estado general de la batería es de pseudo equilibrio termodinámico. Ello es debido a que las reacciones laterales en los electrodos pueden seguir actuando lentamente. Los factores que incrementan la degradación son el tiempo, la alta temperatura y, en menor extensión, el alto SOC de almacenamiento [132].

Como no existe corriente, la temperatura interna debe ser esencialmente igual a la del ambiente, descontando el pequeño efecto térmico asociado a las lentas reacciones laterales. Las investigaciones sobre envejecimiento por almacenamiento concluyen que el modo de degradación siempre presente es LLI (que conduce a pérdida de capacidad), hay insignificante o moderado RI y no hay evidencias de LAM salvo a temperaturas, tiempos y SOC's altos [133] Todo ello es compatible con el lento crecimiento de la SEI como mecanismo dominante.

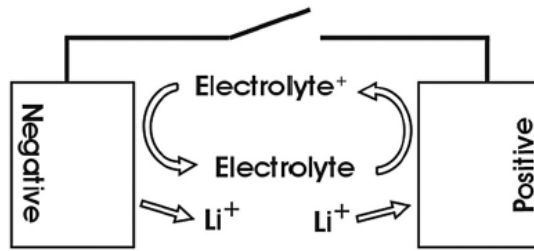
Parte de las pérdidas de capacidad por almacenamiento son recuperables en una recarga posterior. A la fracción reversible de capacidad pérdida se la conoce como autodescarga [102] y un posible mecanismo para explicarla se muestra en la **Fig.2. 42**.

Una molécula E de electrolito (sal o disolvente) puede (especialmente a alto potencial) oxidarse en el EP ( $E - 1e^-(EP) \rightarrow E^+$ ), un ion  $Li^+$  puede entonces intercalarse para balancear el electrón ( $Li^+ + 1e^-(EP) \rightarrow Li(EP)$ ).



**Fig.2. 41** Curvas de los electrodos Grafito|LMO y la ubicación sobre ellas de varios mecanismos de degradación. Zona de sobrecarga a la izquierda. Adaptado de [102].

Si la velocidad de las reacciones en el EN y EP es la misma el proceso neto es simplemente una pequeña caída del SOC sin que intervenga ninguna corriente externa. Como los procesos indicados son reversibles, la caída de SOC se puede recuperar en una recarga posterior.



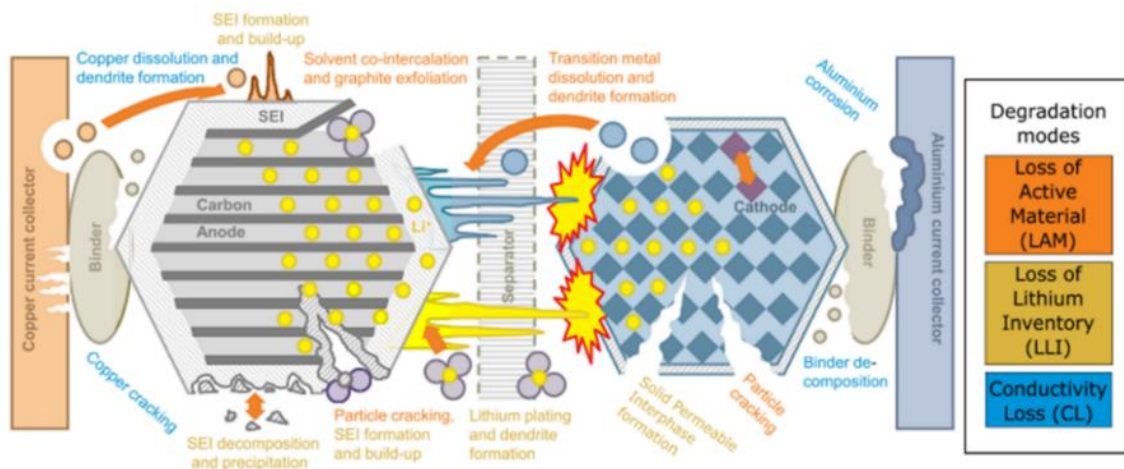
**Fig.2. 42** Un posible mecanismo que explica el fenómeno de autodescarga o pérdida recuperable de capacidad durante el almacenamiento en LIBs. Ver [134].

Para resumir, el *cycle aging* produce pérdida de capacidad (LLI y LAM) y de potencia (RI). Se incrementa con altas corrientes y con temperaturas y rangos de SOC extremos. El *calendar aging* conduce a pérdidas de capacidad (LLI) cuando el tiempo, la temperatura y el SOC son altos, una parte de la cuales es recuperable (autodescarga).

### 2.4.5 Resumen de mecanismos de envejecimiento.

En resumen, el envejecimiento de las baterías es el resultado de muchos e interrelacionados mecanismos microscópicos cuyo efecto individual no es, en general, medible, **Fig.2. 43**. Sin embargo, sus efectos conjuntos dan lugar a fenómenos cuantificables a partir de medidas directas de corriente y voltaje: la pérdida de inventario de litio (LLI), la pérdida de material activo (LAM) y el incremento en la resistencia interna (RI).

Estos modos de degradación provocan la pérdida de capacidad y energía de la celda y el aumento de la impedancia. Los cambios en la SEI del ánodo es el mecanismo que más interviene y el electrodepósito de litio el más perjudicial para el rendimiento, la fiabilidad y la seguridad de las baterías de ion litio. Del mismo modo, los factores externos como las temperaturas altas o bajo cero son perjudiciales y pueden conducir a problemas de seguridad. El ciclado a altos índices de corriente y los ciclos de carga/descarga completa también aumentan la degradación de la celda.



**Fig.2. 43** Esquema de una celda LIBs que muestra los mecanismos y los modos de degradación [117].

## 2.5 Resumen.

El propósito de este capítulo es mostrar el estado del arte de las baterías de ion litio actuales desde una perspectiva mixta, que combina ciencia básica y aspectos prácticos de ingeniería. Se compone de varias secciones dedicadas a la introducción, los fundamentos, los materiales componentes y la degradación que experimentan.

En la sección de introducción se pretende destacar la importancia tecnológica de las baterías LIB en sectores como el vehículo eléctrico. Este tipo de baterías electroquímicas es superior a cualquier otra en términos de energía (autonomía) y potencia (aceleración). Se incide también en algunos aspectos, como la durabilidad, el coste o la seguridad, que se deben mejorar en la batería para conseguir una implantación masiva de las mismas para sustituir la tracción tradicional que usa combustibles fósiles. Un primer paso para dirigirse a la optimización de las LIB es reconocer el carácter complejo de estos dispositivos (que son mezclas multimateriales) y de los fenómenos que en ellos ocurren (que son multifísicos y de multiescala).

Por ello, es obligada la presencia de una sección de fundamentos donde se detalla qué tipos de materiales componen una LIB, cómo se distribuyen y por qué pueden almacenar energía en forma química y liberarla en forma eléctrica. Muchos textos, e incluso artículos científicos específicos sobre LIB, describen la composición de la batería (electrodos, electrolito, separador y colectores) con figuras esquemáticas demasiado simples. Aquí se ha optado por introducir figuras (de elaboración propia) más respetuosas con las tres escalas de tamaño que intervienen en las LIB reales. La escala química o de estructura cristalina de los materiales activos permite apreciar el lugar de almacenamiento o intercalación de la carga eléctrica (de litio) dentro de la red cristalina. La escala de partícula material del electrodo (grano) es fundamental para entender el lugar (la superficie de la partícula) donde ocurre la reacción de transferencia de carga (oxidación o reducción) y donde deben confluír fenómenos de difusión en la partícula sólida o el electrolito. Es en la escala de partículas donde se entiende la necesidad de mantener los contactos entre partículas activas para conseguir que la corriente fluya por el interior del electrodo, ya sea portada por electrones o iones de litio, a través de una compleja red de caminos. Por tanto, un electrodo, sea el EN (ánodo en descarga) o el EP (cátodo en descarga) es un *composite* de granos de material mantenidos juntos mediante la ayuda de aglutinantes y cuya conductividad electrónica se puede mejorar con aditivos. El *composite* debe ser poroso para permitir el contacto con los electrolitos líquidos (no acuosos en LIB) mediante un alto valor del área de transferencia de carga. Por último, en la escala de celda se entiende cómo el fabricante distribuye los materiales para conseguir más capacidad, energía o potencia en menos volumen. Además de los componentes y cómo circulará la corriente por ellos, en la sección de fundamentos se discuten también los principios de funcionamiento en términos del voltaje que la batería proporciona. Si la batería está en reposo la tensión entre bornes corresponde a la fem o valor de equilibrio termodinámico del voltaje. El criterio práctico para medirla en LIB comerciales es esperar reposos de 2h tras dejar la celda en circuito abierto (OCV) o efectuar descargas muy lentas de 25 horas, que corresponden a corrientes muy pequeñas.

Si la batería está descargando una corriente apreciable para alimentar una aplicación externa, ya no puede comunicar toda su fem (y energía) puesto que la corriente fluye también por dentro de la LIB y se generan pérdidas internas de voltaje (sobrepotencial, sobretensión o polarización). Una ventaja de haber presentado previamente la escala de partícula es que, ahora, los diversos tipos de sobrepotenciales se identifican muy fácilmente: óhmico, de transferencia de carga (o de reacción) y de difusión. Además, es inmediato traducir el concepto electroquímico de sobrepotencial (pérdidas internas de voltios) al concepto ingenieril de resistencia (resistencia = sobrepotencial/corriente), de modo que la resistencia interna de una celda debe tener esos mismos tres componentes. La sección de fundamentos concluye con un conjunto de características medibles en la operación de una LIB, tales como capacidad nominal, estado de carga (SOC) o corriente expresada como C-rate. A lo largo de toda esta tesis se emplea continuamente este lenguaje.

La siguiente sección se centra en los materiales más frecuentes que intervienen en las celdas LIB comerciales y en los fenómenos que aparecen cuando se monta en fábrica la combinación de materiales. Por el lado anódico (electrodos de polaridad negativa, EN, o materiales de bajo potencial de electrodo), se describen brevemente las ventajas e inconvenientes de LTO ( $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $x = 0$  a  $3$ ) y de las aleaciones metálicas (por ejemplo  $\text{Li}_x\text{Si}$ ,  $x = 0$  a  $4.4$ ), pero el énfasis recae en el material de grafito, aún el más frecuentemente usado en LIB. El grafito intercala litio ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ,  $x = 0$  a  $1$ ) mediante cambios de fase muy conocidos que originan mesetas de voltaje características. La tensión de una celda completa cuyo ánodo sea de grafito (es decir,  $\text{Li}_x\text{C}_6|\text{EP}$ ) hereda las señales de las mesetas del ánodo y esta evidencia es fundamental para propósitos como estimar el SOC de celda o rastrear los fenómenos de envejecimiento. Por el lado catódico (electrodos de polaridad positiva, EP, o materiales de alto potencial de electrodo), se mencionan y comparan los cinco materiales más comercializados en la actualidad: LCO ( $\text{LiCoO}_2$ ), LMO ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), NCA ( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ), NMC ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ) y LFP ( $\text{LiFePO}_4$ ). Por el lado del electrolito de las LIB, necesariamente no acuoso, se resaltan algunas de sus características, tales como la conveniencia de emplear mezclas y aditivos para mejorar las prestaciones de uso y durabilidad de las celdas. La más importante función del electrolito dentro de cualquier celda electroquímica es llevar la corriente entre los electrodos mediante la migración de iones. Sin embargo, en las LIB existe otra función igual de relevante. El electrolito reacciona, especialmente con el EN de grafito durante su primera intercalación en fábrica, para formar una capa pasivante de productos insolubles. Si esta capa SEI (o interfase entre el electrodo sólido y el electrolito) es óptima, la vida cíclica o de almacenamiento de las celdas LIB es más larga. Precisamente es la formación de SEI en fábrica, más la necesidad de proteger la celda contra el electrodeposición de litio, la causa de que las cantidades (en moles o Ah) de EN y EP que deben combinarse al fabricar la celda LIB no responden a una simple proporción química estequiométrica. Este problema, conocido como balance de electrodos, se discute ampliamente mediante un modelo de curvas de voltaje C/25 y también usando un modelo más intuitivo de depósitos.

La última sección de este capítulo presenta el estado del arte de las investigaciones sobre el envejecimiento de celdas LIB. Se ha realizado un esfuerzo por organizar el tópico conforme a los artículos de revisión más influyentes. La pérdida de capacidad y de potencia de una batería ocurre más intensamente bajo su uso cíclico (cargas y descargas), pero también durante sus períodos de almacenamiento. También las pérdidas son mayores a temperaturas y SOC extremos y corrientes más altas. Estas pérdidas pueden medirse mediante test estándar de laboratorio, pero es más difícil averiguar su origen. Todas proceden de complejos e interrelacionados mecanismos microscópicos de tipo químico (como reacciones laterales) o mecánico (cambios de volumen y microfracturas) que degradan los materiales (electrodos, electrolitos y aditivos) de la celda. Tales mecanismos pueden organizarse por grupos, produciendo los modos de degradación conocidos como pérdida de litio ciclable (LLI), pérdida de material activo (LAM) e incremento de resistencia (RI).

Se ha dedicado en este capítulo un énfasis especial a los tipos de sobrepotencial o de resistencia interna de las celdas LIB. La escala de partículas permite visualizar los lugares donde ocurren los fenómenos resistivos y, por tanto, los lugares que se verán afectados por el incremento de resistencia cuando la celda envejece. La técnica de espectroscopia de impedancia, EIS, a la que esta tesis se dedica, es capaz de detectar las componentes de impedancia (por tanto, de resistencia) de una celda LIB y de rastrear su incremento durante el envejecimiento de la celda. En consecuencia, el siguiente capítulo de esta tesis se dedica a exponer los fundamentos de EIS.

### 3. Espectroscopía de impedancia electroquímica.

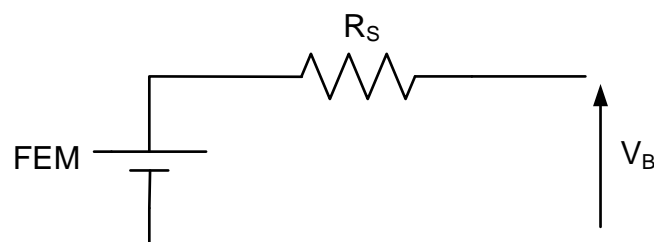
#### 3.1 Introducción.

Uno de los grandes retos existentes en el campo de la caracterización y modelado de las baterías es el envejecimiento. En la medida en que se conozcan qué causas provocan el envejecimiento y qué efecto tiene cada causa en las características y el comportamiento de la batería, se estará en disposición de hacer un uso de la batería tal que optimice sus prestaciones prolongando al máximo su vida útil.

Dos son los parámetros que se suelen emplear para caracterizar el envejecimiento y determinar el estado de salud de la batería, SOH. Uno es la capacidad, que disminuye a medida que la batería envejece. Suele considerarse, al menos en aplicaciones de tracción, que la batería alcanza el final de su vida útil cuando su capacidad baja hasta el 80% de su capacidad inicial. El empleo de la capacidad como parámetro de medida del envejecimiento da lugar al estado de salud energético,  $SOH_E$ . El otro parámetro que caracteriza el envejecimiento de una batería es su impedancia interna, que aumenta a medida que la batería envejece, siendo criterio habitual considerar que la batería alcanza el final de su vida útil cuando su impedancia interna aumenta en una determinada proporción. El empleo de la impedancia como parámetro de medida del envejecimiento da lugar al estado de salud de potencia,  $SOH_P$ . Para cuantificar el envejecimiento de una batería se puede emplear uno solo de estos criterios o ambos.

Es habitual, y no sólo en el campo de la ingeniería, recurrir a la representación de la impedancia de la batería mediante un circuito eléctrico equivalente. Los elementos habituales que se pueden encontrar en estos circuitos equivalentes son fuentes de tensión que representan la fuerza electromotriz de la batería ( $Fem$ ) y un conjunto de resistencias, condensadores y bobinas que representan la impedancia de la batería.

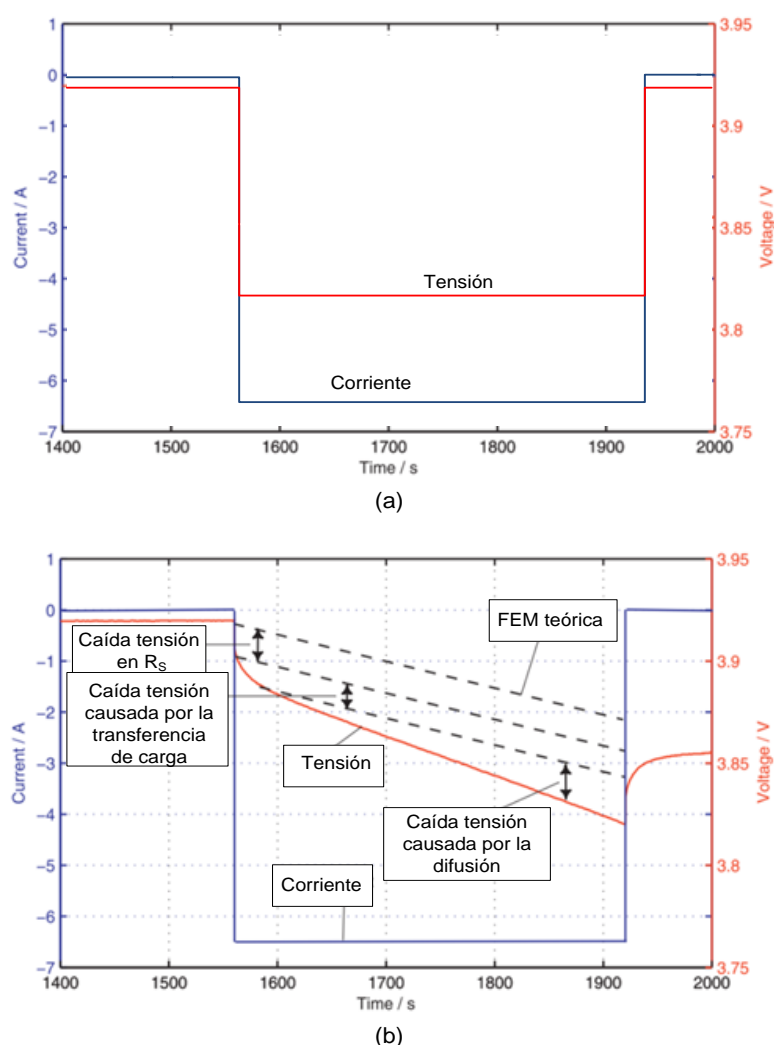
La **Fig. 3. 1** muestra un modelo de circuito eléctrico equivalente de batería [53] que consta de una fuente de tensión correspondiente a su  $Fem$  y una resistencia correspondiente a su impedancia interna.



**Fig. 3. 1** Circuito equivalente suponiendo la impedancia interna de la batería puramente resistiva. La batería vendría representada por una fuente de tensión que representaría su fuerza electromotriz ( $Fem$ ) y por su resistencia interna.

Desgraciadamente este modelo no es válido en la mayoría de las ocasiones, pues la impedancia interna de una batería no es puramente resistiva. Si así fuera, al someter a la batería a un escalón de corriente, la forma de onda de su tensión tendría que ser como la

mostrada en la **Fig. 3. 2a** En realidad, la respuesta de la tensión de la batería ante un escalón de corriente es como se indica en la **Fig. 3. 2b**, lo que indica que la impedancia de la batería no es puramente resistiva.



**Fig. 3. 2** a) Respuesta de una batería ante un escalón de corriente si su impedancia interna fuera puramente resistiva. b) Respuesta real de una batería ante un escalón de corriente.

De hecho, las hojas de características de las baterías, a efectos de comparación entre distintos modelos de batería, en muchas ocasiones no indican el valor de la componente resistiva de su impedancia interna sino el valor total de dicha impedancia medida a una frecuencia de 1 kHz y a una temperatura que puede oscilar entre los 22°C y los 25°C dependiendo del fabricante, tal y como se muestra en la **Tabla 3. 1** y en la **Tabla 3. 2**.

Aunque los modelos de circuito eléctrico equivalente, que se encuentran entre los más utilizados para reproducir el comportamiento de las baterías [135], [136], [137], son aparentemente sencillos, en la práctica no lo son tanto, pues los valores de la impedancia interna de una batería no son constantes, dependen del valor de la corriente, estado de carga, temperatura y grado de envejecimiento de la batería [85].



**Tabla 3. 1** Características de la batería ANR26650m1-B de A123.

ANR26650m1-B datos técnicos	
Dimensiones de la celda	26 x 65 mm
Peso de la celda	76g
Capacidad de la celda (nominal/minimo) (0.5C Rate)	2.5/2.4 Ah
Voltaje (nominal)	3.3V
Impedancia interna (1kHz AC típica)	6mΩ
Potencia*	2600 W/kg
Método de carga estándar recomendada	2.5A a 3.6V CCCV, 60 min
Método de descarga estándar recomendada 80% SOC	10A a 3.6V CC, 12 min
Máximo Descarga Continua	50 A
Máximo Pulso Descarga (10 segundos)	120 A
Ciclos de vida a 20A Descarga, 100% DOD	>1,000 ciclos
Temperatura de operación	-30°C a 55°C
Temperatura de almacenamiento	-40°C a 60°C

\* ~200W medidos por el método HPPC modificado a 23°C, 50% SOC, 10 segundos descarga

Estos modelos eléctricos pueden ser totalmente empíricos o estar dotados de significado físico. Para reproducir el comportamiento de la batería, mostrado en la **Fig. 3. 2b**, se podrían emplear modelos eléctricos empíricos, pero siempre que se pueda es preferible dotar a los modelos de significado físico que permitirá relacionar los parámetros del modelo (fuentes de tensión, resistencias, condensadores, etc.) con los fenómenos que tienen lugar dentro de ella. La **Fig. 3. 3** muestra algunos de los modelos eléctricos más utilizados en la bibliografía científica [138] para reproducir comportamientos dinámicos como el de la **Fig. 3. 2b** y que tienen un significado físico subyacente. Cada componente de los circuitos equivalentes eléctricos está relacionado o representa algún fenómeno o proceso interno de la batería. En el caso de los modelos de la **Fig. 3. 3** la relación entre los componentes y los fenómenos que tienen lugar en la batería es:

-La fuente de tensión  $F_{em}$  representa la fuerza electromotriz de la batería para cada estado de carga.

-La resistencia serie  $R_s$  representa la resistencia de los contactos, colectores y electrodos al flujo de electrones y la resistencia del separador y del electrolito a la migración de iones.

-La resistencia  $R_{tc}$  está asociada a la transferencia de carga. El efecto que podría tener la SEI, en ocasiones, se incluye también en este componente.

-El condensador  $C_{dl}$  está asociado a la denominada capacidad de doble capa, fenómeno que se detallará más adelante en este capítulo.

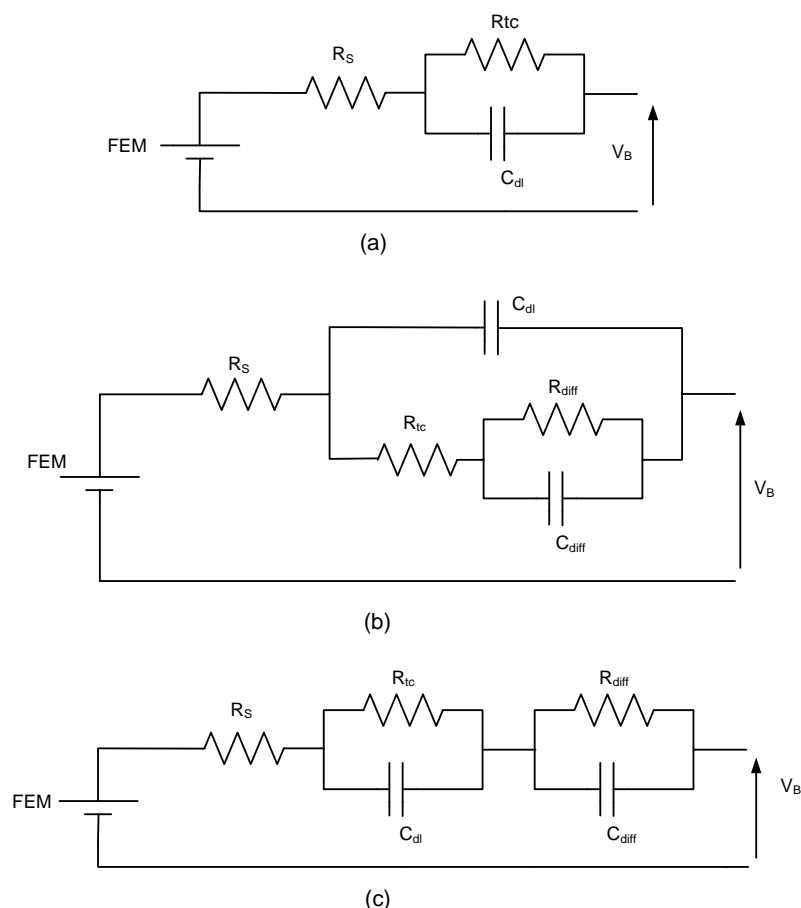
-  $R_{diff}$  y  $C_{diff}$  están asociadas al proceso de difusión.

**Tabla 3. 2** Batería EBattery 42 Ah de European Batteries.

Especificaciones a 22°C	EV42 Ah	
Capacidad nominal a C/5 (A/h)	42	
Voltaje medio de operación a C/5 (V)	3.2	
Impedancia interna AC 1000 Hz (mΩ)	<2	
Peso (g)	1010 g ± 10 g	
<b>Condiciones de operación recomendadas</b>		
Descarga continua (A)	42 (130 W)	
Pulso descarga (A), 30s, voltaje>2.5V	90 A (270 W)	
Pulso descarga (A), 10s, voltaje>2.5V	120 A (360 W)	
Corriente de carga (A)	23	
Máximo voltaje de carga (V)	3.65	
Voltaje de corte en descarga (V)	2.5	
	<b>Máx</b>	<b>Min</b>
Temperatura de almacenamiento (°C)	50	-30
Temperatura de carga (°C)	35	0
Temperatura de descarga (°C)	40	-20
<b>Condiciones máximas de operación</b>		
Descarga continua (A)	90 A (270W)	
Pulso de descarga (A), 30s Voltaje>2.5	160 A (480W)	
Pulso de descarga (A), 10s Voltaje>2.5	200 A (560W)	
Corriente de carga (A)	42 A	
Máximo Voltaje de carga (V)	3.65V	
Voltaje de corte en descarga (V)	2.5V	
	<b>Máx</b>	<b>Min</b>
Temperatura de almacenamiento (°C)	60	-40
Temperatura de carga (°C)	35	-20
Temperatura de descarga (°C)	60	-25

En la **Fig. 3. 2b** se indica cómo distintos procesos comienzan a influir en la respuesta de la batería ante el escalón de corriente en diferentes instantes. Cuanto mayor es la constante de tiempo con mayor retraso se manifiesta la influencia del proceso.

Los modelos de circuito equivalente eléctrico de la **Fig. 3. 3**, los denominados circuitos de tipo Thevenin, son apropiados para reproducir el comportamiento dinámico de las baterías en aplicaciones reales y al mismo tiempo se les puede dotar de un cierto sentido físico, permitiendo relacionar de forma aproximada los procesos de la batería y su impedancia interna.

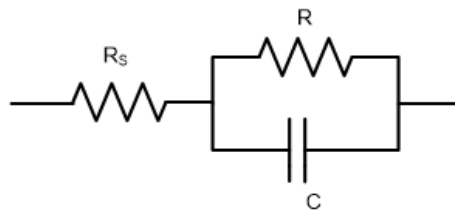


**Fig. 3. 3** Diferentes modelos eléctricos para baterías útiles para reproducir su comportamiento dinámico. Cualquiera de estos modelos tiene un significado físico subyacente, de forma que puede establecerse una relación entre sus componentes y los procesos electroquímicos que tienen lugar en la batería.

Si se desea establecer una relación más precisa entre procesos internos y el número y valor de los componentes del circuito equivalente eléctrico que representan la impedancia interna se presentan limitaciones, ya que es extremadamente difícil o imposible desagregar todos los procesos y representarlos mediante componentes distintos: obsérvese, por ejemplo, que ni en la **Fig. 3. 2b**, donde se indica a partir de qué instante comienzan a influir los distintos procesos en la respuesta de la batería ante un escalón de corriente, se menciona la SEI, ni tampoco se hace referencia a ella en los circuitos de la **Fig. 3. 3**. Teniendo en cuenta que la constante de tiempo asociada a la SEI

es menor que la de la transferencia de carga, en los circuitos de la **Fig. 3. 3** este proceso o bien se ignora o bien se asimilaría a la transferencia de carga, pero no aparece como proceso independiente.

Si se quiere establecer una relación más precisa entre los procesos de la batería de forma que se pueda separar el efecto de cada uno de ellos sobre la impedancia interna, estableciendo el número y valor de los componentes necesarios para representar a cada proceso, es necesario recurrir a la espectroscopía de impedancia electroquímica o (atendiendo a sus iniciales) EIS [139], [140]. Las características propias de esta técnica dan lugar a otro tipo de circuitos equivalentes, que podemos denominar modelos tipo EIS. En estos modelos no existen fuentes de tensión que representen la fuerza electromotriz, sólo se representan los componentes que describen la impedancia interna de la batería, como por ejemplo el circuito de la **Fig. 3. 4**.



**Fig. 3. 4** Circuito equivalente tipo EIS de una batería

El propósito de este capítulo es mostrar los fundamentos teóricos de la técnica EIS y su potencial para construir modelos de la batería compatibles con los fenómenos físicos y electroquímicos que se manifiestan dentro de ella. En la primera sección se discuten los conceptos básicos de impedancia y de teoría de circuitos AC, necesarios para precisar el lenguaje. Los elementos de circuito ideales (resistencias, bobinas y condensadores) y sus combinaciones tienen expresiones de impedancia que se pueden calcular y representar con facilidad. Cuando se efectúa el experimento EIS con un circuito real constituido por esos elementos básicos, el resultado experimental y el calculado son plenamente coincidentes. Para el caso de una batería hay que proceder en sentido inverso. El experimento EIS realizado sobre una batería produce una impedancia experimental que muestra algunas zonas idénticas, otras similares y otras bien distintas a la impedancia de los elementos básicos. En la siguiente sección se describen los procesos físicos y electroquímicos involucrados en la respuesta de impedancia experimental. Algunos de esos procesos no tienen impedancias representables mediante elementos de circuito ideales. Por ello, en la última sección se presentan los conceptos de elemento de fase constante (CPE) y de elemento Warburg, necesarios para poder completar los modelos teóricos de circuito equivalente EIS de una batería.

### **3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica.**

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica o técnica EIS es una técnica no destructiva empleada para obtener información sobre los sistemas electroquímicos, y como tal se aplica frecuentemente a dispositivos electroquímicos utilizados para conversión y almacenamiento de energía, incluyendo las baterías, pilas de

combustible y supercondensadores. La técnica EIS puede emplearse con diferentes fines: durante las etapas del desarrollo de nuevos dispositivos, para una evaluación inicial de los mecanismos y la cinética de la reacción de celda, para controlar la calidad de las baterías o para caracterizar el proceso de envejecimiento.

La técnica EIS consiste en la aplicación de una perturbación sinusoidal de frecuencia variable al material o sistema estudiado y el registro de la respuesta debida a la perturbación de entrada, debiéndose cumplir que la señal de salida sea también de carácter sinusoidal.

Para aplicar las señales sinusoidales a la batería y medir su respuesta a las mismas se emplea un equipo denominado potencióstato/galvanostato. Para efectuar la medida, el potencióstato/galvanostato realiza un barrido de frecuencias que puede variar desde frecuencias tan bajas como 0.1 mHz hasta frecuencias del orden de MHz.

Los ensayos EIS se pueden llevar a cabo en dos modos diferentes, potencióstático y galvanostático [141]:

- a) Modo potencióstático: se aplica una tensión sinusoidal y se mide la corriente resultante.
- b) Modo galvanostático: se aplica una corriente sinusoidal y se mide la tensión resultante

En cualquier caso, la impedancia vendrá dada por el cociente entre la tensión y la corriente sinusoidales. Independientemente de cuál de ellas sea la señal de entrada o salida, la impedancia será única a cada frecuencia mientras el sistema sea lineal y estacionario.

El valor de la técnica EIS consiste en su capacidad de desacoplar (separar) los procesos fisicoquímicos subyacentes que ocurren con escalas (o constantes) de tiempo diferentes o que tienen velocidades inherentes distintas. Si cada proceso fisicoquímico del sistema tiene una constante de tiempo diferente, en función de la frecuencia de oscilación del campo eléctrico se excitarán distintos mecanismos.

En el caso de las baterías, la situación es compleja al tratarse de dispositivos formados por varios materiales conductores de carga eléctrica y sus interfases de contacto. La electroquímica de las baterías incluye [45]:

- a) procesos detectables a alta frecuencia (HF) relacionados con la respuesta muy rápida al campo eléctrico (migración) de los electrones y de los iones en el bulk (interior) de los materiales conductores (colectores, electrodos, separador y electrolito).
- b) procesos de frecuencias intermedias, que acopla procesos capacitivos (en la llamada doble capa eléctrica) y procesos de transferencia de carga en las superficies de contacto partícula de electrodo/electrolito.
- c) respuesta algo más lenta, discernible a baja frecuencia (LF), relacionada con los procesos de transporte iónico por difusión procedentes de gradientes de concentración.

Así, la técnica EIS permite la caracterización eléctrica de materiales y dispositivos mediante la medida de la impedancia del sistema como una función de la frecuencia de las señales sinusoidales de excitación, y la posterior interpretación de los resultados mediante observación de los diagramas obtenidos, siempre que estos sean fiables y precisos o mediante la utilización de un modelo (de circuito equivalente) que se ajuste al resultado experimental y que, preferiblemente, tenga en cuenta el comportamiento fisicoquímico del sistema.

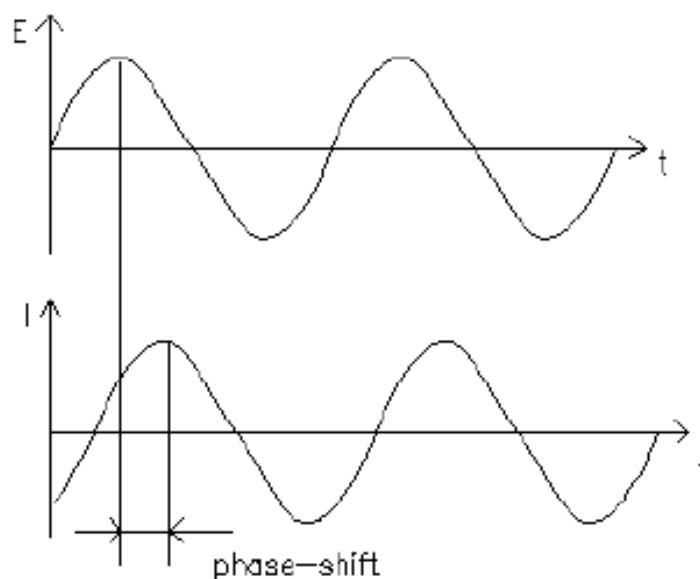
### 3.2.1 Teoría de Circuitos de AC y Representación de la impedancia compleja.

Si se generaliza la ley de Ohm para circuitos de alterna, la impedancia de un sistema, que habitualmente se representa por la letra  $Z$ , viene dada por el cociente

$$Z = \frac{E}{I} \quad (3.1)$$

La impedancia  $Z$  de un sistema es una cantidad compleja que permite relacionar la intensidad de corriente  $I$  y la tensión  $E$  (entre terminales del sistema). La impedancia es una magnitud compleja, donde la parte real es la resistencia y la parte imaginaria la reactancia.

Cuando se aplica la técnica EIS, la impedancia electroquímica se mide normalmente usando una señal de excitación pequeña. Esto se hace para que el sistema objeto de estudio se comporte como un sistema lineal. En un sistema lineal (o pseudo-lineal), la respuesta a una señal sinusoidal, ver **Fig. 3. 5**, será una senoide de la misma frecuencia, pero con un desplazamiento de fase que vendrá determinado por la relación entre la parte real (resistencia) y la parte imaginaria (reactancia) de la impedancia [142].



**Fig. 3. 5** Respuesta de una corriente lineal en un sistema sinusoidal.

Si la expresión de la tensión en bornes del sistema viene dada por

$$E_t = E_0 \cdot \sin (\omega t) \quad (3.2)$$

Donde  $E_0$  es la amplitud de la señal, y  $\omega$  es la frecuencia radial relacionada con la frecuencia  $f$  en Hz

$$\omega = 2\pi f \quad (3.3)$$

La expresión de la corriente por los bornes del sistema también es sinusoidal, aunque desplazada un ángulo  $\Phi$  respecto a la tensión

$$I_t = I_0 \text{sen} (\omega t + \phi) \quad (3.4)$$

donde  $I_0$  es la amplitud de la corriente.

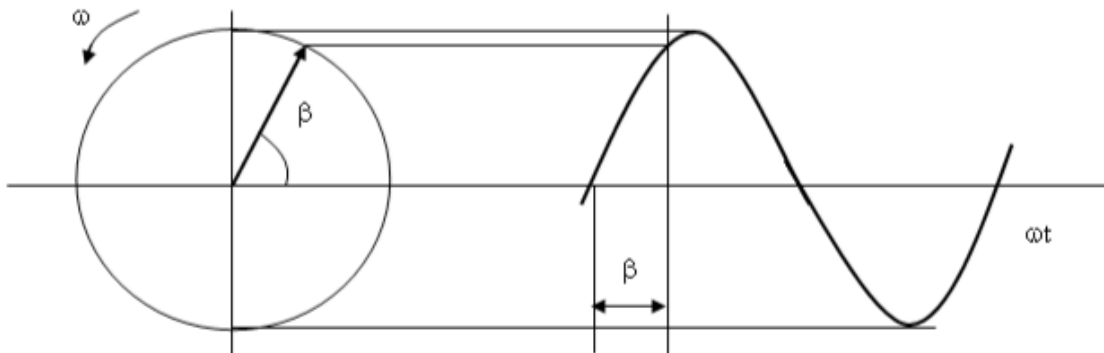
Por tanto, la expresión de la impedancia del sistema será

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \text{sen} (\omega t)}{I_0 \text{sen} (\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen} (\omega t)}{\text{sen} (\omega t + \phi)} \quad (3.5)$$

Esta expresión de la impedancia es compleja y poco agradable de usar, pero si en lugar de representar las señales de tensión y corriente en el dominio del tiempo se recurre a la representación fasorial de las mismas se facilita el cálculo y representación de la impedancia.

Un fasor es un vector en el dominio de la frecuencia que gira a una velocidad angular constante en sentido contrario a las manillas del reloj.

A su vez, un fasor es una representación gráfica de un número complejo que se utiliza para representar una oscilación. La longitud o módulo del fasor da la amplitud; y el ángulo entre el mismo y el eje-x la fase angular o diferencia de fase. Ver **Fig. 3. 6**



**Fig. 3. 6** Equivalencia entre representación en el dominio del tiempo y la representación fasorial en el dominio de la frecuencia. En la representación fasorial todos los fasores giran a la misma velocidad angular.

Si la señal en el dominio del tiempo se expresa como una señal cosenoidal la equivalencia entre esta y la representación fasorial es inmediata. Para pasar de una expresión senoidal a una cosenoidal sólo hay que aplicar la siguiente relación trigonométrica

$$A = A_{max} \cdot \text{sen}(\omega t + \psi) = A_{max} \cdot \text{cos}(\omega t + \psi - \pi/2) = A_{max} \cdot \text{cos}(\omega t + \beta) \quad (3.6)$$

Donde

$$\beta = \psi - \frac{\pi}{2} \quad (3.7)$$

Empleando la relación de Euler,

$$\exp(j\phi) = \text{cos}\phi + j\text{sen}\phi \quad (3.8)$$

La representación fasorial de  $A$  sería:

$$A = A_{max} \cdot \exp(j\beta) = A_{max} \text{cos}(\beta) + j A_{max} \text{sen}(\beta) \quad (3.9)$$

Si se reescriben las señales de tensión y corriente en forma cosenoidal, y tomando de nuevo la tensión como referencia en cuanto al ángulo de desfase, esto es, el desfase de la tensión es cero:

$$E_t = E_0 \text{cos}(\omega t) \quad (3.10)$$

$$I_t = I_0 \text{cos}(\omega t - \phi) \quad (3.11)$$

La representación fasorial de la tensión y corriente será:

$$E_t = E_0 \exp(j0) = E_0 \text{cos}(0) + j E_0 \text{sen}(0) = E_0 \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} I_t &= I_0 \exp(j(-\phi)) = I_0 \text{cos}(-\phi) + j I_0 \text{sen}(-\phi) \\ &= I_0 \text{cos}(\phi) - j I_0 \text{sen}(\phi) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Así, la expresión de la impedancia pasa a ser

$$\begin{aligned} Z &= \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0}{I_0 \exp(j(-\phi))} \\ &= \frac{E_0}{I_0} \exp(j(\phi)) = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\text{cos}\phi + j \text{sen}\phi) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Y se puede calcular y representar fácilmente la impedancia como un número complejo

$$Z = Z' + jZ'' \quad (3.15)$$

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



Si se aplican las relaciones anteriores a los elementos básicos de la teoría de circuitos, resistencia de valor  $R$ , bobina de inductancia  $L$  y condensador de capacidad  $C$ , las impedancias resultantes son [143]

$$Z_R = R, \quad Z_L = j\omega L = jX_L, \quad Z_C = \frac{1}{j\omega C} = -j \frac{1}{\omega C} = -j X_C \quad (3.16)$$

La impedancia, en general, se interpreta como la oposición al paso de la corriente cuando se aplica una señal de tensión alterna. Para el caso de la resistencia, que sólo tiene componente real, su valor es independiente de la tensión señal alterna aplicada. La oposición de la resistencia al paso de la corriente está ligada a la disipación de energía por efecto Joule. En la bobina y el condensador la impedancia tiene sólo componente imaginaria y, además, dependiente de la frecuencia de la excitación: para cada valor de  $\omega$  se obtiene un valor distinto para el valor de la impedancia. En estos dos elementos la oposición al paso de corriente se debe a retrasos o adelantos de acumulación de energía dependientes de la frecuencia. En el condensador, una señal de frecuencia infinita conduce a impedancia cero, indicando que no hay oposición al paso de la corriente alterna. Sin embargo, una señal de frecuencia cero equivale al paso de una corriente continua. Si se aplica una tensión continua el condensador, éste se cargará hasta alcanzar el valor de la tensión aplicada, momento en el que se estabiliza. A partir de este momento, con el condensador cargado, la impedancia u oposición al paso de corriente es infinita. La energía acumulada en el condensador puede recuperarse con una descarga posterior. En la bobina el comportamiento es el opuesto. Una señal de frecuencia infinita implica oposición total al paso de corriente, pero una señal continua o de frecuencia cero provoca impedancia nula y la bobina actúa como un cortocircuito.

Puesto que el concepto de impedancia permite generalizar la ley de Ohm, las impedancias de combinaciones serie o paralelo de elementos de circuito se tratan con las reglas habituales:

$$Z_{Serie} = Z_1 + Z_2, \quad \frac{1}{Z_{Paralelo}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (3.17)$$

Con la utilización de estas reglas se obtienen fácilmente expresiones para calcular impedancias. Por ejemplo, para la combinación formada por una resistencia en serie con un elemento Voigt (paralelo de resistencia y condensador), mostrada en la **Fig. 3. 7**, el resultado es:

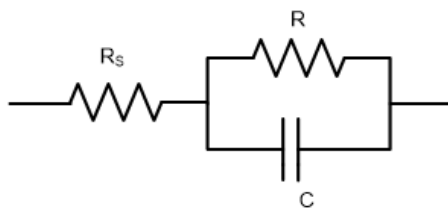
$$Z(\omega) = R_S + \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} = R_S + \frac{R}{1 + j\omega CR} \quad (3.18a)$$

Las componentes real e imaginaria de esta impedancia son:

$$Z'(\omega) = R_S + \frac{R}{1 + (\omega RC)^2}, \quad Z''(\omega) = -j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (3.18b)$$

Y al eliminar la frecuencia de estas dos ecuaciones resulta:

$$\left[ (Z' - R_S) - \frac{R}{2} \right]^2 + Z''^2 = \left( \frac{R}{2} \right)^2 \quad (3.18c)$$



**Fig. 3. 7** Resistencia en serie con elemento Voigt o combinación  $R_s-(R||C)$ .

Como la técnica EIS aplica un barrido de frecuencias de señales sinusoidales es necesario utilizar un sistema de representación que muestre el valor de la impedancia del sistema para cada frecuencia. Hay dos opciones: el diagrama de Nyquist y los diagramas de Bode. Se utilizará la combinación  $R_s-(R||C)$  de la **Fig. 3. 3** para ilustrarlos.

El diagrama de Nyquist representa el valor de la impedancia para cada valor de la frecuencia empleando el eje X para la parte real ( $Z'$  o  $\text{Re } Z$ ) y el eje Y para la parte imaginaria. En el caso concreto de las baterías emplea el eje Y para la parte imaginaria cambiada de signo ( $-Z''$  o  $-\text{Im } Z$ ). En el diagrama de Nyquist, para cada frecuencia, la impedancia se puede representar como un vector (flecha) de longitud  $|Z|$  y el desfase entre la tensión y la corriente viene dado por el ángulo entre este vector y el eje X, ( $\phi$  o  $\arg Z$ ). Para los elementos de la **Fig. 3. 7**, el diagrama Nyquist correspondiente se muestra en la **Fig. 3. 8**. La figura resultante es una semicircunferencia, que tiene por diámetro la resistencia  $R$ , centrada en el eje X en el punto  $(R_s+R/2,0)$  y que lo corta en  $R_s$  y  $R_s+R$ , como corresponde a la ecuación (3.18c). El recorrido de frecuencias angulares se indica de derecha a izquierda. En esta representación es habitual no indicar la frecuencia que corresponde a cada valor de la impedancia, salvo en puntos especiales. A frecuencia 0 (corriente continua) la impedancia resultante corresponde a la suma de las resistencias y no tiene componente imaginaria. A frecuencia infinita, el condensador actúa como un cortocircuito y la impedancia corresponde entonces a la resistencia en serie  $R_s$ . La frecuencia en el máximo de  $-Z''$  en la figura permite obtener la constante de tiempo  $\tau =RC$  del paralelo  $R||C$ , que permite estimar el tiempo que tarda en cargar o descargar el condensador si la corriente fuera continua.

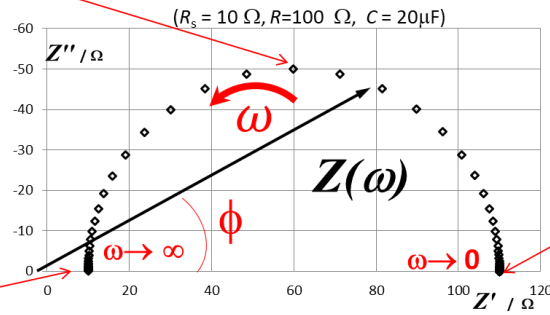
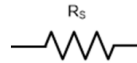
El diagrama de Nyquist de la **Fig. 3. 8** ha sido calculado utilizando las expresiones anteriores y los valores de los parámetros indicados. Sin embargo, se puede proceder a la inversa. La observación del diagrama permite inferir el valor de los parámetros  $R_s$ ,  $R$  y  $C$ . Esta idea de inferencia está en la base de la utilización de los diagramas de Nyquist experimentales para asignar los elementos de circuito que lo generan.

El diagrama de Bode puede tener dos versiones, el diagrama del módulo de la impedancia y el diagrama del ángulo de fase. El diagrama del módulo de la impedancia representa el logaritmo del módulo de la impedancia en función del logaritmo de la frecuencia angular. El diagrama del ángulo de fase representa el ángulo de desfase tensión-corriente que induce la impedancia en función del logaritmo de la frecuencia angular. Así, en ambos diagramas se emplea representación logarítmica en el eje X para la frecuencia angular.

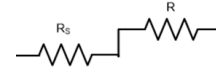
La frecuencia en el máximo da la cte de tiempo del elemento Voigt (R y C en paralelo)

$$\omega_{max,-Z''} = \frac{1}{RC}$$

En el lím de HF ( $\omega \rightarrow \infty$ ) C es un corto y toda la  $i$  va por  $R_s$

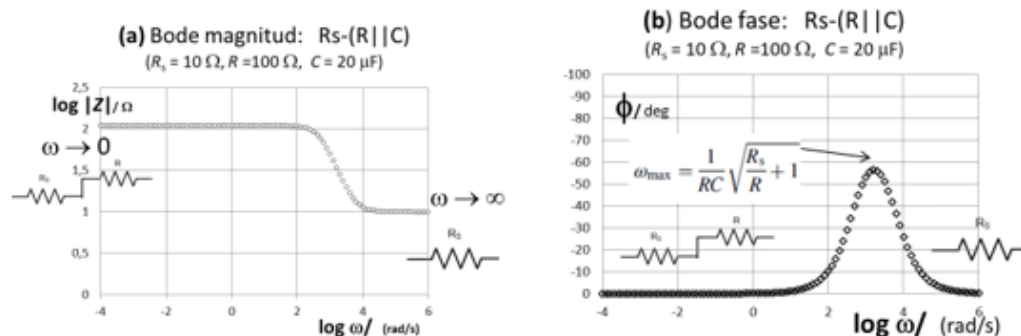


El lím de LF ( $\omega \rightarrow 0$ ) equivale a DC EE. C se satura (open circuit) y toda la  $i$  va por  $R_s + R$



**Fig. 3. 8** Diagrama de Nyquist calculado para representar la impedancia del circuito  $R_s-(R||C)$ . Los valores de las resistencias y de la capacidad se indican en la parte superior. El barrido de frecuencias utilizado ha sido 0.1 mrad/s a 1 Mrad/s. Obsérvese que el valor de la parte compleja de la impedancia se multiplica por -1 para representarla. El resultado es una semicircunferencia cuyo centro se encuentra sobre el eje de abscisas.

Los diagramas de Bode para la combinación  $R_s-(R||C)$  aparecen en la **Fig. 3. 9**. En estos diagramas se ve más claramente el papel de la frecuencia. A frecuencia cero o corriente continua, cuando la tensión en el condensador alcanza el valor máximo posible pasa a comportarse como un circuito abierto y no deja pasar corriente, que va toda ella por las dos resistencias en serie. Para los parámetros de la figura  $\log(R_s+R) = \log 110 = 2.04$ . Como ahora el sistema es sólo resistivo no hay desfase tensión-corriente y  $\phi=0$ . A frecuencia infinita toda la corriente alterna circula por el condensador del paralelo RC, de modo que de las dos resistencias existentes sólo la resistencia serie  $R_s$  conduce corriente. Ahora  $\log R_s = \log 10 = 1$  y el desfase tensión-corriente vuelve a ser cero. A frecuencias intermedias, sin embargo, el condensador lleva parte de la corriente que circula por el paralelo RC y se manifiestan los efectos capacitivos en ángulos de fase tensión-corriente negativos.

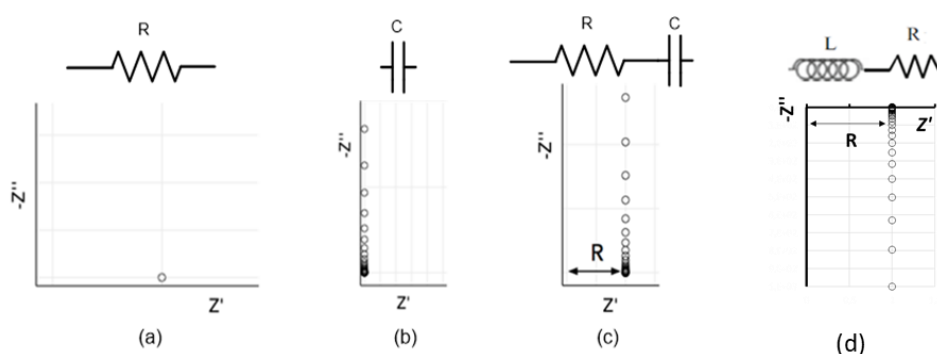


**Fig. 3. 9** Diagramas de Bode (a) de magnitud y (b) de ángulo de fase de la impedancia del circuito  $R_s-(R||C)$ . Los valores de las resistencias y de la capacidad se indican en la parte superior. El barrido de frecuencias utilizado ha sido 0.1 mrad/s a 1 Mrad/s.

En función de las necesidades se emplea una representación u otra, Nyquist o Bode, pero como se verá más adelante, en el caso de las baterías es más habitual emplear el diagrama de Nyquist para representar su impedancia.

A continuación, se muestran otros diagramas de Nyquist correspondientes a circuitos simples que son interesantes, por su utilidad en análisis de diagramas de Nyquist de una batería. Son una resistencia, un condensador, una resistencia en serie con un condensador y una resistencia en serie con una bobina. La **Fig. 3. 10** representa el diagrama de Nyquist de estos elementos o combinaciones. Obsérvese que el diagrama de Nyquist (a) de una resistencia es un solo punto sobre el eje X (ya que  $Z_R = R$  es independiente de la frecuencia), mientras que el de un condensador (b) es una línea vertical sobre la parte positiva del eje  $-Z''$  (ya que su impedancia es dependiente de la frecuencia y puramente imaginaria  $Z_C = -j/(\omega C)$ ). El diagrama de Nyquist de una inductancia sería similar al de un condensador, pero con la línea situada en la parte negativa del eje  $-Z''$  (ya que la impedancia de una bobina viene dada por  $Z_L = j\omega L$ ). La combinación en serie (c) de resistencia y condensador es como la del condensador solitario pero desplazada por la resistencia. Un razonamiento análogo explica el diagrama de Nyquist (d) de una inductancia en serie con una resistencia.

En resumen, en este epígrafe se ha mostrado el concepto y significado de la impedancia y se han calculado y representado las impedancias de los elementos de circuito ideales y alguna de sus combinaciones. Es bien conocido que un experimento EIS realizado sobre un circuito compuesto por resistencias, capacitores y bobinas da una respuesta experimental de impedancia idéntica a la calculada. De hecho, esta coincidencia se utiliza para calibrar el sistema instrumental que realiza la medida EIS[144].



**Fig. 3. 10** Diagramas de Nyquist de: (a) una resistencia, (b) un condensador, (c) una resistencia en serie con un condensador y (d) una resistencia en serie con una bobina.

### 3.2.2 Diagrama EIS experimental de una batería de iones de litio.

Desde el punto de vista de las baterías, el valor de la técnica EIS consiste en su capacidad para desacoplar (separar) los efectos que sobre la impedancia tienen los procesos fisicoquímicos subyacentes de la batería que tienen escalas o constantes de

tiempo diferentes, o, dicho de otra forma, que tienen velocidades distintas. La técnica EIS permite la obtención de un circuito equivalente eléctrico en el que se establece una relación entre los valores de sus componentes y los diferentes procesos de la batería más precisa que con otras técnicas.

La espectroscopía de impedancia electroquímica aplicada a las baterías consiste en someter a la batería, dentro de un determinado intervalo de frecuencias, a señales sinusoidales de pequeña amplitud, de forma que el estado de carga de la batería no varíe y el comportamiento de la batería pueda considerarse lineal.

Esta condición de linealidad marca una diferencia importante entre los circuitos equivalentes obtenidos mediante el empleo de la técnica EIS y el tipo de modelos mostrado en la **Fig. 3. 3**. Desde un punto de vista eléctrico o electrónico, los modelos tipo EIS serían modelos de pequeña señal mientras que los modelos de la **Fig. 3. 3** serían modelos de gran señal.

Los modelos del tipo de los mostrados en la **Fig. 3. 3** pueden ser empleados en condiciones de funcionamiento no lineal de la batería y buscan reproducir (con mayor o menor éxito) el comportamiento de la batería en condiciones de uso real, esto es, cuando la batería tiene un comportamiento no lineal. El objetivo de la técnica EIS es distinto, busca asociar de la manera más precisa posible el valor de los componentes del circuito equivalente eléctrico con los procesos internos de la batería, para lo que es necesario que el comportamiento de la batería sea lineal en todo momento. En consecuencia, el precio a pagar es que estos modelos no se pueden emplear para reproducir el comportamiento de la batería en condiciones de uso reales. En esta tesis la técnica EIS la utilizamos como una herramienta de laboratorio.

Ha habido y hay intentos de generalizar el uso de la técnica EIS para obtener circuitos equivalentes válidos para reproducir el comportamiento de la batería en condiciones de uso no lineales [145], pero son modelos muy complejos y no han conseguido resultados comparables al uso de los circuitos de la **Fig. 3. 3**.

En esta sección se mostrará el aspecto típico que tiene un espectro experimental EIS de una batería comercial de iones de litio, junto con la interpretación cualitativa de las diferentes zonas en términos de los procesos electroquímicos involucrados.

### **Modo de empleo del potenciostato/galvanostato con baterías.**

En la práctica, el modo potencioestático no se emplea debido a la baja impedancia de las baterías: un pequeño error en la tensión alterna aplicada, por ejemplo 1 mV, podría producir corrientes suficientemente elevadas para modificar el estado de carga en una batería con una impedancia interna suficientemente baja. Por esta razón, cuando se aplica la técnica EIS a las baterías se utiliza el modo galvanostático que permite fijar la corriente con una precisión de pocos mA y no modifica la Fem ni el estado de carga de la batería.

Los detalles para realizar una determinación experimental óptima del espectro EIS de una batería de iones de litio serán discutidos en el siguiente capítulo. Con el propósito de proceder a la interpretación de las zonas del espectro experimental en términos de los procesos que lo causan, se presenta en la **Fig. 3. 11** el diagrama de Nyquist de una celda Grafito|LCO de 1.35Ah medido a 23°C y 50% de SOC.

### **Representación e interpretación cualitativa de los resultados obtenidos.**

Cuando se emplea la técnica EIS con baterías, para representar y analizar los resultados de los ensayos EIS la herramienta más utilizada es un diagrama de Nyquist [146]. La razón de emplear el diagrama de Nyquist preferentemente frente a los diagramas de Bode es que los diagramas de Nyquist muestran cinco zonas claramente distintas, cada una de ellas identificable con un proceso interno de la batería. Este hecho permitirá relacionar directamente cada uno de estos procesos con uno o varios elementos del circuito equivalente de la batería.

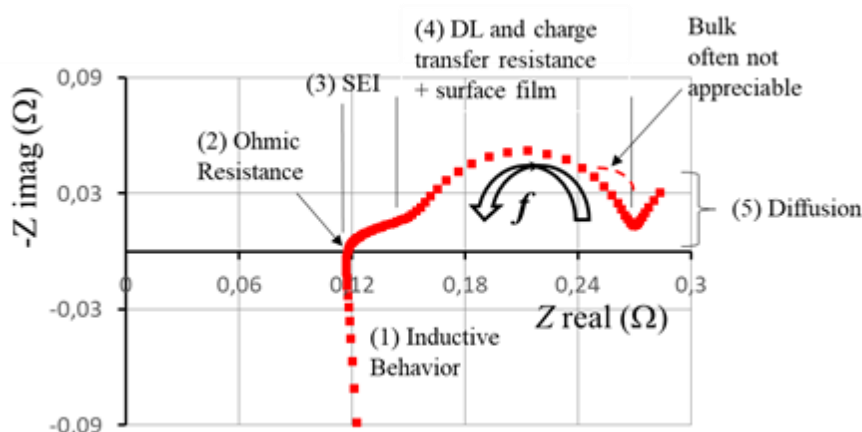
Las cinco zonas que se muestran en la **Fig. 3. 11** y su correspondiente proceso vinculado según la interpretación canónica [44] son, de mayor a menor frecuencia:

- Zona 1, que muestra el comportamiento inductivo de la batería a frecuencias más altas (aproximadamente a partir de 1 kHz).
- Zona 2, en realidad es el punto de corte de la curva de impedancia con el eje real, y que corresponde al valor de la resistencia óhmica de la batería.
- Zona 3, relacionada con la interfase sólido-electrolito (SEI) del electrodo de grafito.
- Zona 4, que representa la capacitancia de doble capa y la resistencia de transferencia de carga. Aunque en el espectro de la celda LCO no se ha observado, en otras celdas se observa ocasionalmente en la sección de menor frecuencia de esta zona, limitando ya con la zona 5, un arco relacionado con la impedancia de los electrodos. Esa impedancia se debe a la resistencia al flujo de electricidad a través del interior de las partículas de material activo, la resistencia al flujo de iones a través de los poros de los composites de los electrodos y al recubrimiento no homogéneo de los colectores [147].
- Zona 5, que representa el proceso de difusión [148], [149].

En ocasiones el diagrama de Nyquist no muestra las cinco zonas. Puede ocurrir que las zonas 3 y 4 no puedan diferenciarse. Esto sucede cuando las constantes de tiempo de la interfase sólido-electrolito por un lado y de la transferencia de carga y capacitancia de doble capa por otro son muy similares.

Obsérvese que tanto en el diagrama de Nyquist de la **Fig. 3. 11**, como en los que aparecerán en las figuras posteriores de esta tesis para representar las impedancias experimentales o modeladas de una batería, se ha seguido el mismo criterio que se utilizó en la **Fig. 3. 8** de los diagramas de Nyquist teóricos de elementos de circuito. El valor de la parte compleja de la impedancia se multiplica por -1 para representarla, esto es, el

eje vertical  $Y = -Z_{\text{imag}}$  toma como positivas las impedancias capacitivas y como negativas las inductivas.



**Fig. 3. 11** Diagrama de Nyquist experimental óptimo de una celda LCO que muestra los cinco procesos característicos de una batería de Li-ion. Se ha añadido en la parte de bajas frecuencias de la zona 4 la observación de que en otras celdas puede aparecer un pequeño hombro [147], [150].

### 3.3. Procesos de la batería que determinan su impedancia interna.

En el capítulo 2 sobre el estado del arte de las celdas de iones de litio se mencionó la existencia de tres tipos de polarización o pérdidas internas de voltaje asociadas a los procesos electroquímicos de resistencia óhmica, transferencia de carga y difusión. En ese capítulo 2 se utilizó una descarga de corriente continua constante para ilustrar las polarizaciones, de tal manera que la única oposición al paso de la corriente por el interior de las celdas fue procedente de los tres tipos de resistencias.

En este capítulo se utiliza corriente alterna para explorar el comportamiento de la batería. Se presentaron los conceptos y cálculos básicos de impedancia para elementos de circuitos ideales, como resistencia, bobina y condensador o sus combinaciones. A continuación, en la sección anterior, se presentó la forma de la impedancia experimental de una batería y se mencionaron los procesos electroquímicos que la causan

En este apartado se describe someramente la respuesta de la batería a la corriente o tensión AC y el origen de la impedancia experimental en relación con la respuesta de los procesos electroquímicos internos al estímulo senoidal de pequeña amplitud. Los procesos que intervienen en la formación de una respuesta experimental de impedancia en la batería, ordenados de mayor a menor frecuencia, son [151], [152]: inductancia de los cables, colectores y carcasa, resistencia al flujo de electrones e iones de  $\text{Li}^+$ , capacidad de doble capa, impedancia de la interfase sólido-electrolito (SEI), resistencia de transferencia de carga e impedancia de difusión.

### 3.3.1 Inductancia de los colectores, los cables de conexión y la carcasa.

En la zona de muy alta frecuencia del diagrama de Nyquist ( $> 1$  kHz), se ha descrito [44], [141] que la respuesta de impedancia de la celda está dominada por la influencia inductiva de los colectores metálicos de Cu y Al de los electrodos, de los cables conectores de la celda al potencióstato/galvanostato y de la propia carcasa de aluminio en la que se empaqueta. Sin embargo, en el presente trabajo, empleando la técnica de medida de la impedancia a cuatro hilos se ha eliminado la componente debida a los cables conectores en la impedancia medida. En la Zona (1) de la **Fig. 3. 11** puede verse este comportamiento inductivo en la línea casi vertical, que se parece a una bobina de impedancia  $j\omega L$ , como la de la **Fig. 3. 10d**. En el siguiente capítulo se explicará una posible razón para la inclinación de la línea de inductancia.

### 3.3.2 Resistencia al flujo de electrones e iones de $\text{Li}^+$ .

Los contactos metálicos, los colectores asociados a cada electrodo y las partículas que forman los electrodos oponen una resistencia a la conducción de electrones a su través. Esta resistencia forma parte de la resistencia serie  $R_s$  que aparece en los circuitos equivalentes de esta tesis. Los iones de  $\text{Li}^+$  son los responsables del flujo de corriente por el interior de la batería a través del electrolito. La resistencia del electrolito al flujo de los iones de  $\text{Li}^+$  es la otra componente de la resistencia serie  $R_s$ .

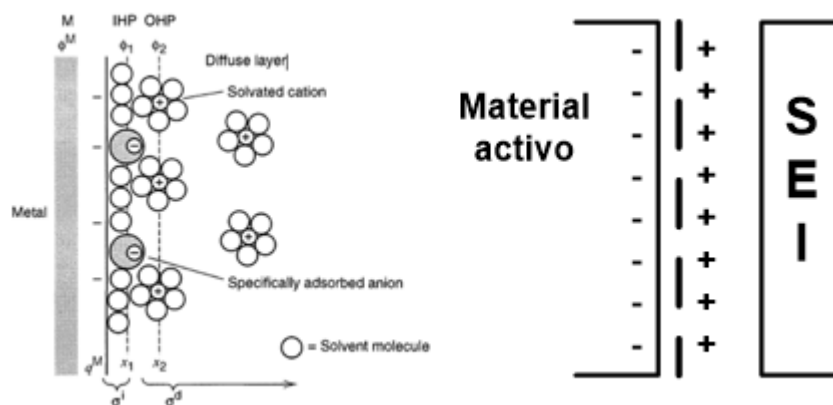
El valor de la resistencia  $R_s$  representa la suma de resistencias que encuentran el flujo de electrones y el flujo de iones de  $\text{Li}^+$ . Esta resistencia serie se conoce también como resistencia óhmica porque su valor es independiente de la corriente, es decir, es constante independientemente del carácter continuo o alterno de la tensión o la corriente e independientemente de sus valores. En contraposición, en las resistencias farádicas asociadas a la transferencia de carga, su valor sí que depende de la corriente que las atraviesa. La teoría clásica de la conducción de electrones en metales [153] y de la migración de iones en electrolitos [154] explica este carácter constante. Por lo tanto, la respuesta en alterna de estos procesos óhmicos es equivalente a la del elemento resistencia en la **Fig. 3. 10a** y esto explica la asignación de la resistencia óhmica de la batería al punto de corte de la gráfica de impedancia con el eje real en la **Fig. 3. 11**. Los procesos óhmicos suelen activarse a la frecuencia de aproximadamente 1 kHz, es decir, tienen constantes de tiempo de milisegundos.

### 3.3.3 Capacidad de la doble capa eléctrica.

Aunque en conjunto las interfases (fronteras) Sólido/Disolución iónica son eléctricamente neutras, en todas ellas se produce una redistribución espacial de carga similar a la de un condensador, que se conoce como doble capa eléctrica (dl, *double layer*). Esto es lo que ocurre en la interfase formada por los electrodos (Sólido) y el electrolito de la batería (Disolución iónica). Las principales contribuciones históricas al entendimiento de esta distribución se deben a los trabajos teóricos de Gouy, Chappmann y Stern (modelo GCS) [155], [156], [157] y los experimentales de Grahame [158] en sistemas acuosos. En la **Fig. 3. 12** puede verse la estructura del modelo GCS de



disoluciones diluidas modificado por adsorción específica de aniones. En disoluciones diluidas la carga del lado disolución puede distribuirse en dos subcapas, la compacta y la difusa, que puede extenderse varios nanómetros. Sin embargo, en disoluciones concentradas la tendencia es concentrar la carga del lado disolución en la parte compacta, a escasos angstroms de la superficie del electrodo. Como los electrodos de las celdas litio ion tienen electrolito en alta concentración, la distribución de la carga eléctrica debe ser más similar a la mostrada esquemáticamente a la derecha de la **Fig. 3. 12**, por debajo de la SEI [159].



**Fig. 3. 12** Capacitancia de doble capa formada en la interfase electrodo/electrolito. A la izquierda el modelo clásico de Gouy, Chappmann y Stern con iones específicamente adsorbidos según Grahame. Imagen tomada de [160]. IHP y OHP son los planos interior y exterior de Helmholtz, respectivamente. A la derecha, un esquema de la posible ubicación de la doble capa sobre la inmediata superficie de una partícula de material de electrodo de una celda de iones de litio.

La densidad de carga del lado del sólido procede de exceso o defecto de electrones. La densidad de carga del lado de la disolución procede de exceso de cationes y defecto de aniones o viceversa, pero la carga eléctrica no atraviesa la interfase en este mecanismo de modo que la corriente asociada a él no es de transferencia de carga, sino de tipo capacitivo.

Esta separación de cargas viene provocada por la diferencia de potencial que soporta la interfase, pero, a diferencia de los condensadores ideales y lineales de la teoría de circuitos, la capacidad de la doble capa eléctrica es una función de la corriente o la diferencia de potencial de la interfase, y por tanto es no lineal. Para aquellas interfases en las que no es posible una reacción de transferencia de carga, la capacidad de doble capa es la base de los super o ultracondensadores electroquímicos, que pueden alcanzar valores de capacidad específica mucho más elevada que los condensadores dieléctricos o electrolíticos [161].

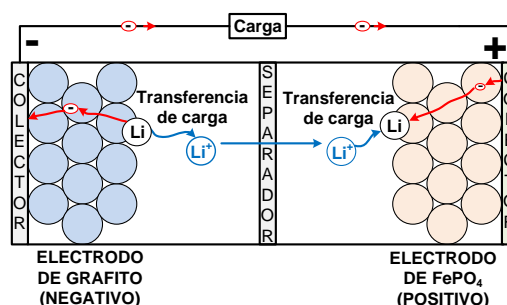
En los electrodos de las celdas litio-ion el efecto del condensador no lineal de doble capa se acopla en paralelo con el efecto también no lineal de la reacción de transferencia de carga, debido a que ambos actúan en el mismo lugar del espacio: la interfase. La

aparición conjunta de ambos fenómenos en el diagrama de Nyquist se describe en el siguiente epígrafe. Para simplificar el modelado es frecuente representar la capacidad  $C_{dl}$  del condensador de doble capa por un simple condensador lineal o ideal.

### 3.3.4 Resistencia de transferencia de carga.

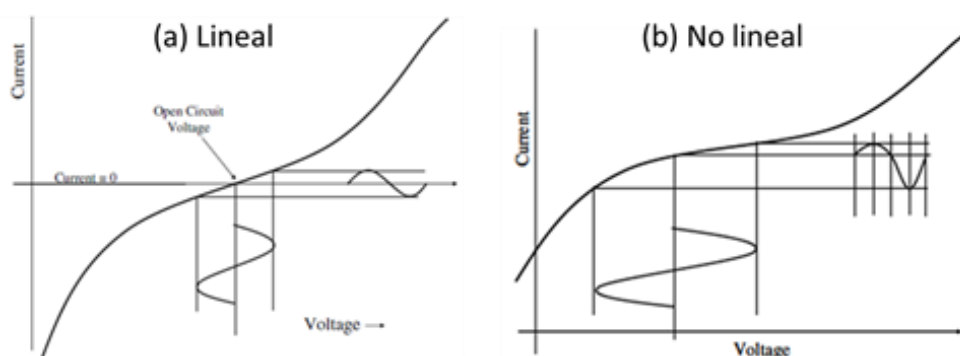
En la misma zona en que se forma la capacitancia de doble capa tiene lugar la transferencia de carga. Cuando circula la corriente a través de la batería los electrones circulan por el interior de los electrodos y el circuito externo, mientras que los iones de  $\text{Li}^+$  lo hacen por el electrolito. En el caso de que la corriente de la batería sea de descarga, como en la **Fig. 3. 13**, los átomos de Li se oxidan en la superficie de las partículas que forman el electrodo negativo para dar lugar a iones de  $\text{Li}^+$  y electrones. Los electrones circularán a través de las partículas del electrodo negativo hasta llegar al colector, fluirán por el circuito externo hasta el colector del electrodo positivo, de éste pasarán a las partículas que forman el electrodo positivo y llegarán hasta su superficie. Por otro lado, los iones  $\text{Li}^+$  generados en la superficie del electrodo negativo pasan al electrolito y migran a través él atravesando el separador hasta llegar a la superficie de las partículas de material activo que forman el electrodo positivo. Aquí se recombinan con los electrones provenientes del circuito de circulación externo para dar lugar a átomos de Li. Esta ionización de los átomos de Li y la recombinación de los electrones e iones de  $\text{Li}^+$ , ambas ocurriendo en estrechas interfase del orden de angstroms, es lo que se conoce como transferencia de carga. La palabra transferencia indica que la carga eléctrica se transfiere (y la corriente asociada atraviesa) entre fases materiales diferentes.

La ecuación que describe este fenómeno de transferencia se debe a Butler y Volmer [162]. Es una relación no lineal (doble exponencial similar al seno hiperbólico, como en la **Fig. 3. 14**) entre la corriente que atraviesa la interfase y la diferencia de potencial a su través (el potencial de electrodo con una constante arbitraria introducida por el electrodo de referencia en la medida). En consecuencia, la resistencia de transferencia de carga es una función de la corriente,  $R_{tc}(I)$ . Si la celda está operando en descarga o carga continua de alta corriente o con corriente alterna de gran amplitud, el proceso de transferencia de carga aporta una resistencia que no se puede representar con una resistencia constante



**Fig. 3. 13** Procesos de transferencia de carga cuando la batería se descarga. En la superficie del electrodo negativo los átomos de Li se oxidan y en la superficie del electrodo positivo los iones de  $\text{Li}^+$  y los electrones se recombinan en la semirreacción de reducción. En el caso de que la batería se estuviera cargando los procesos de ionización y recombinación se intercambiarían.

Sin embargo, si la corriente o la diferencia de potencial de alterna es de pequeña amplitud, la ecuación de Butler y Volmer puede linealizarse de modo que la corriente y la diferencia de potencial de la interfase son proporcionales. En tal caso, la resistencia de transferencia de carga  $R_{tc}$  es constante y se puede representar por un elemento resistencia ideal. En la **Fig. 3. 14** puede verse este comportamiento. Si la pequeña señal sinusoidal de entrada de la figura (a) actúa sobre un estrecho intervalo lineal de la gráfica de Butler-Volmer alrededor del equilibrio (corriente cero), la señal de salida tiene la misma fase y frecuencia. Pero si, como en la figura (b), la señal de entrada tiene demasiada amplitud, la salida no lineal no es de la misma frecuencia (contiene armónicos) y está rectificadora (la media no es cero). Esta es la razón de que en la técnica EIS se empleen corrientes o voltajes de pequeña amplitud, que garantizan la operación de las interfases en régimen lineal, con resistencias  $R_{tc}$  constantes. La manera de encontrar estas pequeñas amplitudes en el experimento EIS se describe en el siguiente capítulo.



**Fig. 3. 14** Representación esquemática del comportamiento de una celda electroquímica en régimen (a) lineal o de pequeña señal y (b) no lineal o de gran señal

Como consecuencia de la separación de cargas asociada a los procesos de doble capa se generan campos eléctricos que a su vez afectan a los procesos de transferencia de carga. En los circuitos equivalentes el proceso de transferencia de carga se representa mediante una resistencia  $R_{tc}$  en paralelo con el condensador  $C_{dl}$  que modelaba la capacitancia de doble capa. Las estrechas interfases electroquímicas bajo una excitación senoidal de pequeña amplitud se comportan, en primera aproximación, de forma análoga a la semicircunferencia de la **Fig. 3. 8** teórica, calculada o simulada. Puede verse en la **Fig. 3. 11** experimental que la Zona (4) muestra este comportamiento, aunque existen desviaciones de la semicircunferencia perfecta por efectos de mezcla con los fenómenos de las zonas adyacentes. También, el arco de semicircunferencia teórico en la **Fig. 3. 8** está centrado en el eje X, pero los arcos del paralelo de la interfase experimental están ligeramente centrados bajo el eje en la **Fig. 3. 11**. La explicación de este fenómeno se presentará en la siguiente sección.

La constante de tiempo para las interfases electroquímicas de las baterías son dependientes de los materiales y del estado de su superficie y están en el rango de milisegundos a segundos [44]. Esto puede corroborarse a partir del espectro

experimental de la celda LCO de la **Fig. 3. 11**. La frecuencia en el máximo del arco que representa aproximadamente el paralelo  $R_{tc}||C_{dl}$  es de 2Hz, de modo que  $\tau = 0.5$  s.

Los arcos asociados a interfase en los EIS de celdas completas llevan información mezclada de ambos electrodos y no siempre pueden separarse. En la referencia [163] argumentan, no obstante, que el arco del electrodo negativo aparece a frecuencia algo más alta que el arco del positivo, es decir, el negativo tiene constante de tiempo algo menor. La manera de afrontar este problema se discute en el capítulo 6 dedicado a la construcción de un modelo de circuito equivalente preciso para una batería concreta.

### 3.3.5 Interfase sólido-electrolito (SEI).

En el capítulo 2 se describió con detalle la formación, crecimiento, estructura y propiedades de la SEI, así como las consecuencias que tiene sobre la vida de la celda. En el caso de las baterías de Li-ion la SEI se forma fundamentalmente sobre el electrodo negativo.

La SEI no conduce electrones ni apenas deja pasar moléculas del disolvente del electrolito, pero es permeable a los iones  $Li^+$  (la SEI tiene poros que pueden ser atravesados por los iones  $Li^+$  que vienen del electrolito) por lo que la corriente que atraviesa la SEI corresponde a migración iónica. En consecuencia, a la capa SEI se le puede asociar una resistencia constante, independiente de la corriente. Sin embargo, el contacto entre la capa SEI y la disolución puede interpretarse como una interfase más y en ella ocurrirán fenómenos de polarización por distribución asimétrica de la materia a uno y otro lado. Por tanto, a la capa SEI se le puede asociar también un comportamiento capacitivo, aunque diferente al de la doble capa eléctrica. Como el comportamiento resistivo y el capacitivo ocurren en el mismo lugar, la representación eléctrica de la SEI se realiza habitualmente mediante un paralelo  $R_{SEI}||C_{SEI}$  [45].

La constante de tiempo de la SEI es considerada menor que la del ánodo [163] de modo que la frecuencia característica del arco asociado al paralelo  $R_{SEI}||C_{SEI}$  aparece a frecuencias más altas que la del arco o arcos  $R_{tc}||C_{dl}$  de los electrodos, como puede apreciarse en la Zona (3) de la **Fig. 3. 11**.

Puede observarse que en la **Fig. 3. 3**, ninguno de los componentes hace referencia a la SEI. Tampoco se menciona en la **Fig. 3. 2b**, donde se indica qué procesos contribuyen al valor de la impedancia interna en un pulso. En tales casos se considera incluido el efecto de la SEI en los fenómenos adyacentes del espectro.

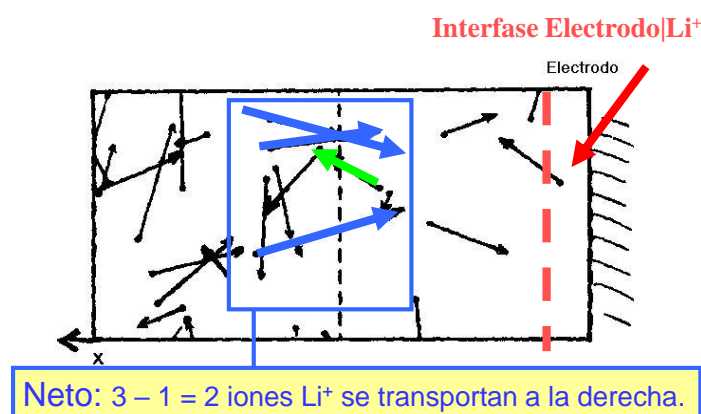
### 3.3.6 Difusión.

En las celdas de Li-ion hay dos tipos de difusión: difusión de átomos de Li hacia/desde el interior de las partículas de material activo sólido que forman los electrodo y difusión de iones de  $Li^+$  entre las inmediaciones de la interfase y el seno del electrolito líquido. La constante de tiempo de la difusión sólida es mayor que la de la difusión líquida [48], es un fenómeno más lento, y es la difusión predominante. No se hace o no se puede hacer distinción entre una y otra difusión en el espectro experimental.

En la **Fig. 3. 11** los procesos de difusión se asocian a la línea con pendiente  $-45^\circ$  a frecuencia típicamente  $< 1$  Hz, de modo que las difusiones se activan en el rango de segundos a minutos [44].

La difusión se produce por una diferencia de concentraciones de iones de  $\text{Li}^+$  en el caso de la difusión líquida y de concentraciones de átomos de Li en el caso de la difusión en sólidos. Estas diferencias de concentraciones están relacionadas con la velocidad del proceso de transferencia de carga.

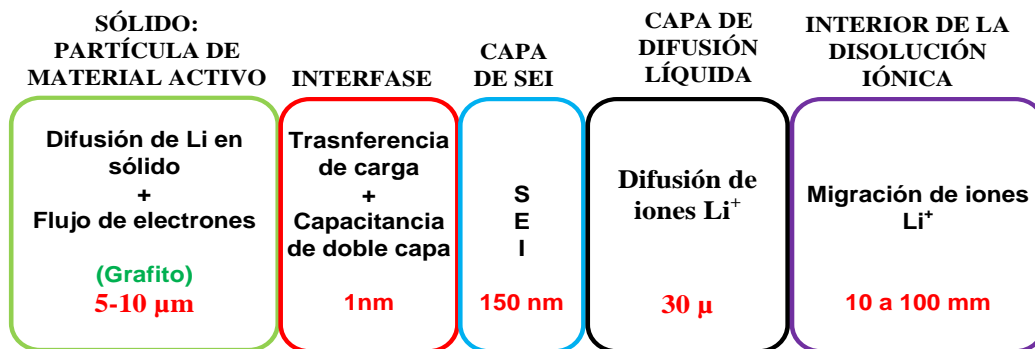
La transferencia de carga es un proceso más rápido (tiene menor constante de tiempo) que la difusión. En la superficie del material activo de los electrodos se generan iones o átomos de Li a mayor velocidad de la que estos pueden moverse (si la concentración fuera uniforme) a través de la disolución o las partículas de material activo. Esto provoca que localmente (en las zonas adyacentes a la superficie de la transferencia de carga) se generen diferencias espaciales de concentraciones que dan lugar a los fenómenos de difusión. En la **Fig. 3. 15** se ilustra el caso en que se forman átomos de Li en la superficie del material activo por reducción de iones  $\text{Li}^+$  provenientes del electrolito y transferencia de carga de electrones provenientes del material activo. Como consecuencia, en la zona cercana al electrodo disminuye la concentración de iones  $\text{Li}^+$  respecto a la concentración de iones  $\text{Li}^+$  del seno de la disolución, localmente se forma un gradiente de concentración y tiene lugar un fenómeno de difusión de iones de  $\text{Li}^+$  desde el seno de la disolución hacia la zona de la interfase. En el caso de la difusión sólida, ésta se produce por la diferencia de concentraciones de átomos de Li que hay entre la superficie y el interior de las partículas que forman los electrodos. Esta diferencia de concentraciones la causa la transferencia de carga que, según el caso, hace aumentar o disminuir en la superficie de las partículas de material activo la concentración de los átomos de Li.



**Fig. 3. 15** Difusión de iones de  $\text{Li}^+$  del electrolito hacia la zona de interfase electrodo-electrolito cuando en la superficie de las partículas de material activo del electrodo, debido a la transferencia de carga, se combinan los iones de  $\text{Li}^+$  provenientes del electrolito con los electrones que llegan a través del material activo para dar lugar a átomos de Li.

### 3.3.7 Distribución espacial y constantes de tiempo de los procesos.

Los procesos descritos anteriormente tienen lugar en distintas partes de la batería. Así, la transferencia de carga y la capacidad de doble capa tienen lugar en la interfase electrodo-electrolito, que es la banda inmediatamente contigua a la superficie de las partículas activas que forman los electrodos, y cuyo espesor aproximado es 1 nm. A continuación, se tiene la zona en la que se forma la SEI, cuyo espesor aproximado es de 200-300 nm. Después vendría la capa de difusión líquida, que tiene un espesor del orden de micras. A continuación, la migración de iones de  $\text{Li}^+$  a través del seno de la disolución que forma el electrolito, siendo el orden de magnitud de la migración de mm. El flujo de electrones hacia o desde el circuito exterior y la difusión sólida tiene lugar en el interior de las partículas de material activo, y en este caso el recorrido que deben hacer dependerá del tamaño de las partículas de material activo que forman los electrodos. La **Fig. 3. 16** muestra esta distribución espacial de los procesos.



**Fig. 3. 16** Distribución espacial aproximada de los procesos de la batería y escalas de tamaño de las zonas en que se producen. Las distintas zonas en las que tienen lugar los procesos no están dibujadas a escala y los grosores indicados son orientativos, pues pueden variar con las condiciones de trabajo de la batería. Como material del electrodo en este caso se ha tomado el grafito.

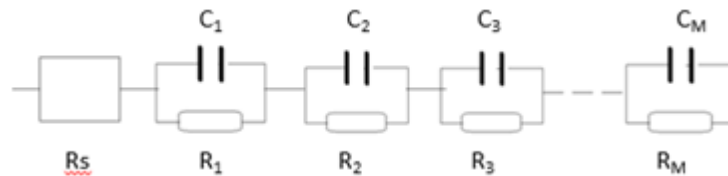
Por otra parte, cada proceso tiene una constante de tiempo o período de relajación propio. Esto implica que ante un cambio de corriente la respuesta de cada proceso será más o menos rápida en el tiempo.

Si se ordenan los procesos de menor a mayor constante de tiempo, es decir, del más rápido al más lento se tiene el siguiente orden: 1) resistencia al flujo de electrones e iones; 2) SEI; 3) transferencia de carga combinado con capacidad de doble capa; 4) difusión líquida y 5) difusión sólida.

### 3.4 Componentes de un circuito equivalente tipo EIS para una batería.

Una vez que se dispone del diagrama de Nyquist experimental correspondiente a la impedancia de una batería, es posible utilizarlo para obtener un modelo teórico de batería del tipo circuito eléctrico equivalente que ajuste los datos.

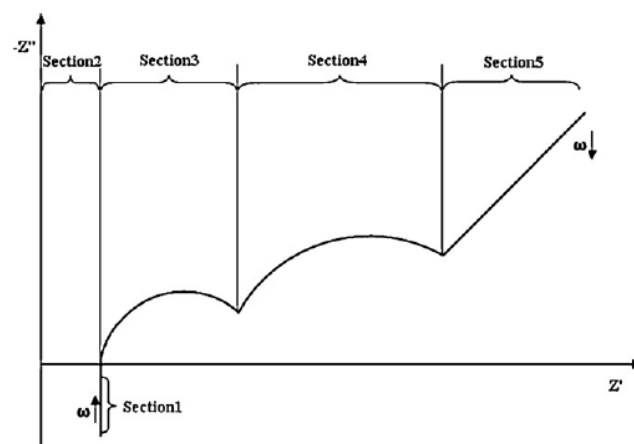
Este modelo de circuito equivalente que se persigue obtener no basta con que reproduzca matemáticamente el comportamiento de la batería. Si el único requisito del circuito equivalente de una batería fuera reproducir su comportamiento se podrían emplear múltiples circuitos, como por ejemplo el circuito de la **Fig. 3. 17** que consta de una resistencia en serie con tantos circuitos RC como sean necesarios. Con este tipo de circuitos es posible ajustar el comportamiento de cualquier batería [164].



**Fig. 3. 17** Modelo de circuito equivalente sin significado físico para el ajuste matemático de los datos de impedancia experimental.

Si lo que se pretende es, por ejemplo, determinar el efecto del envejecimiento sobre la impedancia de la batería, los componentes del circuito equivalente deberían tener significado físico, esto es, cada componente o bloque de componentes se debe identificar con las impedancias atribuidas a cada uno de los procesos electroquímicos que tienen lugar en la batería y que se discutieron en la sección anterior. Para ello, es necesario asignar con precisión qué tipo de elemento en el circuito modelo corresponde a cada sección del diagrama de Nyquist experimental de una batería.

Tómese como punto de partida la forma de un diagrama de Nyquist ideal correspondiente a una batería de Li-ion como el mostrado en la **Fig. 3. 18** [165]. En la figura se indican las cinco zonas que cabría esperar encontrar en un diagrama de Nyquist: (1) inductancia, (2) resistencia serie, (3) SEI, (4) doble capa y transferencia de carga y (5) difusión.

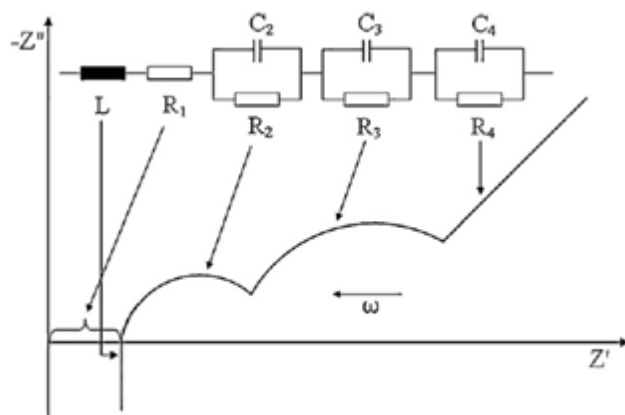


**Fig. 3. 18** Diagrama de Nyquist ideal de una batería de Li-ion [165].

En la referencia [166] se propone utilizar un circuito equivalente en el que interviene una resistencia en serie con circuitos RC paralelo, de forma análoga al modelo de la **Fig. 3. 3c**, por cada arco del diagrama de Nyquist, añadiendo una inductancia para incluir

el comportamiento inductivo a frecuencias altas. El resultado sería un modelo como el mostrado en la **Fig. 3. 19**, tomada de [166].

En esta propuesta se asocia un circuito RC paralelo para la zona 3 (SEI), uno para la zona 4 (transferencia de carga y capacitancia de doble capa) y uno más para la zona 5 (difusión). El resultado de esta propuesta no es satisfactorio, no es posible representar adecuadamente la impedancia de cualquiera de estas tres zonas por un solo circuito paralelo RC. Harían falta infinitud de circuitos RC paralelo para conseguir reproducir el comportamiento de la batería y no sería posible identificarlos con una zona en concreto.



**Fig. 3. 19** Diagrama de Nyquist de una batería de Li-ion y circuito equivalente propuesto empleando circuitos RC paralelo.

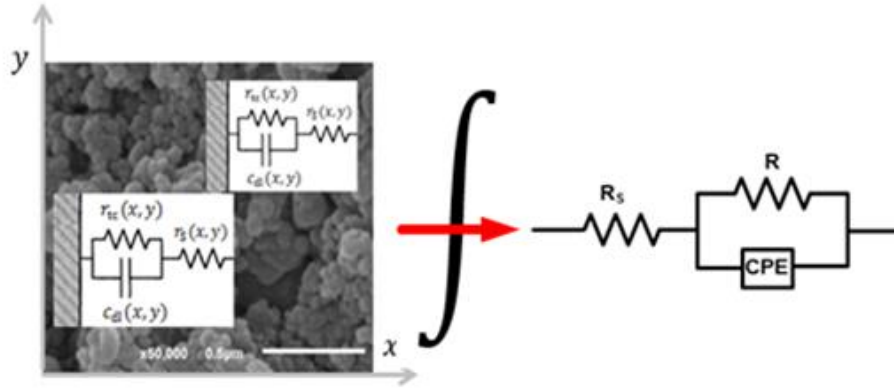
Para que pudiera utilizarse un circuito RC paralelo para modelar las zonas 3 (SEI) y cuatro (transferencia de carga y capacitancia de doble capa) la superficie de la SEI y los electrodos debería ser perfectamente lisa, pero en la realidad no es así. En lugar de utilizar condensadores se emplean elementos de fase constante o CPE por sus siglas en inglés. Para poder representar adecuadamente la zona 5 (recta inclinada  $-45^\circ$  asociada a la difusión) tampoco es posible hacerlo con un número finito de circuitos RC paralelo. Para ello es necesario el llamado elemento Warburg. A continuación, se describen ambos elementos.

### 3.4.1 Elemento de fase constante (CPE).

Veamos qué ocurre con la superficie de los electrodos. Esta es rugosa y porosa, por lo que la interfase que se forma entre él y el electrolito tiene características distintas en cada punto. Eso da lugar a que a cada punto de su superficie le corresponde un circuito equivalente que consta de una resistencia en serie con un circuito RC paralelo. El resultado son infinitos circuitos  $R-R||C$ , con distintos valores, que están en paralelo. Ver **Fig. 3. 20**.

Si estos circuitos en paralelo se integran, bajo ciertas condiciones de distribución de las constantes de tiempo RC, el condensador se convierte en un elemento de fase constante o CPE por sus siglas en inglés.





**Fig. 3. 20** La heterogeneidad de los electrodos da lugar a infinitud de circuitos equivalentes en paralelo. Cada uno de ellos representa localmente diferentes capacidades de doble capa y transferencias de carga.

El CPE es un elemento fraccionario, esto es, puede generar desfases distintos de  $90^\circ$ ,  $0^\circ$  o  $-90^\circ$ . La impedancia de un CPE viene definida por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} = \frac{\cos \frac{n\pi}{2}}{Q\omega^n} - j \frac{\sen \frac{n\pi}{2}}{Q\omega^n} \quad (3.19)$$

donde  $Q$  es el coeficiente del CPE y  $n$  el exponente del CPE que puede tomar cualquier valor dentro del intervalo  $-1 \leq n \leq 1$ .

El ángulo de fase de un CPE es  $-(90^\circ n)$ : si  $n = 1$  el CPE sería equivalente a un condensador, si  $n = 0$  lo sería a una resistencia y si  $n = -1$  a una inductancia.

La impedancia de un CPE en paralelo con una resistencia  $R$ , **Fig. 3. 21**, es:

$$Z = \frac{R}{1 + RQ(j\omega)^n} \quad (3.20)$$

donde las partes real e imaginaria de la impedancia son:

$$Z_{REAL} = \frac{R(1 + RQ\omega^n \cos \frac{n\pi}{2})}{1 + (RQ\omega^n)^2 + 2RQ\omega^n \cos \frac{n\pi}{2}} \quad (3.21)$$

$$Z_{IMAG} = \frac{R^2 Q \omega^n \sen \frac{n\pi}{2}}{1 + (RQ\omega^n)^2 + 2RQ\omega^n \cos \frac{n\pi}{2}} \quad (3.22)$$

Se define la frecuencia característica del CPE como la frecuencia a la que la componente imaginaria de la impedancia toma su valor máximo, se tiene que

$$f_c = \frac{1}{2\pi} \omega_c = \frac{1}{2\pi} (RQ)^{-1/n} \quad (3.23)$$

La parte imaginaria y la parte real de la impedancia de este circuito se relacionan mediante la siguiente expresión:

$$\left(Z_{\text{REAL}} - \frac{R}{2}\right)^2 + \left(Z_{\text{IMAG}} - \frac{R}{2} \cotg \frac{n\pi}{2}\right)^2 = \left(\frac{R}{2} \frac{1}{\text{sen} \frac{n\pi}{2}}\right)^2 \quad (3.24)$$

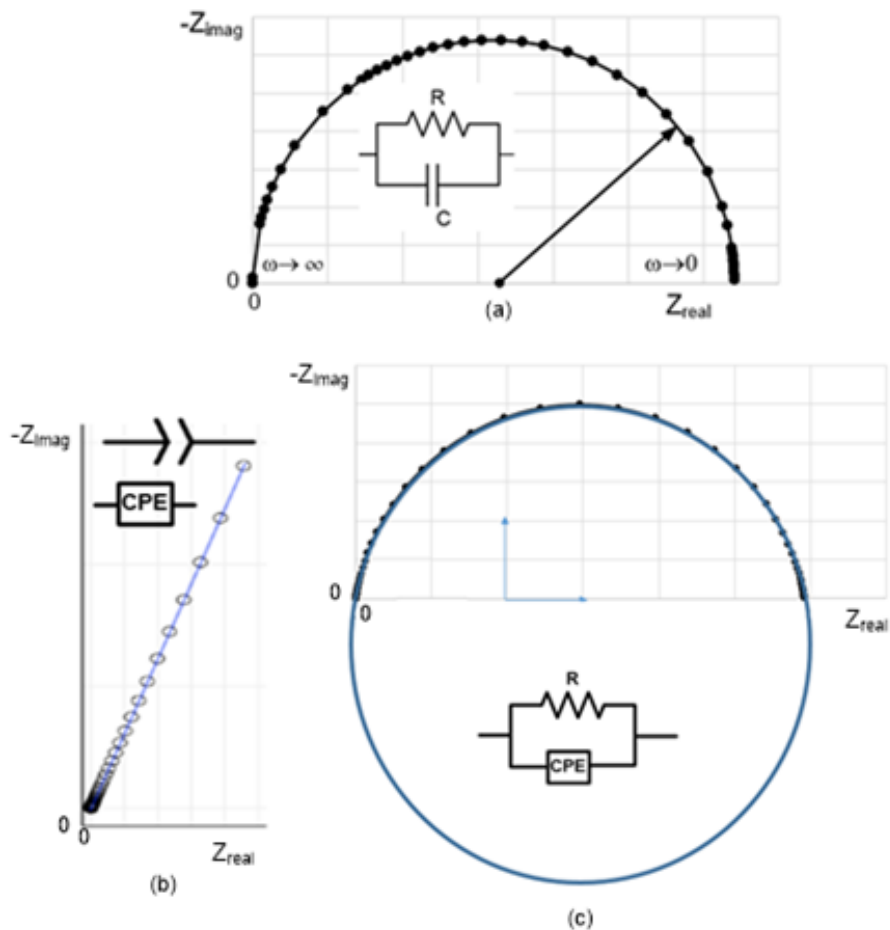
Ecuación que corresponde a un círculo con el centro  $(a,b)$  por debajo del eje de abscisas y cuyas coordenadas y radio  $r$  serían:

$$(a, b) = \left(\frac{R}{2}, -\frac{R}{2} \cotg \frac{n\pi}{2}\right) \quad (3.25)$$

$$r = \frac{R}{2} \frac{1}{\text{sen} \frac{n\pi}{2}} \quad (3.26)$$

Si se conocen las coordenadas del centro  $(a,b)$ , el valor del radio del círculo  $r$  y la frecuencia característica  $\omega_c$  se pueden obtener los valores de  $R$ ,  $Q$  y  $n$ :

$$n = \frac{2}{\pi} \arccos \left(\frac{-b}{r}\right) \quad (3.27) \quad R = 2r \cdot \text{sen} \left(n \cdot \frac{\pi}{2}\right) \quad (3.28) \quad Q = \frac{1}{R \cdot \omega_c^n} \quad (3.29)$$

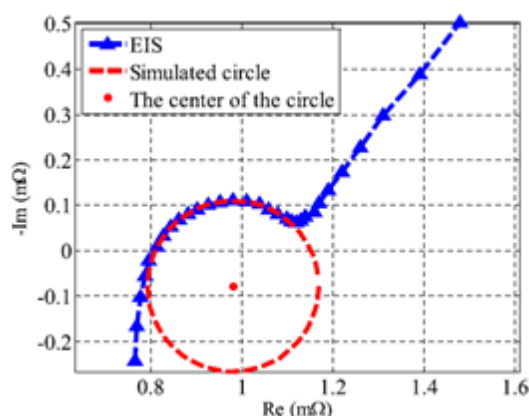


**Fig. 3. 21** Diagramas de Nyquist de los circuitos: (a) R||C, (b) CPE y (c) R||CPE.

La diferencia entre los diagramas de Nyquist de una resistencia en paralelo con un condensador,  $R||C$ , y una resistencia en paralelo con un CPE,  $R||CPE$  puede verse en la **Fig. 3. 21**. Mientras en el caso del circuito (a) con condensador el diagrama de Nyquist es una semicircunferencia cuyo centro está sobre el eje de abscisas,  $Z_{real} = 0$ , en el caso (c) del CPE el centro se desplaza hacia abajo y se convierte en un arco de circunferencia. Igualmente, mientras que el diagrama de Nyquist de un condensador puro es una línea vertical en el eje  $-Z_{imag}$  (ver **Fig. 3. 10b**), el Nyquist de un CPE puro con  $n$  algo menor que uno corresponde a la línea de la **Fig. 3. 21b**.

Si se toma un diagrama de Nyquist real de una batería de Li-ion como el indicado en la **Fig. 3. 22**, se puede observar que la zona de frecuencias medias se puede aproximar por un arco de circunferencia con el centro de esta por debajo del eje horizontal, lo que se corresponde con un CPE en paralelo con una resistencia [167]. No sería posible aproximar esa zona por una circunferencia cuyo centro estuviera sobre el eje de abscisas, esto es, mediante un circuito RC paralelo.

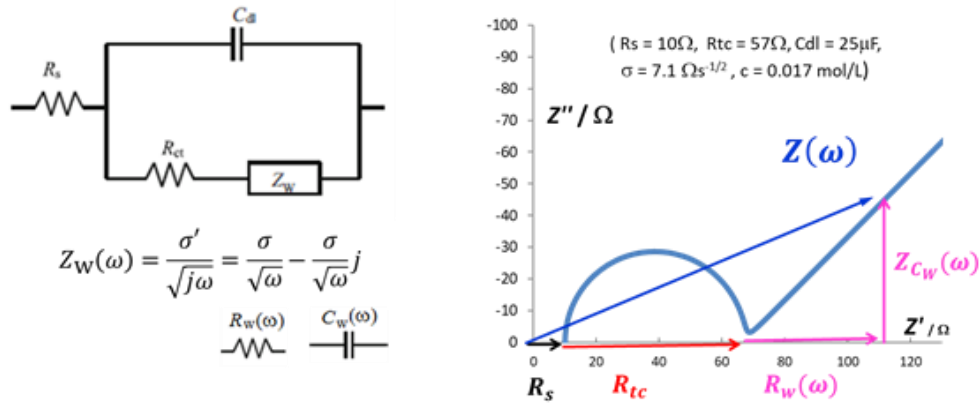
En el capítulo 6 se hará un uso frecuente de esta propiedad de los CPE de representar arcos de circunferencia con centro debajo del eje real.



**Fig. 3. 22** Aproximación de la zona de frecuencias medias de un diagrama real de Nyquist de una batería de Li-ion por un arco de circunferencia con el centro situado por debajo del eje horizontal.

### 3.4.2 Elemento Warburg.

La impedancia de los procesos de difusión fue tratada teóricamente por Warburg en 1899 [168]. Randles en 1947 [169] propuso el primer tratamiento de la impedancia conjunta de los procesos de resistencia óhmica, capacidad de doble capa, transferencia de carga y difusión. El circuito Randles y el diagrama de Nyquist calculado para ciertos valores de sus parámetros se muestran en la **Fig. 3. 23**. El parecido cualitativo entre el diagrama Nyquist del modelo de Randles y el diagrama Nyquist experimental de una batería (ver la **Fig. 3. 11**) es considerable. Nótese, sin embargo, que el arco de frecuencias medias es una semicircunferencia perfecta con centro en el eje real, lo que se ajusta mejor a superficies de electrodo lisas como las de mercurio líquido que se utilizaban en la época de Warburg y Randles.



**Fig. 3. 23** Modelo clásico de Randles para representar la impedancia de un electrodo. La impedancia de difusión aparece como la línea recta de bajas frecuencias, se conoce como impedancia de Warburg y corresponde a la expresión  $Z_W$  indicada. El diagrama se ha calculado para los valores de los parámetros señalados.

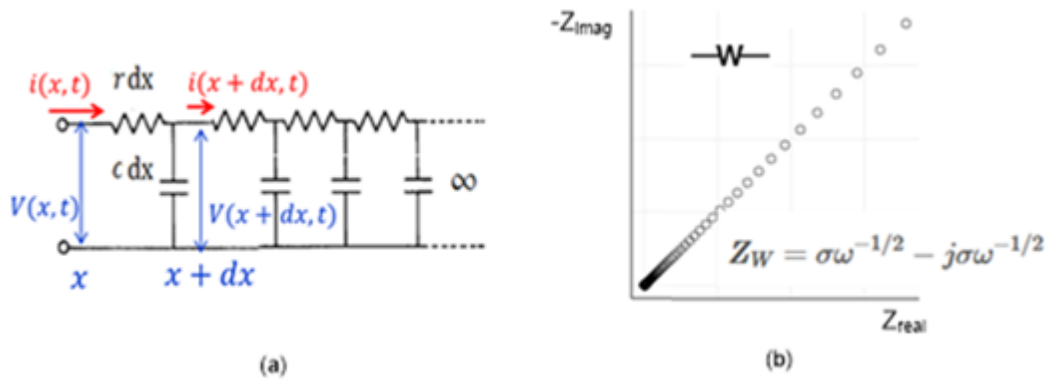
Los argumentos matemáticos de Warburg para tratar la impedancia de difusión iónica están fuera de nuestros objetivos. Afortunadamente, el fenómeno de difusión puede reproducirse mediante una línea de transmisión [170], ya que las mismas ecuaciones diferenciales que describen la línea de transmisión describen el proceso de difusión.

Cuando la difusión es del tipo plano seminfinito (que correspondería a la difusión de iones de  $\text{Li}^+$  entre las inmediaciones de la interfase y el seno del electrolito) la línea de transmisión es una línea de transmisión de longitud infinita con resistencias y condensadores de valor constante y uniformemente distribuidos, ver **Fig. 3. 24a**. En este caso, la impedancia de la línea de transmisión, y por tanto la impedancia de la difusión, se puede representar por la expresión de la impedancia de Warburg.

La impedancia de Warburg depende de la frecuencia y a su vez puede considerarse como la conexión en serie de una resistencia (de Warburg) y una impedancia capacitiva, ambas de igual valor ( $\sigma\omega^{-1/2}$ ), pero no constantes sino dependientes de la frecuencia. En la **Fig. 3. 24** puede verse que su representación genera la línea de  $-45^\circ$  en un diagrama de Nyquist.

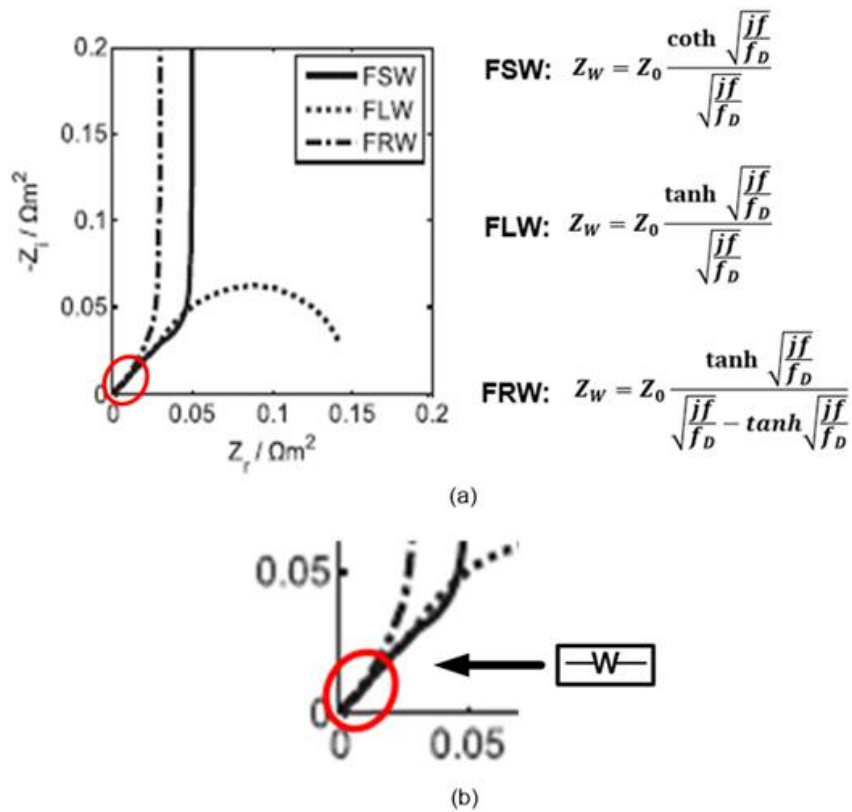
Una relación más es posible presentar. El elemento de Warburg es un caso particular de CPE en el que la fase es de  $-45^\circ$ , como puede comprobarse en la definición (3.19) de elemento CPE cuando  $n = 1/2$ .

Existen otras modalidades de difusión, éstas de tipo finito, que tienen lugar en las baterías (por ejemplo, en los poros de los electrodos o en el interior de las partículas sólidas que los forman) y que dan lugar a impedancias de difusión de expresiones más complejas, como son las impedancias de Warburg de espacio finito (FSW), la impedancia de Warburg de línea finita (FLW) y la impedancia de Warburg de radio finito (FRW). Los diagramas de Nyquist de estas impedancias [171] así como sus expresiones se muestran en la **Fig. 3. 25a**.



**Fig. 3. 24** a) La línea de transmisión infinita de elementos  $r$  y  $c$  uniformemente distribuidos y constantes es un circuito equivalente que reproduce el proceso de difusión lineal semiinfinita. b) La impedancia de esta línea de transmisión se llama Elemento de Warburg equivalente y aparece como una línea recta inclinada  $-45^\circ$  en un diagrama de Nyquist.

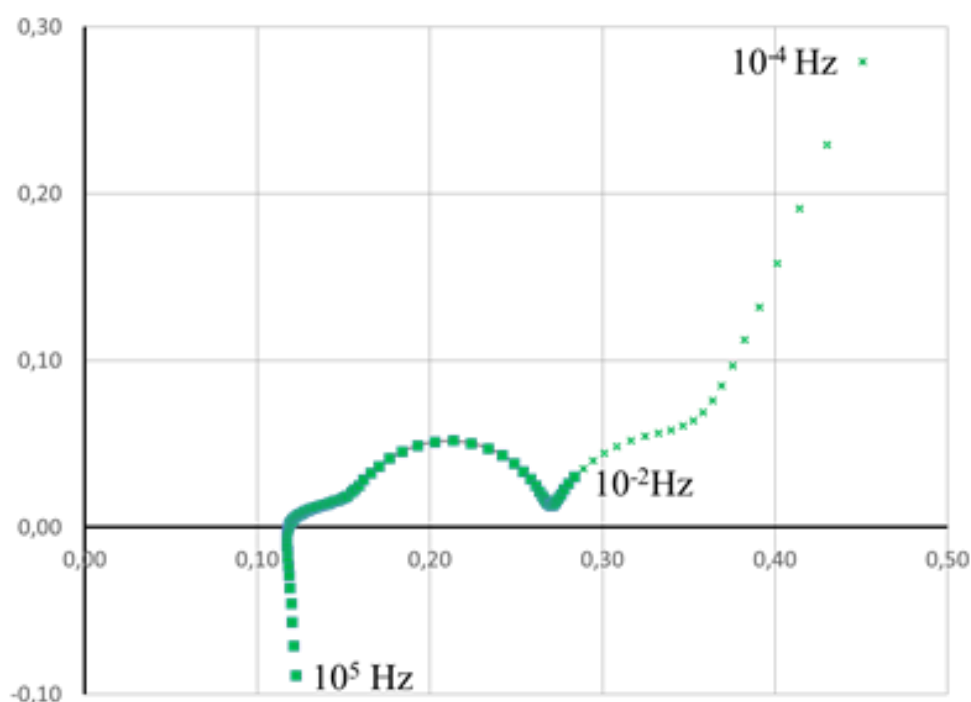
Sin embargo, en la región de frecuencias altas de la difusión, en los tres casos la impedancia es la misma y se puede aproximar por una línea de pendiente  $-45^\circ$ , esto es, por el elemento de Warburg de la **Fig. 3. 25b**.



**Fig. 3. 25** a) Diagramas de Nyquist y expresiones de las impedancias de Warburg del tipo FSW, FLW y FRW.  $Z_0$  es la impedancia de difusión a frecuencia cero y  $f_D$  es la frecuencia característica de difusión b) Detalle del diagrama de Nyquist de las impedancias de Warburg anteriores a frecuencias altas: esta zona corresponde a una recta de pendiente  $-45^\circ$  en los tres casos.

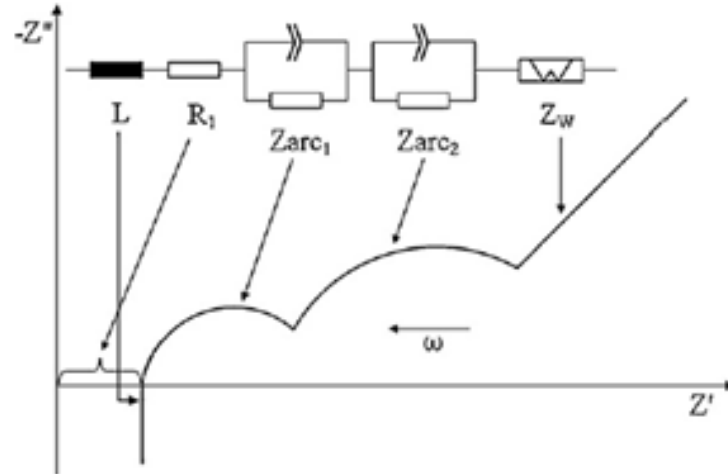
En la práctica, cuando se hace una medida EIS para estudiar la impedancia de la batería, lo habitual es estudiar la difusión sólo en la parte que corresponde a sus frecuencias más altas. En la **Fig. 3. 26** se muestra la parte del espectro de una batería que habitualmente es objeto de estudio en el ámbito de la ingeniería. La parte de la zona de difusión a frecuencias más bajas, la que corresponde a los marcadores de trazo fino que se aleja de  $-45^\circ$ , no suele ser objeto de modelado salvo en estudios muy específicos que suelen estar fuera del ámbito de la ingeniería.

Por lo tanto, a efectos prácticos, se puede emplear el elemento de Warburg de la **Fig. 3. 24b** para modelar la sección 5 correspondiente a la difusión en los diagramas de Nyquist de baterías.



**Fig. 3. 26** Diagrama de Nyquist real de una batería de Li-ion. En marcador grueso se muestra la parte del espectro con la que se trabaja y que para la zona de difusión incluye sólo las frecuencias más altas, que puede aproximarse por una recta inclinada  $-45^\circ$  correspondiente a una impedancia de Warburg lineal semiinfinita.

En resumen, del modelo propuesto en la **Fig. 3. 19** que empleaba circuitos RC paralelo para modelar las secciones 3, 4 y 5 (correspondientes a la SEI, la transferencia de carga, la capacitancia de doble capa y la difusión) se pasa a un modelo del tipo mostrado en la **Fig. 3. 27** [166] en el que se sustituyen esos circuitos RC paralelo por resistencias en paralelo con CPEs para las secciones 3 y 4 (SEI y transferencia de carga y capacitancia de doble capa) y elementos de Warburg para la sección 5 (difusión). En el capítulo 6 haremos un uso extensivo de estas representaciones.



**Fig. 3. 27** Modelo de batería empleando CPEs y elementos de Warburg.

### 3.5 Resumen.

Uno de los objetivos de este trabajo de tesis es caracterizar el aumento de impedancia y la consiguiente pérdida de potencia que se originan a lo largo de la vida de uso de una batería. Para ello, la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es una herramienta fundamental por su carácter no destructivo y su potencial analítico. Un experimento EIS correctamente realizado y adecuadamente interpretado proporciona valiosa información diagnóstica del estado de impedancia de los materiales que componen el dispositivo. El experimento EIS consiste en la aplicación de una señal senoidal de pequeña amplitud y el registro de la respuesta, que debe ser también senoidal. Este experimento se repite a varias frecuencias. Para cada frecuencia aplicada, el experimento EIS mide la oposición que muestra el sistema a la circulación de corriente a su través. La teoría EIS es la encargada de interpretar los resultados obtenidos.

En este capítulo 3 se sientan las bases para aplicar la técnica y la teoría EIS al estudio de la impedancia de las baterías de iones de litio. La organización del capítulo comienza con los elementos básicos de la teoría de circuitos, resistencia, bobina y condensador, y sus combinaciones, para los cuales las impedancias calculadas son plenamente coincidentes con las medidas. El problema con la impedancia de una celda electroquímica es que su delicada medida, que se tratará en el siguiente capítulo, requiere una interpretación basada en la similitud de las zonas del diagrama de Nyquist experimental con las impedancias de elementos de circuito básicos.

Para abordar el problema, se dedica una sección a describir la respuesta de impedancia teórica de los procesos físicos y electroquímicos internos en la celda. Algunos de estos procesos tienen impedancia análoga a la de los elementos básicos (bobina de alta frecuencia, resistencia óhmica de electrones e iones, resistencia de transferencia de carga cuando la corriente es pequeña). Otros procesos tienen impedancias sólo parecidas a las de los elementos básicos (condensador de doble capa eléctrica), o actúan en paralelo por coincidir en la misma zona y están afectados por las irregularidades de la superficie de los electrodos porosos (doble capa y transferencia de

carga, que conducen a arcos achatados). Y también existen procesos cuya impedancia teórica es bien diferente a la de los elementos básicos (difusión).

En consecuencia, y como sección final, se presentaron nuevos elementos de circuito, los CPEs y el Warburg, que no son elementales y tienen un fuerte carácter distribuido. El paralelo  $R_{tc}||CPE$  se entiende como el resultado integrado, en una superficie de electrodo irregular, de la distribución de elementos básicos Voigt (infinitos paralelos  $r_{tc}||C_{dl}$ ) y permite ajustar los arcos achatados del diagrama Nyquist experimental de la batería. El Warburg equivale a una línea de transmisión infinita y permite ajustar las rectas de difusión de baja frecuencia.

Una vez pertrechados del lenguaje y las ideas básicas de EIS, en el capítulo 4 se abordarán los aspectos experimentales de la medida EIS en baterías, en el capítulo 5 se podrá analizar el envejecimiento de la impedancia de las baterías mediante medidas EIS y en el capítulo 6 se procederá a la obtención de un circuito equivalente exacto para ajustar e interpretar con más precisión la impedancia medida en baterías.



## 4. Determinación de los parámetros adecuados para llevar a cabo la medida de EIS.

En los capítulos anteriores se ha recogido de forma abreviada el estado del arte en el que se enmarca este trabajo: se ha descrito qué son las baterías de ion litio, así como los aspectos más relevantes de la técnica EIS para su aplicación al estudio de las baterías.

Llegados a este punto, podría pensarse que la aplicación de la técnica EIS a las baterías es inmediata, pero no es así.

Revisando la bibliografía existente se comprueba que no hay una metodología o procedimiento sistematizado que permita la obtención de una medida válida con la técnica EIS.

Por tanto, el primer paso que se ha planteado en este trabajo es cómo desarrollar un método que nos permita realizar una medida de la impedancia de la batería mediante la técnica EIS que garantice que los resultados sean válidos, precisos y de los que se pueda extraer información fiable para sacar conclusiones acerca de la batería estudiada.

Tras un exhaustivo estudio se ha logrado sistematizar un método que permite llevar a cabo una medida válida y precisa con la técnica EIS para una batería de ion litio. Fruto de esta investigación se ha publicado un artículo Q1 [172] donde se difunde dicho método. En este capítulo, que es una de las contribuciones novedosas de este trabajo, se explicará con detalle este método.

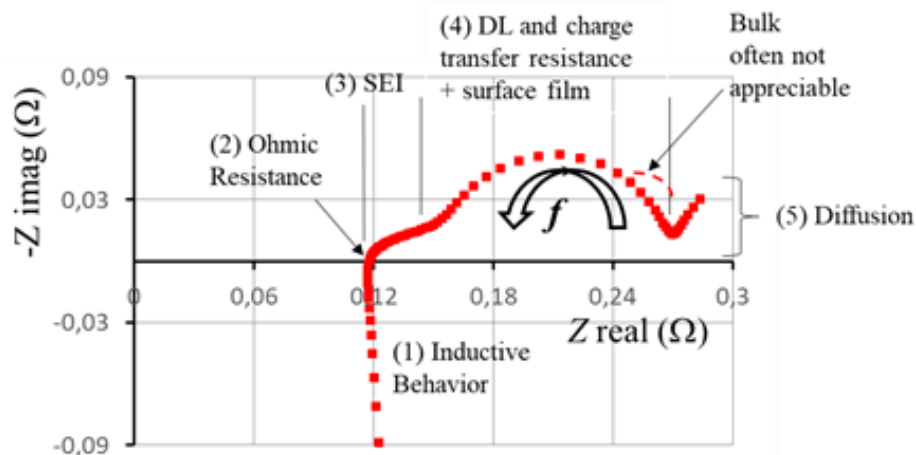
Para desarrollar y validar el método se utilizaron una batería de ion litio de 2.6 Ah (con grafito y fosfato de hierro y litio como materiales activos) y una batería de ion litio de 1.35 Ah (con grafito y óxido de cobalto y litio como materiales activos). En este método se tienen en cuenta los límites impuestos por la batería, los instrumentos empleados y el tipo de ensayo, y se utilizan las relaciones Kramers-Kronig (K-K) para seleccionar los mejores valores posibles [173] en el apartado 4.3.

### 4.1 Aspectos teóricos.

Para representar y analizar los resultados de los ensayos EIS la herramienta más utilizada es un diagrama de Nyquist [146], en el que se representa la componente imaginaria frente a la componente real de la impedancia de la batería a cada frecuencia. Este tipo de diagramas permiten obtener gran cantidad de información de las baterías ensayadas. Ahora bien, estos diagramas deben cumplir una serie de condiciones: deben ser repetibles, no tener ruido y generalmente mostrar cinco zonas distintas, cada una de ellas identificable con un proceso interno de la batería. Aunque en el capítulo anterior ya se mostró el aspecto de uno de estos diagramas de Nyquist para una batería de Li, para comodidad del lector, también se incluye aquí esta **Fig. 3. 11** nombrada aquí como **Fig. 4. 1** así como la enumeración de las cinco zonas en que se divide y los comentarios asociados a ellas. Estas cinco zonas son de mayor a menor frecuencia:

- Zona 1, que muestra el comportamiento inductivo de la batería a frecuencias altas.
- Zona 2, en realidad es el punto de corte de la curva de impedancia con el eje real, y que corresponde al valor de la resistencia óhmica de la batería.
- Zona 3, relacionada con la interfase sólido-electrolito (SEI) del electrodo de grafito.
- Zona 4, que representa la capacitancia de doble capa y la resistencia de transferencia de carga. A veces en la zona de menor frecuencia de esta zona, limitando ya con la zona 5, aparece un arco relacionado con la impedancia de los electrodos. Esa impedancia se debe a la resistencia al flujo de electricidad a través del interior de las partículas de material activo, la resistencia al flujo de iones a través de los poros de los composites de los electrodos y al recubrimiento no homogéneo de los colectores [147].
- Zona 5, que representa el proceso de difusión [148], [149].

Como también se comentó, en ocasiones el diagrama de Nyquist no muestra las cinco zonas. Puede ocurrir que las zonas 3 y 4 no puedan distinguirse debido a que las constantes de tiempo de los procesos involucrados son muy similares.



**Fig. 4. 1** Diagrama de Nyquist experimental óptimo de una celda LCO que muestra los cinco procesos característicos de una batería de Li-ion. Se ha añadido en la parte de bajas frecuencias de la zona 4 la observación de que en otras celdas puede aparecer un pequeño hombro [147], [150].

Obtener un diagrama de Nyquist válido para el análisis no es inmediato. Como se indicaba anteriormente estos diagramas deben ser repetibles, mostrar los procesos característicos que tienen lugar en la batería y no tener ruido. Para asegurar que se cumplen estos requisitos hay que determinar los límites dentro de los que debe llevarse a cabo el ensayo. Estos límites están definidos por un conjunto de parámetros que caracterizan la ejecución del ensayo EIS: valor de la tensión de offset, valor de la corriente de alterna empleada, intervalo de frecuencias a las que se mide la impedancia, número de puntos medidos por década, tiempo de pausa después de un cambio de la

temperatura ambiente y tiempo de pausa después de un cambio del estado de carga de la batería.

Determinar el valor de estos parámetros no es una tarea inmediata y en la literatura científica solamente se pueden encontrar recomendaciones generales acerca de cómo obtener esos valores [139].

Muchos estudios presentan ensayos EIS [146], [174], [175] [176] pero no cómo han obtenido los valores adecuados de los parámetros que permiten determinar diagramas de Nyquist válidos. Solamente una publicación [23] indica que hay que realizar una serie de ensayos previos para obtener valores adecuados para los parámetros para posteriormente realizar correctamente los ensayos definitivos, aunque no explica qué método ha seguido para la obtención de esos valores.

Para rellenar esa laguna, se ha desarrollado un método que sistematiza los ensayos preliminares que permiten obtener valores adecuados para estos parámetros que garantizarán que los ensayos EIS realizados posteriormente generen diagramas de Nyquist válidos.

El valor de la impedancia de la batería que se obtiene a partir de estos diagramas de Nyquist depende de la temperatura, el estado de carga de la batería y el número de ciclos de carga/descarga que haya sufrido [147]. Estos factores a su vez pueden afectar a los valores que se obtienen para los parámetros, pero en ningún caso a la metodología.

#### **4.1.1 Criterios para determinar la validez de los ensayos EIS.**

Cuando se hace un ensayo EIS a un sistema, una batería en este caso, las diferencias entre la impedancia medida y la impedancia real se deben a errores sistemáticos y errores aleatorios.

Los errores aleatorios, de valor medio cero, proceden de la integración de señales temporales que contienen ruido originado por los sistemas de medida o por la propia batería.

Los errores sistemáticos pueden deberse a:

-Causas instrumentales: en especial en sistemas de baja impedancia, como es el caso de las baterías en la zona de alta frecuencia, la inductancia de los cables de conexión puede aparecer en la impedancia medida de la batería.

-El sistema, la batería en este caso, tiene una respuesta no lineal al estímulo o no está estabilizada (por ejemplo, cambia con el tiempo). O, dicho de otra forma, hay errores sistemáticos cuando el sistema no es lineal y/o estacionario.

Hay que asegurar, pues, que tanto los errores sistemáticos como los aleatorios no falsean los datos obtenidos. En primer lugar, se resolverá el problema de los errores sistemáticos y después el de los errores aleatorios.

A su vez, dentro de los errores sistemáticos, se abordará primero cómo asegurarse de que el sistema (la batería) sea lineal y estacionario, para garantizar que la medida e interpretación de un espectro de impedancia como el mostrado en la **Fig. 4. 1** sean válidas. En la práctica el sistema se considera estacionario si la medida del espectro de impedancia  $Z(\omega)$  no cambia con el tiempo al repetir el experimento, esto es, si el experimento previo no cambió el estado del sistema. Y se considera lineal si el espectro de impedancia  $Z(\omega)$  no cambia al repetir el experimento con corrientes o tensiones ligeramente distintas.

Asegurar que se cumplen ambas condiciones puede hacerse mediante la repetición de ensayos. Si se repiten los ensayos variando ligeramente las tensiones o corrientes aplicadas y los espectros de impedancia generados son idénticos (excepto por los errores aleatorios), el sistema se considera lineal. Si se repiten los ensayos en las mismas condiciones y los espectros de impedancia generados son idénticos (excepto por los errores aleatorios), el sistema se considera estacionario. Pero esta forma de comprobar la validez de la medida puede llegar a ser bastante errática y depende en gran medida de la experiencia de la persona que lleve a cabo el experimento.

Otro medio para confirmar que los sistemas son lineales y estables, condiciones imprescindibles para validar un test EIS, es emplear las relaciones de Kramers-Kronig (K-K) [165], [177]. Las relaciones de K-K, que están basadas en el principio de causalidad [178], establecen que la parte real y la parte imaginaria de cualquier función impedancia son interdependientes, siempre que se cumplan las condiciones de:

-Causalidad: la respuesta debe estar relacionada solamente con la señal de excitación

-Linealidad: sólo debe estar presente el término de primer orden en la señal de respuesta.

-Estabilidad: el sistema no cambia con el tiempo ni continúa oscilando cuando se elimina la señal de excitación. Por tanto, si es estable implica que el sistema también es estacionario.

-Finitud: la parte real y la parte imaginaria de la función impedancia deben tener valor finito en todo el rango de frecuencias  $0 < \omega < \infty$ .

Las relaciones de K-K nos dicen que cuando se cumplen estas condiciones la función parte imaginaria  $Z''(\omega)$  y la función parte real  $Z'(\omega)$  se pueden obtener una a partir de la otra mediante la siguiente transformación integral:

$$Z''(\omega) = -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (4.1)$$

$$Z'(\omega) = Z'(\infty) + \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (4.2)$$

Bode fue el primero que empleó las relaciones de K-K para verificar los datos de impedancia [179]. Particularizó el método para relacionar la amplitud y la fase de impedancias eléctricas:

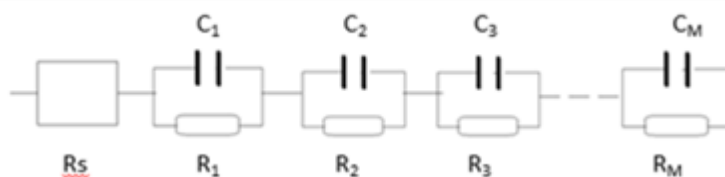
$$\varphi(\omega) = \left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{\ln |Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad (4.3)$$

$$\ln |Z(\omega)| = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varphi(x)}{x - \omega} dx \quad (4.4)$$

Más adelante, Macdonald, Orazem y otros autores [179], [180], [181] aplicaron este trabajo a la espectroscopía de impedancia electroquímica. Si las partes real e imaginaria medidas de la impedancia de la batería no cumplen las relaciones de K-K significa que (dando por hecho que las condiciones de causalidad y finitud se cumplen) el sistema no es lineal y/o estable y, por tanto, está afectado por errores sistemáticos causados por fenómenos no lineales o dependientes del tiempo [182].

La principal dificultad de la aplicación de las relaciones de K-K es que la integración debe hacerse desde la frecuencia cero hasta la frecuencia infinito, pero las medidas de impedancia se hacen sólo dentro de un intervalo finito de frecuencias. Como consecuencia, en caso de no cumplirse las condiciones de K-K no puede asegurarse si se debe a problemas derivados de la integración o si es que el sistema no cumple las condiciones requeridas. Esto hace necesario extender el intervalo de frecuencias mediante extrapolación. Se han propuesto varios métodos, [183], [184], [185] para extender el intervalo de frecuencias mediante extrapolación, pero presentan limitaciones que no permiten un uso generalizado de los mismos.

Un enfoque distinto propuesto por Agarwal [186] es modelar la impedancia medida empleando una resistencia  $R_S$  en serie con  $M$  circuitos de Voigt, ver **Fig. 4. 2**.



**Fig. 4. 2** Modelo de circuito equivalente sin significado físico para el ajuste matemático de los datos de impedancia experimental.

Un circuito de Voigt es un condensador en paralelo con una resistencia, y  $M$  sería el número de medidas de impedancia realizadas para obtener el espectro. Por definición, como un circuito R-C paralelo cumple con las relaciones de K-K, el circuito de la **Fig. 4. 2** también cumple las relaciones de K-K. Así, si el espectro de impedancia medido se puede ajustar mediante este modelo se puede asegurar que los datos de impedancia cumplen las relaciones de K-K, y sin necesidad de extrapolar el intervalo de frecuencias a cero e infinito. La desventaja de este método es que hay que llevar a cabo un ajuste mediante mínimos cuadrados no lineales complejos (CNLS) que minimiza la siguiente

suma de errores cuadráticos. El valor mínimo de esta suma al cuadrado es lo que se considera bondad de ajuste en esta tesis.

$$S^2 = \sum_{i=1}^M W_i \left( [Z_{re,i} - Z_{re}(\omega_i)]^2 + [Z_{im,i} - Z_{im}(\omega_i)]^2 \right) \quad (4.5)$$

Donde

$$W_i = \left( [Z_{re,i}]^2 + [Z_{im,i}]^2 \right)^{-1} \quad (4.6)$$

En las ecuaciones anteriores ( $Z_{re,i}$ ,  $Z_{im,i}$ ) son los valores medidos experimentalmente, mientras que ( $Z_{re}(\omega_i)$ ,  $Z_{im}(\omega_i)$ ) son los valores teóricos de la impedancia del modelo de la **Fig. 4. 2**.

La principal desventaja de este método es que requiere que se proporcione un conjunto de valores iniciales. Para evitar el ajuste mediante mínimos cuadrados no lineales complejos y la necesidad de proporcionar valores iniciales, Boukamp [187] emplea el circuito equivalente propuesto por Agarwal, **Fig. 4. 2**, pero realiza el ajuste mediante ecuaciones lineales, eliminando posibles problemas de no convergencia. También aquí, los  $M$  datos medidos experimentalmente ( $Z_{re}$ ,  $Z_{im}$ ) se ajustan mediante  $M$  elementos de Voigt, de forma que:

$$Z_{re}(\omega_i) = R_s + \sum_{K=1}^M \frac{R_k}{1+(\omega_i \tau_k)^2} \quad (4.7)$$

$$Z_{im}(\omega_i) = \sum_{K=1}^M \frac{\omega_i R_i \tau_k}{1+(\omega_i \tau_k)^2} \quad (4.8)$$

Si se fijan las constantes de tiempo  $\tau_k$  como  $\tau_k = R_k C_k = [\omega_k]^{-1}$ , donde  $\omega_k$  son las frecuencias a las que se realizaron las medidas, y empleando escala logarítmica en el eje de frecuencias la función de ajuste depende linealmente de  $R_k$ .

Por tanto, y a modo de resumen, de esta forma se consigue ajustar los datos experimentales mediante el modelo  $R_s-(RC)_{m=1,M}$  de la **Fig. 4. 2**, sin necesidad de hacer extrapolaciones a frecuencias cero e infinito y con un método de ajuste lineal que no requiere de un conjunto de valores iniciales adecuados para evitar problemas de no convergencia. También se eliminan los posibles errores sistemáticos derivados de un modelo no adecuado, puesto que el circuito de la **Fig. 4. 2**, por definición cumple con las relaciones de K-K.

Así, en caso de no superarse la prueba de K-K los errores sistemáticos se deberían a:

Errores de no linealidad, normalmente derivados del empleo de corrientes excesivamente altas.

Errores de estabilidad, asociados con la evolución en el tiempo de la batería durante la medida.

Los únicos errores sistemáticos que podrían no llegar a detectarse con las relaciones de K-K son aquellos relacionados con la zona de comportamiento inductivo cuando las frecuencias son muy altas. Este tipo de errores pueden permanecer enmascarados bajo buenos valores de bondad del ajuste. Afortunadamente, este tipo de errores normalmente está asociado con el cableado que conecta la batería al galvanostato, por lo que es fácilmente identificable y se puede tratar a posteriori.

Sin embargo, el método de Boukamp exige que los datos sean casi perfectos, esto es, que tanto los errores sistemáticos como los aleatorios sean bajos.

La prueba de K-K no detecta la presencia de errores aleatorios, sólo los sistemáticos, por lo que un buen valor de la bondad de ajuste de la prueba de K-K no garantiza que los datos sean válidos: un buen valor de la bondad de ajuste de la prueba de K-K es condición necesaria pero no suficiente para que los datos obtenidos sean válidos.

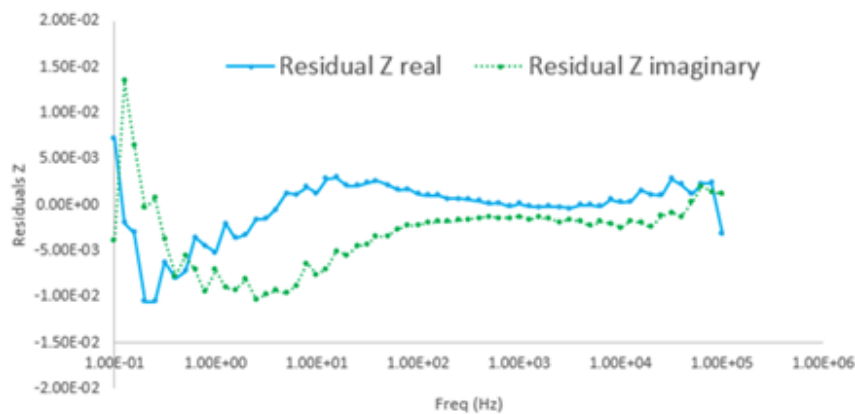
Para comprobar que los errores aleatorios no superan los límites admisibles, se calculan y analizan los siguientes residuales:

$$\Delta_{re}(\omega_i) = \frac{Z_{re,i} - Z_{re}(\omega_i)}{|Z(\omega_i)|} \quad (4.9)$$

$$\Delta_{im}(\omega_i) = \frac{Z_{im,i} - Z_{im}(\omega_i)}{|Z(\omega_i)|} \quad (4.10)$$

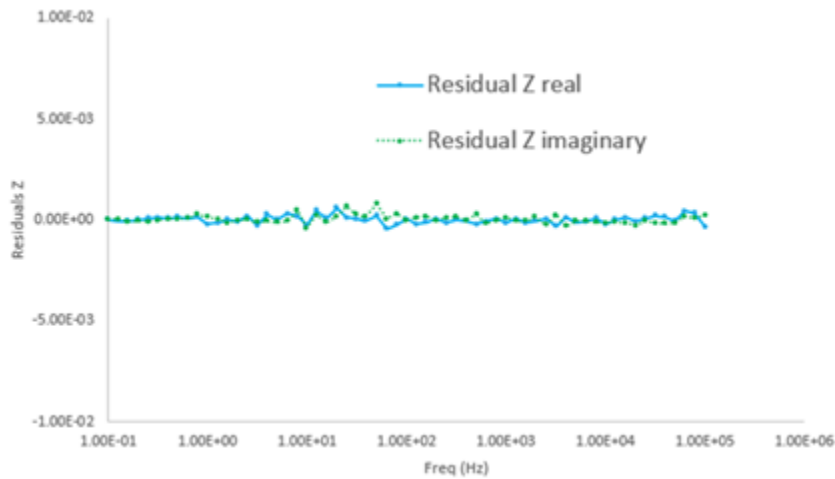
Donde  $Z_{re,i}$  y  $Z_{im,i}$  son las partes real e imaginaria del  $i$ -ésimo conjunto de datos (a frecuencia  $\omega_i$ ), y  $Z_{re}(\omega_i)$  y  $Z_{im}(\omega_i)$  las partes real e imaginaria de la función de modelado para la frecuencia  $\omega_i$ .  $|Z(\omega_i)|$  es el vector longitud (valor absoluto) de la función de modelado, (4.7) y (4.8). Estos residuales incluyen no sólo los errores sistemáticos sino también los errores aleatorios. La estructura de los errores aleatorios (ruido) se comprueba mediante estos residuales.

Para su análisis, estos residuales se representan en función del logaritmo de la frecuencia  $\omega$ . Las **Fig. 4. 3** y **Fig. 4. 4** muestran dos de estos gráficos, correspondientes a dos ensayos EIS distintos llevados a cabo con la misma batería.



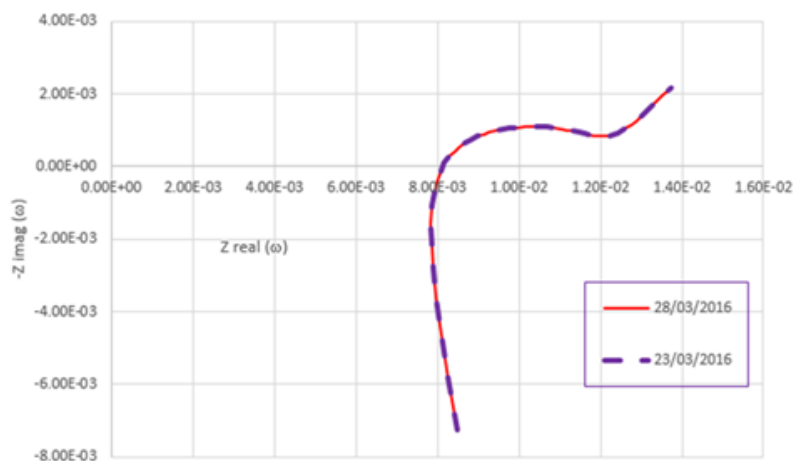
**Fig. 4. 3** Errores sistemáticos grandes.

La **Fig. 4. 3** corresponde a un ensayo EIS con grandes errores sistemáticos que no ha pasado el test de K-K. Las relaciones de K-K ya habían detectado los errores sistemáticos y no hubieran sido necesarias pruebas adicionales para descartar los datos, pero los residuales confirman que el valor de los errores sistemáticos es alto.



**Fig. 4. 4** Errores sistemáticos y aleatorios pequeños correspondientes a un ensayo EIS cuyos datos son válidos.

La **Fig. 4. 4** muestra la gráfica de los residuales correspondientes a un conjunto de datos válidos: tanto los errores sistemáticos como los aleatorios son pequeños. Estos datos habían pasado el test de K-K y, como era de esperar, los gráficos de los residuales confirman que los errores sistemáticos son pequeños. Pero para que los datos sean válidos los errores aleatorios también deben ser pequeños, como se puede apreciar en la **Fig. 4. 4**.



**Fig. 4. 5** Diagramas de Nyquist correspondientes a dos ensayos EIS en las mismas condiciones y realizados con un intervalo de cinco días.

Por último, se ha comprobado que un ensayo EIS que ha superado la prueba de K-K implica que la batería es un sistema estacionario. Para ello se ha repetido un mismo ensayo que había superado la prueba de K-K con un intervalo de cinco días y se han representado en un mismo diagrama de Nyquist los espectros correspondientes a ambos



ensayos. Ambos espectros son coincidentes, véase la **Fig. 4. 5**, lo que corrobora que el sistema es estacionario.

### **Materiales y equipamiento.**

Se dispone de un potenciostato/galvanostato Gamry Reference 3000 para llevar a cabo todo tipo de ensayos EIS, tanto los tests preliminares encaminados a determinar el valor de los parámetros antes mencionados como los ensayos EIS definitivos.

Este aparato proporciona una corriente máxima de 3 A, una frecuencia mínima de 10  $\mu$ Hz y una frecuencia máxima de 1 MHz. El número máximo de medidas que puede realizar por década de frecuencia es de 32000.

El Gamry Reference 3000 dispone de un software adicional que permite calcular las relaciones de K-K de acuerdo con el método de Boukamp, obtener la bondad del ajuste y calcular también los residuales de las partes real e imaginaria de las impedancias medidas tal y como se mostraban en las **Fig. 4. 3** y **Fig. 4. 4**.

Un valor pequeño de la bondad del ajuste indica que los datos obtenidos son lineales, causales y estables [187], mientras que los gráficos de los errores relativos permiten determinar la presencia de errores aleatorios significativos.

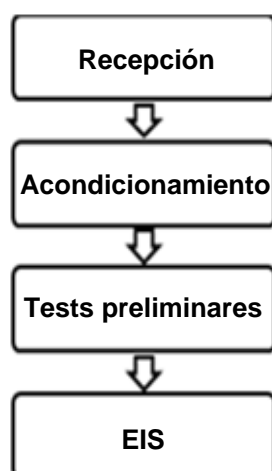
Para comprobar la validez del método se han empleado dos baterías de Li-ion distintas. Una de ellas de tecnología Hierro-Fosfato-Litio (LFP) y la otra de tecnología Litio-Óxido-Cobalto (LCO). La **Tabla 4 1** muestra un resumen de las características de ambas baterías. Además, la batería LFP era nueva mientras que la batería LCO estaba usada. Antes de llevar a cabo las pruebas para determinar los parámetros, como ocurre con cualquier otro tipo de prueba a que se sometan las baterías, son necesarios una serie pasos.

Primero tiene lugar el llamado comisionado de las baterías, consistente en identificar las baterías y pesarlas. A continuación, si las baterías son nuevas, se acondicionarán siguiendo las recomendaciones de la USABC [53].

El acondicionamiento consiste en realizar, a temperatura ambiente de 23 °C, tres descargas a corriente constante C/3, tres descargas a corriente constante C/2 y tres descargas a corriente constante C. Las cargas se realizarán siempre de acuerdo con el método indicado por el fabricante, y entre cargas y descargas se dejará reposar la batería para que tanto el comienzo de unas como otras la temperatura de la batería sea de 23 $\pm$ 2 °C.

A continuación, se realizarán descargas a corriente constante C/3 hasta que la capacidad descargada de la batería durante dos descargas no consecutivas difiera en menos de un 2%. Si las baterías no fueran nuevas el acondicionamiento consistiría en cuatro cargas descargas consecutivas a C/2.

Una vez acondicionadas las baterías, se procedería a realizar los tests preliminares para determinar el valor de los parámetros de los ensayos EIS y finalmente los ensayos EIS propiamente dichos. La **Fig. 4. 6** resume este proceso.



**Fig. 4. 6** Diagrama de flujo para la realización de ensayos EIS.

El propósito de los tests preliminares es determinar el valor de los siguientes parámetros: corriente continua aplicada a la batería, amplitud de la corriente de alterna aplicada, intervalo del barrido de frecuencias, número de medidas realizadas por década, tiempo de reposo entre ensayos después de un cambio de la temperatura ambiente y tiempo de reposo entre ensayos después de un cambio del estado de carga de la batería.

**Tabla 4 1** Principales características de las baterías ensayadas.

	<b>Celda 1</b>	<b>Celda 2</b>
Tecnología	LCO	LFP
Capacidad nominal C	1.35 Ah	2.6Ah
Corriente máxima de descarga	1.35 A (1 C)	70 A (27 C)
Corriente máxima de carga	1.35 A (1 C)	10 A (4 C)
Peso de la batería	26.84 g	74.34 g
Geometría de la batería	Prismatica	Cilindrica
DC Internal Resistance (10 A,1s)	–	10 m $\Omega$
Impedancia interna (1 kHz)	$\Omega$	6 m $\Omega$
Tensión nominal	3.7 V	3.3 V
Tensión de corte en descarga		2 V
Tensión de corte en carga	V	3.6 V
Ciclos de carga y descarga de vida	$\geq 300$ ciclos	1000 ciclos
Temperatura de funcionamiento	-10 a 50 °C	-30 a 55°C
País	Corea del Sur	E.E.U.U.
Aplicaciones	Móviles	Vehículos

## **4.2. Procedimiento de determinación de los parámetros de los ensayos EIS.**

### **4.2.1 Corriente continua aplicada a la batería.**

Los ensayos EIS se pueden clasificar en tres grupos:

- a) Ensayos con corriente continua nula y corriente alterna de baja amplitud
- b) Ensayos con corriente continua nula y corriente alterna de gran amplitud
- c) Ensayos con corriente continua no nula y corriente alterna de baja amplitud

En nuestro caso los ensayos serán del primer tipo, no se aplicará corriente continua a la batería para no modificar su estado de carga durante la realización de los ensayos EIS. Por tanto, el valor de la corriente continua será cero.

### **4.2.2 Amplitud de corriente alterna.**

El valor de la amplitud de la corriente alterna debe estar comprendido en un intervalo de valores que depende de las características de la batería y el galvanostato, así como del límite superior del intervalo de barrido de frecuencias.

El máximo valor de la amplitud depende del galvanostato y la batería. El valor mínimo de la amplitud depende del galvanostato, la frecuencia máxima del barrido de frecuencias y la ausencia de ruido en el espectro obtenido.

Cada galvanostato tiene su propio límite superior para la corriente que puede suministrar. El Gamry Reference 3000, cuando la corriente continua es cero, puede suministrar una corriente de alterna de amplitud máxima 3 A, aunque hay que indicarle el valor de la corriente en valores eficaces [188].

Los límites que impone la batería a la amplitud de la corriente alterna aplicada dependen de su impedancia interna. Siempre tiene que cumplirse que la batería se mantenga en su zona de funcionamiento lineal, lo que implica que la tensión de la batería no supere unos determinados valores. En el caso de una batería cuyos valores de impedancia sean estándar esa tensión estaría en torno a los 35 mV, mientras que para una batería de baja impedancia la tensión máxima que garantiza el funcionamiento lineal de la batería estaría en torno a los 7 mV [189].

Se fijan, pues, dos límites superiores para la amplitud de la corriente alterna, uno establecido por el galvanostato y otro por la batería. De los dos, se selecciona el de menor valor.

El límite inferior de la amplitud de la corriente alterna está determinado por el galvanostato y por la frecuencia máxima del barrido de frecuencia que se aplica.

En este caso, el galvanostato Gamry Reference 3000 fija un límite inferior de 1nA. Por otro lado, el límite inferior de la corriente alterna tiene que ser tal que a la frecuencia

máxima empleada en el ensayo la batería se mantenga dentro de su zona de comportamiento lineal. Cuando el valor de corriente continua aplicado es cero, como en este caso, el valor mínimo de la corriente de alterna es el resultado de multiplicar  $5\mu\text{A}$  por el cociente entre la frecuencia máxima y 100 kHz. De los dos límites posibles se elige el mayor. Por tanto, en este caso, el límite inferior fijado por el galvanostato queda descartado.

Pero, para obtener una tensión de batería libre de ruido, la corriente debe tener un valor mínimo, que normalmente es mayor que los límites inferiores impuestos por el galvanostato y la frecuencia máxima empleada. Así que, en la práctica, el límite inferior de la amplitud de la corriente de alterna vendrá fijado por la ausencia de ruido y no es necesario conocer de antemano el valor máximo que alcanza el barrido de frecuencia durante el ensayo.

En el método propuesto en este trabajo se tomará como valor de la corriente alterna uno comprendido entre los límites mínimo y máximo. De entre todos ellos se seleccionará aquel valor que genere un espectro que muestre (siempre que sea posible) todos los comportamientos característicos de una batería, ver **Fig. 3. 11**, y que tenga la mejor bondad de ajuste de K-K.

#### **4.2.3 Rango de barrido de frecuencias.**

La razón para usar un determinado intervalo para el barrido de frecuencias, hasta donde se sabe, no se ha explicado en trabajos previos [176], [190], [149]. Para determinarlo hay que tener en cuenta varios aspectos que se detallan a continuación.

En la **Fig. 4. 1**, el espectro EIS muestra la respuesta debida a los procesos que ocurren en la batería: conducción de electrones y migración de iones de  $\text{Li}^+$ , procesos de difusión líquida y sólida, procesos inductivos, etc. Estos procesos tienen constantes de tiempo distintas y en consecuencia se activan a distintas frecuencias. Cuando la espectroscopía de impedancia se lleva a cabo en un intervalo amplio de frecuencias se puede emplear para identificar y cuantificar la impedancia asociada con cada uno de estos procesos [191].

Por tanto, es necesario que el barrido de frecuencias sea tal que todos los procesos de la batería se muestren en el espectro EIS [192]. Los mismos procesos pueden tener distintas constantes de tiempo en diferentes modelos de baterías, por lo que cada modelo necesita un intervalo de frecuencias distinto.

El comportamiento inductivo a alta frecuencia puede estar causado por los cables que conectan la batería al galvanostato y se puede considerar como un error sistemático no detectado por las relaciones de K-K [193]. No es un problema serio pues existen métodos a posteriori para eliminar este error del espectro. El método propuesto en este trabajo emplea la zona de comportamiento inductivo para establecer el límite superior del barrido de frecuencia.

Durante el experimento el estado de carga de la batería no debe modificarse. Si se aplica una frecuencia muy baja, la batería pasará mucho tiempo en carga o descarga con el peligro de que se modifique su estado de carga. Este aspecto delimita el límite inferior del barrido de frecuencias.

Teniendo en cuenta lo expuesto, se propone seleccionar un intervalo de frecuencias que muestre todos los procesos de la batería, que no tenga ruido y la frecuencia mínima del barrido de frecuencias sea lo suficientemente grande para que no se modifique el estado de carga de la batería (lo que se traduce en que el tiempo que dura el experimento sea tan corto como sea posible) para que no se modifique el estado de carga de la batería. Si hay varios intervalos de frecuencia que cumplan con estas condiciones, se usarán las relaciones de K-K para elegir el mejor, aquel que tenga una mejor bondad de ajuste.

#### **4.2.4 Puntos por década.**

El número de puntos por década define la densidad de datos en un espectro de impedancia. Los datos están espaciados logarítmicamente y el número de puntos debe ser el mismo en todas las décadas.

Un gráfico con un número de puntos por década muy bajo puede suponer pérdida de información. Este hecho es el que determina el límite inferior de puntos por década.

En cuanto al límite superior viene determinado por el galvanostato y la batería. El galvanostato Gamry Reference 3000 limita a 32000 el número de puntos que puede tener un espectro, número de puntos suficiente para que no haya problema.

La batería debe permanecer en estado estacionario durante la ejecución del ensayo y si el número de puntos medidos por década aumenta también aumentan las posibilidades de perder el estado estacionario. Esto es así porque la cantidad de frecuencias distintas por década que se aplican a la batería durante el barrido dependen del número de puntos por década indicado. El barrido de frecuencias no es continuo, no se aplican a la batería todas las frecuencias del intervalo del barrido de frecuencias, sólo aquellas a las que se tiene que medir la impedancia y que el galvanostato calcula en función del número de puntos medidos por década especificado. A mayor número de puntos medidos por década mayor número de frecuencias por década se aplican a la batería y más tiempo dura el ensayo. A mayor número de frecuencias por década aplicadas, más tiempo estará la batería en carga o descarga cuando las frecuencias aplicadas están cercanas al límite inferior del intervalo del barrido de frecuencias, y por tanto aumentan las posibilidades de cambio del estado de carga de la batería y la consiguiente pérdida del estado estacionario.

En el método propuesto en este trabajo, el número de puntos por década seleccionado debe ser tal que no haya pérdida de información, se muestren todas las zonas características del espectro, no supere el número de puntos total impuesto por el galvanostato y que el tiempo de ejecución del ensayo no sea excesivo. De entre los

valores que cumplan con estas condiciones se toma aquel que obtenga una mejor bondad de ajuste de K-K.

#### **4.2.5 Tiempo de pausa después del cambio de SOC.**

Cuando se cambia el estado de carga de una batería, ésta necesita un tiempo de reposo hasta alcanzar el equilibrio interno. Será en ese momento cuando esté lista para someterse a un ensayo EIS.

Algunos estudios recomiendan un tiempo de reposo entre 15 y 90 minutos [23], pero este tiempo depende de factores como el estado de carga final, la temperatura ambiente y la corriente de carga o descarga, pudiendo alargarse este período de reposo varias horas. Con estados de carga finales cercanos a la descarga completa, con temperaturas ambiente bajas y con corrientes de carga o descarga elevadas el tiempo necesario para que la batería se equilibre crece. Pero no es posible determinar a priori, aun conociendo las condiciones en las que se varió el estado de carga de la batería, cuál será el tiempo necesario para que se equilibre.

En el método propuesto en este trabajo, a modo de sistema universal y prescindiendo de las condiciones en que se produce el cambio de estado de carga, una vez que finaliza el proceso de cambio de estado de carga se realizan varios ensayos para diferentes tiempos de reposo para determinar cuándo la batería alcanza el equilibrio. Cuando los diagramas de Nyquist de dos ensayos consecutivos son iguales se considera que la batería ha alcanzado el equilibrio. A partir de ahí se elige el período de reposo que obtenga una mejor bondad de ajuste con las relaciones de K-K.

#### **4.2.6 Tiempo de pausa después del cambio de temperatura.**

Al igual que en el caso anterior, cuando hay un cambio de temperatura ambiente la batería necesita un tiempo de reposo para alcanzar de nuevo el equilibrio interno y estar en condiciones de someterse a ensayos EIS.

El sistema empleado para determinar el tiempo de reposo es análogo al anterior. Una vez que se ha producido el cambio de temperatura ambiente se realizan varios ensayos para diferentes tiempos de reposo para determinar cuándo la batería alcanza el equilibrio. Cuando los diagramas de Nyquist de dos ensayos consecutivos son iguales se considera que la batería ha alcanzado el equilibrio. A partir de ahí se elige el período de reposo que obtenga una mejor bondad de ajuste con las relaciones de K-K.

### **4.3 Resultados experimentales.**

Los tests preliminares se han hecho con la batería cargada al 50% y temperatura ambiente de 23 °C, excepto cuando fue necesario determinar el tiempo de reposo después de un cambio del estado de carga o de la temperatura ambiente.

En cuanto a las relaciones de K-K se considera que se supera la prueba cuando la bondad del ajuste, determinada por el valor óptimo  $S_{opt}^2$  en la ecuación (4.5), es del orden

de  $10^{-7}$  o menor, de acuerdo con Boukamp de las ecuaciones (4.7) y (4.8). El error en la medida del espectro de impedancia se estima como la raíz cuadrada de la bondad del ajuste.

### 4.3.1 Amplitud de corriente alterna.

Todos los tests para determinar la amplitud de la corriente de alterna se han realizado con el mismo intervalo para el barrido de frecuencias: de  $10^{-1}$  Hz a  $10^5$  Hz. Se emplean valores eficaces para la corriente porque así es como hay que indicarlos al galvanostato Gamry Reference 3000.

El límite superior impuesto por el galvanostato Gamry Reference 3000 es de 1,8 A rms (3 A de amplitud).

En el caso de la Batería 1, para que su tensión no exceda los 25 mV rms (35 mV de amplitud) como su impedancia interna es de  $124 \text{ m}\Omega$  (tomando como referencia el valor de la impedancia a 1 kHz) el valor de la corriente alterna no debe superar los 0.2 A rms. Se elige este valor como límite superior porque es menor que el fijado por el galvanostato [194].

Para la Batería 2, como su impedancia interna es de  $6 \text{ m}\Omega$ , la corriente máxima para que la tensión de la batería no supere los 25 mV rms es de 4.16 A rms. En este caso se toma como límite superior el fijado por el galvanostato que es el menor de ambos: 1,8 A rms.

El límite inferior de corriente impuesto por la frecuencia máxima del barrido de frecuencia es de  $5 \text{ }\mu\text{A}$  ( $3.6 \text{ }\mu\text{A}$  rms), ya que la frecuencia máxima es  $10^5$  Hz (si por ejemplo hubiera sido  $10^{-4}$  Hz el valor mínimo de la corriente hubiera sido de  $5 \cdot 10^{-1} \text{ }\mu\text{A}$ ). El valor mínimo de corriente impuesto por el galvanostato es de 1 nA, menor que el anterior, y por tanto se descarta.

Sin embargo, después de varios tests para obtener un diagrama de Nyquist libre de ruido, la corriente mínima necesaria es de  $3.9 \cdot 10^{-3}$  A rms para la batería 1 y  $4 \cdot 10^{-2}$  A rms para la batería 2. Estos valores se toman como límite inferior ya que son mayores que los  $3.6 \text{ }\mu\text{A}$  rms fijados por la frecuencia máxima,  $10^5$ , del barrido de frecuencias.

Así, para la Batería 1 los límites inferior y superior de corriente son  $3.9 \cdot 10^{-3}$  A rms y 0.2 A rms respectivamente. Para la Batería 2 los límites inferior y superior de corriente son  $4 \cdot 10^{-2}$  A rms y 1.8 A rms respectivamente.

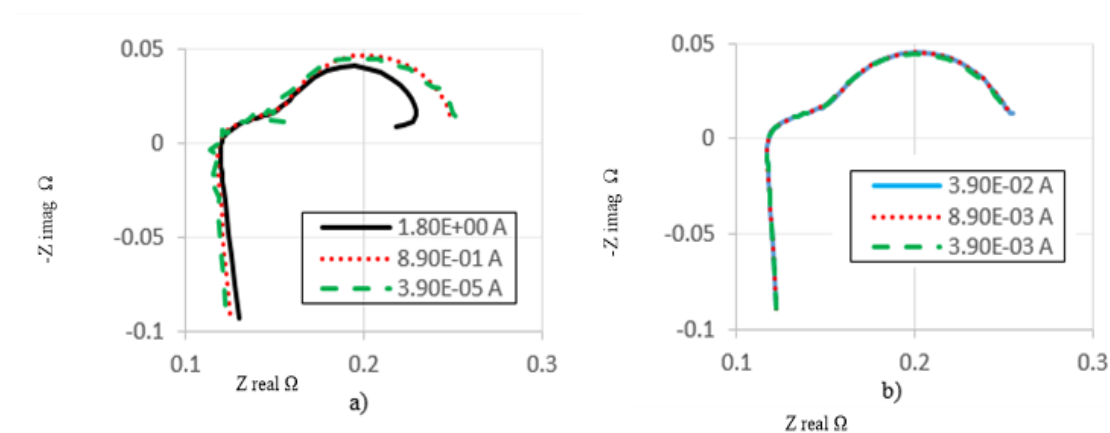
En la **Fig. 4. 7** se muestran diagramas de Nyquist de la Batería obtenidos con distintos valores de corriente alterna. El proceso de difusión no se muestra en ninguno de los diagramas porque el límite inferior del intervalo de barrido de frecuencias empleado es demasiado alto. Esto se corregirá en el siguiente paso.

En la **Fig. 4. 7a** se muestran diagramas de Nyquist que no son válidos. Cuando el valor de la corriente alterna es  $3.9 \cdot 10^{-5}$  A rms, valor que está fuera del intervalo de

valores de corriente alterna fijado anteriormente, el diagrama de Nyquist claramente tiene ruido. En la misma **Fig. 4. 7a** para un valor de la corriente de 1.8 A rms, también fuera del intervalo de corrientes determinado, el diagrama de Nyquist aparentemente no tiene ruido, pero no tiene la forma correcta, se retuerce en la zona de bajas frecuencias, por lo que tampoco sería adecuado. Que el valor de la corriente alterna empleada esté dentro de los límites prefijados es condición necesaria pero no suficiente para que el diagrama de Nyquist obtenido sea válido. También en la **Fig. 4. 7a** puede verse el diagrama de Nyquist correspondiente un valor de corriente de  $8.9 \cdot 10^{-1}$  A rms, que está dentro de los límites establecidos. Aparentemente está libre de ruido, pero sin embargo la bondad del ajuste es superior a  $10^{-7}$ , por lo que no pasa la prueba de K-K y hay que descartar ese valor.

La **Fig. 4. 7b** muestra diagramas de Nyquist correspondientes a valores de corriente incluidos en el intervalo  $3.9 \cdot 10^{-3}$  A rms – 0.2 A rms que pueden ser adecuados. No se muestran todas las corrientes ensayadas para no empeorar la legibilidad de la figura, pero sí que se indica en la **Tabla 4 2** la bondad del ajuste obtenido con cada una de ellas. Aparentemente no hay diferencia entre todas ellas, prácticamente se superponen, están libres de ruido y muestran todos los procesos de la batería (excepto la difusión debido al intervalo de frecuencias seleccionado como ya se comentó anteriormente). De entre todas ellas se elige aquella que obtiene una mejor bondad de ajuste:  $3.9 \cdot 10^{-2}$  A rms con una bondad de ajuste de  $8.05 \cdot 10^{-8}$ .

La **Tabla 4 2** muestra la bondad del ajuste de K-K para distintos valores de corriente. El lado izquierdo de la tabla corresponde a la Batería 1 y el lado derecho a la Batería 2.



**Fig. 4. 7** (a) Corrientes de AC inadecuadas (en Amperios rms) probadas en la Celda 1, (b) El mejor espectro obtenido y otros dos con dos corrientes de AC válidas. Los valores de corriente indicados en las gráficas corresponden a valores eficaces.

Para la Batería 1 se muestran las bondades de ajuste para valores de corriente incluidos en el intervalo  $3.9 \cdot 10^{-3}$  A rms – 0.2 A rms. Puede verse que los valores de corrientes fuera del intervalo no sólo obtienen una peor bondad de ajuste que el valor



seleccionado, sino que también tienen peor bondad de ajuste que los otros valores de corriente incluidos en el intervalo.

**Tabla 4 2** Valores de corriente de alterna ensayados para las Baterías 1 y 2 con sus correspondientes bondades de ajuste de K-K.

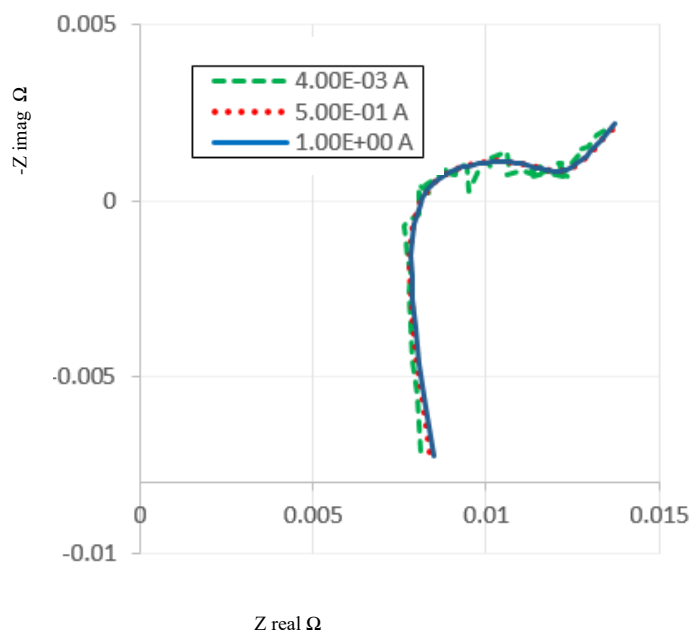
<b>Batería 1</b>		<b>Batería 2</b>	
AC (A rms)	Bondad K-K	AC (A rms)	Bondad K-K
$3.9 \cdot 10^{-4}$	$2.10 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2.70 \cdot 10^{-4}$
$3.9 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$2.59 \cdot 10^{-4}$
$8.9 \cdot 10^{-3}$	$1.04 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$5.76 \cdot 10^{-7}$
$3.9 \cdot 10^{-2}$	$8.05 \cdot 10^{-8}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	$6.79 \cdot 10^{-7}$
$8.9 \cdot 10^{-2}$	$2.78 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$3.86 \cdot 10^{-7}$
$3.9 \cdot 10^{-2}$	$7.60 \cdot 10^{-7}$	$8.3 \cdot 10^{-1}$	$7.126 \cdot 10^{-7}$
$8.9 \cdot 10^{-1}$	$9.76 \cdot 10^{-6}$	1	$9.25 \cdot 10^{-9}$
1.8	$3.67 \cdot 10^{-5}$	1.5	$1.34 \cdot 10^{-6}$
--	--	1.8	$1.90 \cdot 10^{-6}$

Para la Batería 2 se elige el valor de corriente siguiendo el mismo procedimiento. La **Fig. 4. 8** muestra tres diagramas de Nyquist para la Batería 2 correspondientes a distintos valores de corriente alterna. Al contrario que con la Batería 1 no todos los procesos se muestran en el espectro de la batería: las constantes de tiempo del proceso correspondiente a la SEI y del proceso correspondiente a la transferencia de carga y la capacidad de doble capa son muy similares y no es posible diferenciarlas. El proceso de difusión que en el caso de la Batería 1 no se visualizaba porque el límite inferior del barrido de frecuencias era muy elevado, sin embargo, para la Batería 2 sí se muestra.

Uno de los diagramas de Nyquist de la **Fig. 4. 8** corresponde a un valor de corriente de  $4 \cdot 10^{-3}$  A rms, que está fuera del intervalo  $4 \cdot 10^{-3}$  A rms – 1.8 A rms seleccionado para la Batería 2. A simple vista se aprecia que no está libre de ruido. Los otros dos diagramas corresponden a valores de corriente,  $5 \cdot 10^{-1}$  A rms y 1 A rms, que sí están dentro del intervalo.

El lado derecho de la **Tabla 4 2** muestra la bondad de ajuste obtenida para los distintos valores de corriente alterna en el caso de la Batería 2. La corriente óptima en

este caso es 1 A rms porque está libre de ruido, muestra los procesos de la batería tan claramente como es posible y tiene la mejor bondad de ajuste de K-K. Al igual que ocurría para la Batería 1, también ahora los valores de corriente que están fuera del intervalo seleccionado tienen peor bondad de ajuste que los valores que están dentro del intervalo.



**Fig. 4. 8** Diagramas de Nyquist de algunas de las corrientes AC (en Amps rms) en la batería 2.

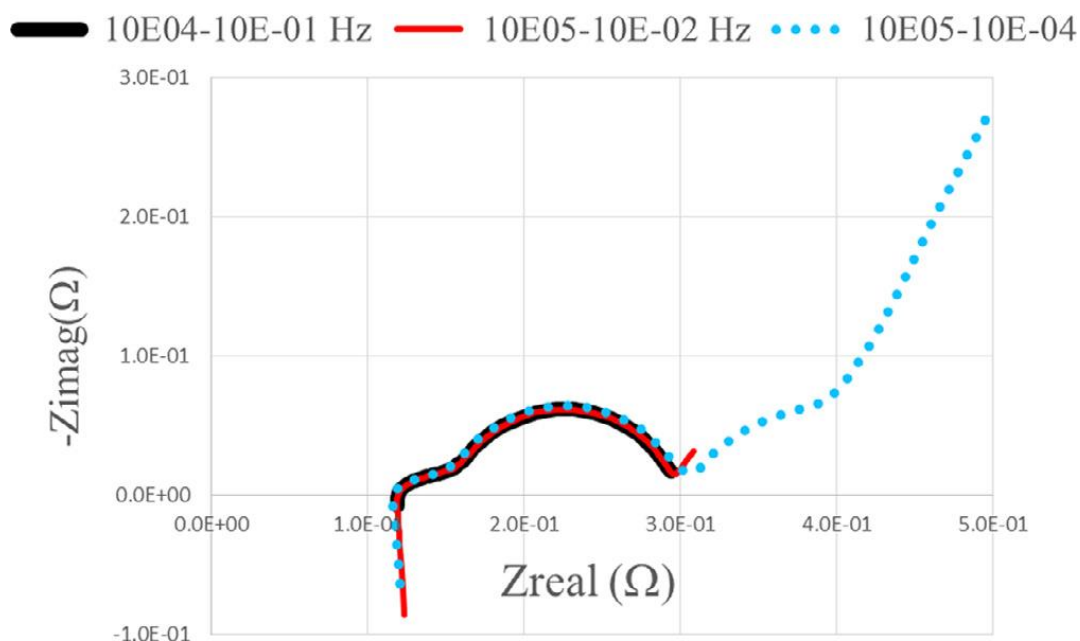
### 4.3.2 Rango de barrido de frecuencias.

Una vez fijado el valor de la corriente de alterna se establecen los límites del barrido de frecuencia.

Para evitar problemas relacionados con la convergencia, los fabricantes de los galvanostatos suelen recomendar realizar el barrido desde la frecuencia más alta a la más baja. Con el galvanostato Gamry Reference 3000 cuando se realizan dos barridos de frecuencia con los mismos límites inferior y superior, pero uno realizado desde el límite superior hasta el límite inferior y el otro desde el límite inferior hasta el límite superior, los diagramas de Nyquist de ambos ensayos se superponen. Sin embargo, la bondad del ajuste de K-K del diagrama de Nyquist correspondiente al barrido que va del límite superior al inferior es mejor. Por tanto, los barridos se realizan siempre de este modo, comenzando por la frecuencia más alta y finalizando por la frecuencia más baja [195].

La **Fig. 4. 9** muestra los diagramas de Nyquist obtenidos para la Batería 1 con diferentes intervalos de barrido de frecuencia, mientras que el lado izquierdo de la **Tabla 4 3** la bondad de ajuste para cada uno de los barridos de frecuencia. El barrido de frecuencia de  $10^5$  Hz a  $10^{-4}$  Hz muestra toda la información posible que puede proporcionar un diagrama de Nyquist, pero se ha descartado porque el límite inferior es muy bajo. Cuando se aplican las frecuencias inferiores del barrido, la batería permanece

mucho tiempo en estado de carga o descarga y podrían producirse reacciones inesperadas en la batería. Incluso, podría llegar a variar su estado de carga. Los barridos cuyo límite inferior es  $10^{-1}$  Hz se descartan porque no muestran el proceso de difusión de la batería. Los barridos cuyo límite superior es  $10^4$  Hz se descartan porque el comportamiento inductivo apenas se muestra. El intervalo del barrido de frecuencia más adecuado es  $10^5$  Hz –  $10^{-2}$  Hz: el tiempo de ejecución no es excesivo, se muestran todos los procesos de la batería y por supuesto tiene una buena bondad de ajuste.



**Fig. 4. 9** Diagramas de Nyquist de barrido de frecuencias (en Hz) ensayados para la celda 1.

El lado derecho de la **Tabla 4 3** muestra sus correspondientes bondades de ajuste de K-K.

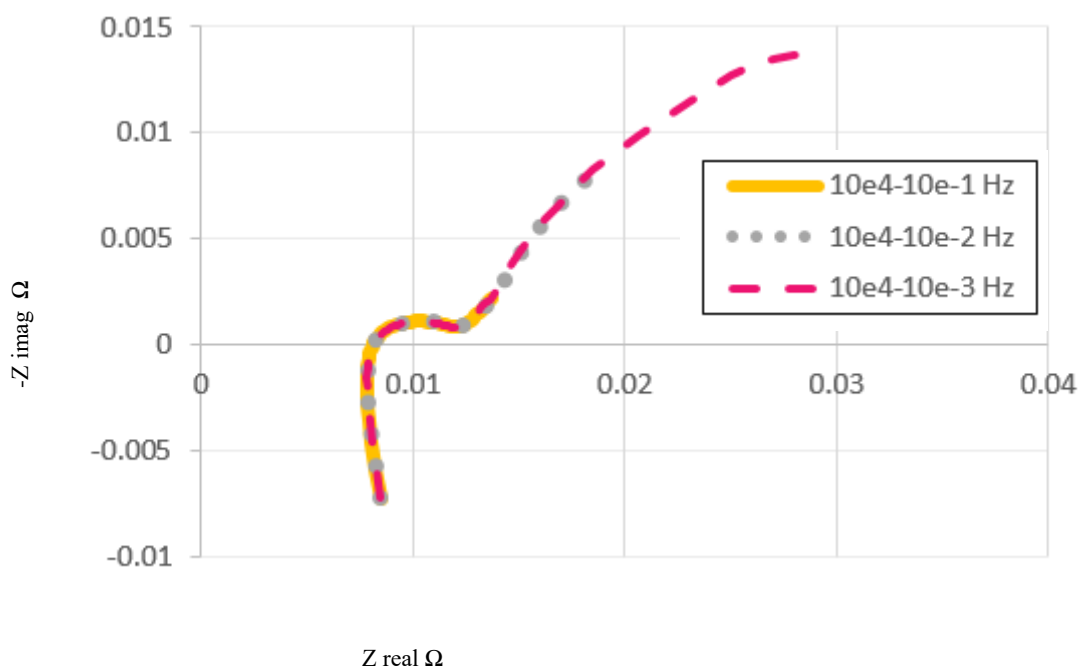
**Tabla 4 3** Intervalos de barrido de frecuencia ensayados para las Baterías 1 y 2 con sus correspondientes bondades de ajuste de K-K.

Batería 1		Batería 2	
Intervalo (Hz)	K-K	Intervalo (Hz)	K-K
$10^4-10^{-3}$	$1.40 \cdot 10^{-7}$	$10^4-10^{-2}$	$1.41 \cdot 10^{-6}$
$10^4-10^{-1}$	$1.35 \cdot 10^{-7}$	$10^4-10^{-1}$	$9.25 \cdot 10^{-7}$
$10^5-10^{-2}$	$1.53 \cdot 10^{-7}$	$10^5-10^{-3}$	$2.85 \cdot 10^{-4}$
$10^5-10^{-1}$	$8.05 \cdot 10^{-8}$	$10^5-10^{-2}$	$3.27 \cdot 10^{-6}$
$10^5-10^{-4}$	$2.16 \cdot 10^{-5}$	$10^5-10^{-1}$	$2.76 \cdot 10^{-6}$

La **Fig. 4. 10** muestra los diagramas de Nyquist correspondientes a distintos intervalos del barrido de frecuencia para la Batería 2.

Todos los barridos de frecuencia ensayados muestran los mismos procesos. Los barridos de frecuencia cuyo límite superior es  $10^4$  Hz permiten ver la zona de comportamiento inductivo, por lo que no es necesario subir este límite hasta los  $10^5$  como en el caso de la Batería 1.

Los barridos de frecuencia cuyo límite inferior es  $10^{-3}$  Hz muestran una gran sección del proceso de difusión, pero los barridos cuyo límite inferior son  $10^{-2}$  Hz y  $10^{-1}$  Hz también permiten ver el proceso de difusión, así que es suficiente tomar como límite inferior  $10^{-1}$  Hz. Además, el intervalo  $10^4$  Hz –  $10^{-1}$  Hz es el que mejor bondad de ajuste de K-K tiene, por lo que es el seleccionado.



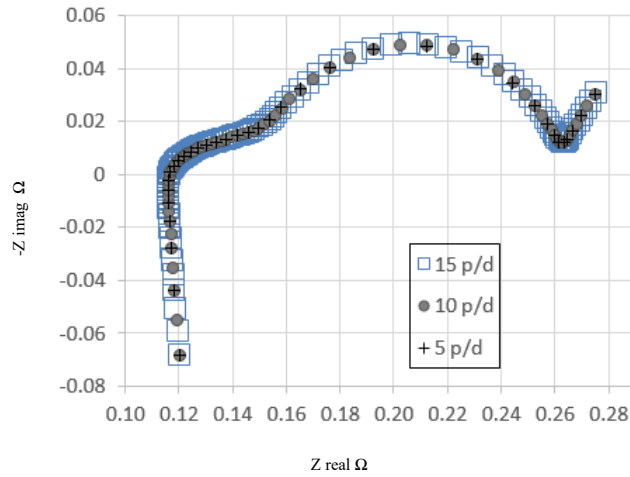
**Fig. 4. 10** Diagramas de Nyquist de barridos de frecuencia ensayados con la Batería 2.

#### 4.3.3 Puntos por década.

La Fig. 4. 11 muestra los diagramas de Nyquist correspondientes a diferentes puntos medidos por década para la Batería 1.

Para ambas baterías 5 puntos por década no son suficientes, los datos no pasan la prueba de K-K, así que ese valor se descarta. Con 10 y 15 puntos por década los diagramas de Nyquist quedan claramente definidos.

Sin embargo, los datos correspondientes a 15 puntos por década no pasan la prueba de K-K, así que se seleccionan 10 puntos por década en ambos casos.



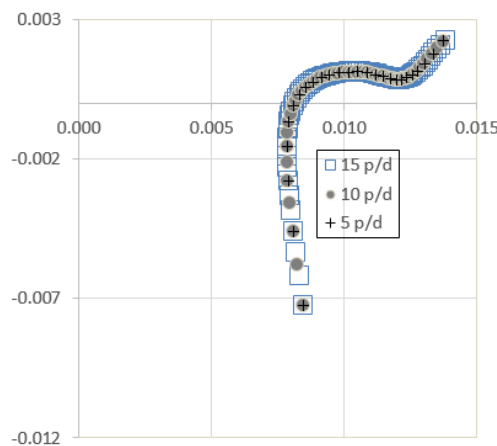
**Fig. 4. 11** Diagramas de Nyquist correspondientes a diferentes puntos por década para la Batería 1.

La **Tabla 4 4** muestra la bondad de ajuste obtenida con distintos puntos medidos por década.

**Tabla 4 4** Puntos medidos por década ensayados con sus correspondientes bondades de ajuste de K-K.

<b>Batería 1</b>		<b>Batería 2</b>	
<b>p/d</b>	<b>K-K</b>	<b>p/d</b>	<b>K-K</b>
5	$2.76 \cdot 10^{-6}$	5	$2.66 \cdot 10^{-6}$
10	$9.25 \cdot 10^{-7}$	10	$9.25 \cdot 10^{-7}$
15	$1.41 \cdot 10^{-6}$	15	$1.81 \cdot 10^{-6}$

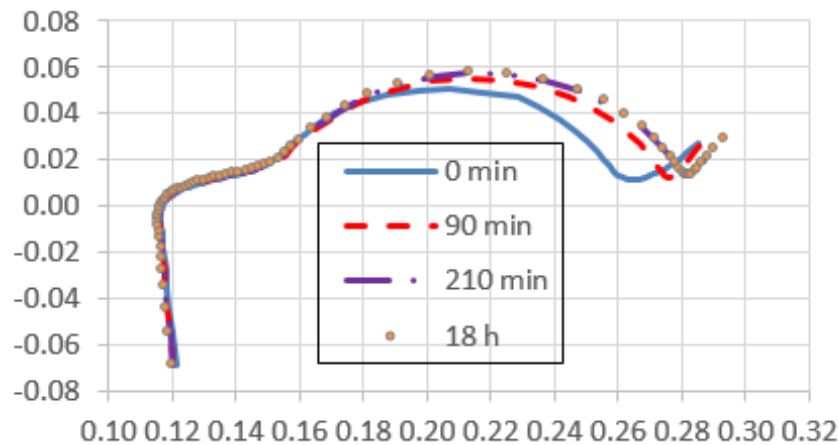
La **Fig. 4. 12** muestra los diagramas de Nyquist correspondientes a diferentes puntos medidos por década para la Batería 2.



**Fig. 4. 12** Diagramas de Nyquist correspondientes a diferentes puntos por década para la Batería 2.

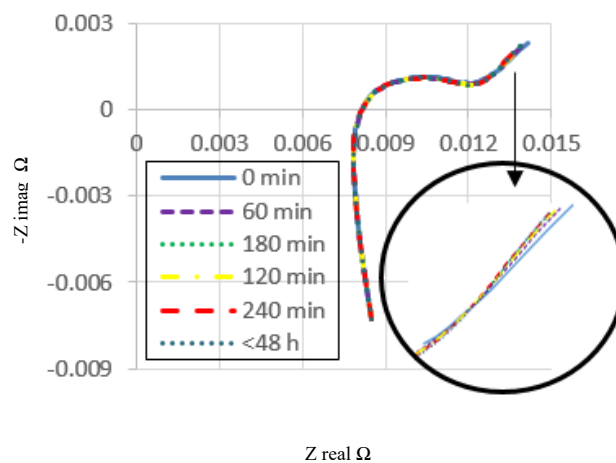
### 4.3.4 Tiempo de pausa después del cambio de SOC.

Para comprobar este parámetro el estado de carga de las baterías se cambió del 50% al 40%. La **Fig. 4. 13** muestra los diagramas de Nyquist con algunos de los tiempos de reposo ensayados para la Batería 1, mientras que el lado izquierdo de la **Tabla 4 5** muestra las bondades de ajuste de cada diagrama. A partir de un tiempo de reposo igual a 210 minutos los diagramas de Nyquist se superponen, por tanto, este es el tiempo que necesita la batería para estabilizarse. Como las bondades de ajuste de diagramas de Nyquist correspondientes a tiempos de reposos iguales o superiores a 210 minutos tienen una bondad de ajuste del mismo orden, se selecciona el menor de ellos: 210 minutos.



**Fig. 4. 13** Diagramas de Nyquist correspondientes a algunos tiempos (en minutos) de reposos después de un cambio de estado de carga de la Batería 1.

La **Fig. 4. 14** muestra los diagramas de Nyquist con algunos de los tiempos de reposo ensayados para la Batería 2. En este caso, las diferencias entre los diagramas de Nyquist sólo son apreciables en la región de la difusión, que en la **Fig. 4. 14** aparece ampliada y rodeada por un círculo.



**Fig. 4. 14** Diagramas de Nyquist correspondientes a algunos tiempos de reposo (en minutos) después de un cambio de estado de carga de la Batería 2.

El lado derecho de la **Tabla 4 5** muestra las bondades de ajuste de cada diagrama.

**Tabla 4 5** Tiempos de reposo ensayados después del cambio de SOC con sus correspondientes bondades de ajuste de K-K.

Celda 1		Celda 2	
Tiempo (min)	K-K	Tiempo (min)	K-K
0	$1.30 \cdot 10^{-4}$	0	$1.72 \cdot 10^{-6}$
30	$1.37 \cdot 10^{-7}$	30	$1.13 \cdot 10^{-6}$
60	$2.25 \cdot 10^{-7}$	60	$1.19 \cdot 10^{-6}$
90	$2.10 \cdot 10^{-7}$	90	$1.04 \cdot 10^{-6}$
120	$2.08 \cdot 10^{-7}$	120	$1.02 \cdot 10^{-6}$
150	$1.34 \cdot 10^{-7}$	150	$9.83 \cdot 10^{-7}$
180	$2.07 \cdot 10^{-7}$	180	$9.02 \cdot 10^{-7}$
210	$2.38 \cdot 10^{-7}$	210	$8.54 \cdot 10^{-7}$
1080	$1.91 \cdot 10^{-7}$	240	$8.07 \cdot 10^{-7}$
		>2880	$8.16 \cdot 10^{-7}$

Todos los diagramas de Nyquist se superponen cuando el tiempo de reposo es igual o superior a 120 minutos. Los diagramas de Nyquist superan la prueba de K-K a partir de un tiempo de reposo de 150 minutos, siendo la bondad del ajuste del mismo orden para todos ellos. Por tanto, se selecciona como tiempo de reposo 150 minutos.

#### 4.3.5 Tiempo de pausa después del cambio de temperatura.

En estos tests preliminares se ha cambiado la temperatura de ambiente de 12 °C a 0 °C para la Batería 1 y de 23 °C a 10 °C para la Batería 2.

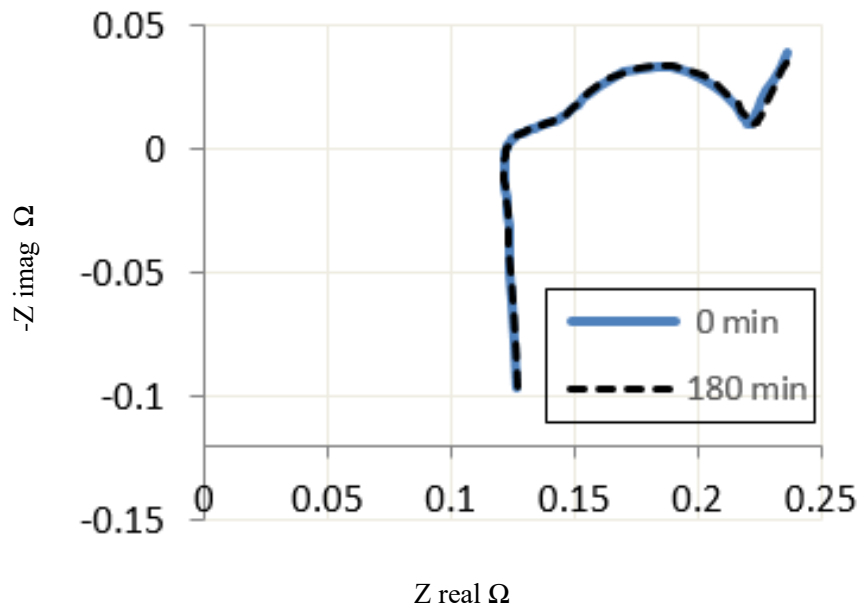
Las **Fig. 4. 15** y **Fig. 4. 16** muestran los diagramas de Nyquist correspondientes a diferentes tiempos de reposo ensayados para la Batería 1 y la Batería 2 respectivamente. No hay diferencia entre los diagramas de Nyquist obtenidos 0 minutos después de que se llevase a cabo el cambio de temperatura y aquellos obtenidos varias horas después.

Los valores de la bondad de los ajustes son del mismo orden para todos los tiempos de reposo, desde 0 a 48 horas, y para ambas baterías, como se puede apreciar en la **Tabla 4 6**.

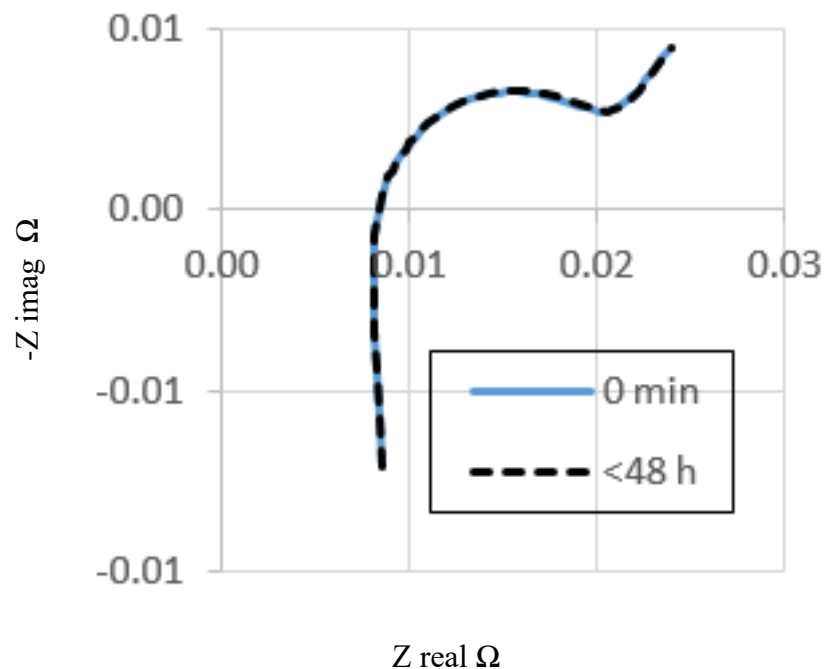
Estos datos pueden parecer incongruentes, pero no lo son. Para comprobar que efectivamente tienen sentido hay que tener en cuenta cómo se ha producido el cambio de temperatura ambiente y analizar el comportamiento térmico de las baterías.

En primer lugar, el cambio de temperatura ambiente no es instantáneo. Las baterías se encuentran en cámaras isotérmicas que permiten fijar la temperatura ambiente de los

ensayos. Cuando se ordena un cambio de temperatura, la cámara no puede responder de manera instantánea, para ejecutar la orden necesita un tiempo del orden de horas.



**Fig. 4. 15** Diagramas de Nyquist correspondientes a algunos tiempos (en minutos) de reposo después de un cambio de la temperatura ambiente de 12 °C a 0 °C para la Batería 1.



**Fig. 4. 16** Diagramas de Nyquist correspondientes a algunos tiempos (en minutos) de reposo después de un cambio de la temperatura ambiente de 23 °C a 10 °C para la Batería 2.



En cuanto a las baterías, teniendo en cuenta las características constructivas [196] de la Batería 2, se ha modelado su comportamiento térmico y se ha estimado que necesita unos 70 minutos para alcanzar el equilibrio térmico de un cambio brusco de temperatura de 23 °C a 10 °C, como puede verse en un artículo que ha sido publicado por los autores de este trabajo de tesis [197].

Como la cámara necesitó varias horas para cambiar la temperatura ambiente de 23 °C a 10 °C, la batería fue adaptándose progresivamente al cambio de temperatura y cuando la cámara llegó a los 10 °C estaba en equilibrio. Esa es la razón por la que no fue necesario un tiempo de reposo después del cambio de temperatura ambiente. Si el cambio hubiera sido brusco, sí hubiera sido necesario el tiempo de reposo.

Si se repitiese el mismo estudio para la Batería 1, aunque cada batería necesita un tiempo distinto para alcanzar el equilibrio después de un cambio de temperatura ambiente, las conclusiones serían las mismas.

**Tabla 4 6** Bondad de ajuste de K-K para distintos tiempos de reposo después de un cambio de la temperatura ambiente.

<b>Batería 1</b>		<b>Batería 2</b>	
<b>Tiempo (min)</b>	<b>K-K</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>K-K</b>
0	$763.6 \cdot 10^{-9}$	0	$969 \cdot 10^{-9}$
60	$64.61 \cdot 10^{-9}$	30	$828.2 \cdot 10^{-9}$
90	$97.14 \cdot 10^{-9}$	60	$897.2 \cdot 10^{-9}$
120	$113.4 \cdot 10^{-9}$	90	$941.9 \cdot 10^{-9}$
180	$64.61 \cdot 10^{-9}$	120	$780.3 \cdot 10^{-9}$
		150	$909.8 \cdot 10^{-9}$
		180	$819.5 \cdot 10^{-9}$
		210	$967.7 \cdot 10^{-9}$
		240	$863.2 \cdot 10^{-9}$
		>2880	$815.1 \cdot 10^{-9}$

## 4.4 Resumen.

En este capítulo se ha desarrollado un método que permite sistematizar la obtención de los parámetros de un ensayo EIS que garantizan que los datos obtenidos sean válidos.

El método es secuencial: cuando se determina el valor de un parámetro, este se utiliza para obtener el valor del siguiente parámetro.

El método combina varios criterios para seleccionar cada uno de los parámetros. Algunos de los criterios son comunes a todos los parámetros mientras que otros son específicos de cada uno de ellos. Algunos de los criterios son cualitativos, por ejemplo, que se muestren en el diagrama de Nyquist todos los procesos de la batería (siempre que las constantes de tiempo de los mismos lo permitan), mientras que otros son cuantitativos, por ejemplo, que los diagramas de Nyquist deben estar libres de ruido. Después el método emplea un criterio cuantitativo, las relaciones de K-K y su bondad de ajuste, para seleccionar el mejor valor posible entre todos los posibles. Este paso es común a todos los parámetros.

El método no sólo permite ahorrar tiempo en la determinación del valor de los parámetros de los ensayos, sino que también asegura a cualquier usuario que utilice un galvanostato, independientemente de su experiencia, que podrá obtener el valor de estos parámetros y asegurar que los datos medidos sean válidos.

El método se ha validado con dos baterías de ion litio de diferentes características: tecnologías (LCO y LFP), capacidad, tensiones, geometría y aplicaciones. Además, una de ellas era nueva mientras que la otra estaba usada. Los resultados han mostrado que el método se puede aplicar a cualquier batería independientemente de sus características.

El método aquí presentado utiliza un circuito eléctrico equivalente para asegurar que se cumplen las relaciones de K-K, pero este circuito carece de significado físico. El siguiente paso, que se recoge en el capítulo 6, siguiendo esta línea de trabajo sería el desarrollo de una metodología que permita la extracción sistemática de un modelo de circuito equivalente eléctrico con significado físico a partir de los datos obtenidos, de forma que el resultado final no dependa de la experiencia del investigador en este campo.

Resaltar, por último, que este método es una de las aportaciones originales más importantes de este trabajo, que como se dijo al inicio ha sido recogida en una publicación Q1, la cual además tiene unas 30 citaciones en este momento.

## **5. Análisis del envejecimiento de celdas C/LFP.**

En el capítulo 3 se desarrollaron las bases teóricas de la impedancia en celdas electroquímicas. En el capítulo 4 se presentó el desarrollo de un método para sistematizar la realización de ensayos EIS que sean precisos y fiables para ser útiles y poder usarlos en la caracterización y estudio de celdas. Ahora, en este capítulo 5, mostramos la forma de extraer información de un ensayo EIS correcto, mediante el análisis canónico, presentado en la sección 3.2.2, del diagrama de Nyquist de las celdas electroquímicas.

Una primera sección de este capítulo 5 estudia cómo cambia la impedancia con la temperatura, el SOC y los distintos tipos de envejecimientos (incluyendo ciclado y almacenamiento) a los que se han sometido una serie de celdas. Como corolario de este estudio, se investigarán aquellas condiciones operativas de temperatura y SOC a las cuales una celda envejecida puede exhibir una impedancia similar a la de una celda fresca. Este conocimiento es de utilidad para sugerir una segunda vida útil de las baterías en aplicaciones de potencia [198].

La segunda sección de este capítulo consiste en el análisis mediante EIS del envejecimiento en la impedancia de celdas C/LFP sometidas a diferentes protocolos de frenado regenerativo, en la cual se pretende estudiar el impacto del frenado regenerativo en el envejecimiento de las baterías.

Este capítulo se desarrollará de la siguiente forma: una primera parte en la que se estudiará el comportamiento con la temperatura y el SOC de celdas envejecidas y se buscarán las condiciones para una segunda vida de potencia. Se dividirá esta parte en: historial y análisis de salud de las celdas envejecidas, efecto del historial de envejecimiento, efecto de la temperatura de operación sobre las celdas, efecto del SOC de operación sobre las celdas, estudio de las celdas de referencia, y condiciones de SOC y temperatura para una segunda vida en potencia de las celdas.

En la segunda parte de este capítulo se estudiará el impacto del frenado regenerativo sobre el envejecimiento de las baterías, y se dividirá esta parte de la siguiente forma: influencia del frenado regenerativo, limitaciones de los ensayos, descripción del método de carga rápida, protocolos novedosos de DST diseñados, protocolo de ensayos, selección de las baterías a ensayar, resultados experimentales y discusión de los fenómenos observados.

### **5.1. Análisis mediante EIS del efecto del envejecimiento, la temperatura y el SOC en la impedancia de celdas C/LFP.**

La impedancia de una batería,  $Z(\omega)$ , depende, además de la frecuencia, del SOC, la temperatura [23] y el envejecimiento [199]. En este primer trabajo se analizaron, mediante EIS, la impedancia de una celda nueva de referencia y la de 4 celdas envejecidas (con diferentes protocolos), para diferentes valores del estado de carga (SOC) y de la temperatura. Los resultados han sido representados por diagramas de Nyquist, los cuales fueron analizados y comparados.

Las motivaciones para realizar este estudio han sido variadas:

1) Aprovechar la existencia de 4 celdas cicladas en el pasado por nuestro grupo de investigación y almacenadas a 23°C, para caracterizar su estado de salud (de capacidad e impedancia) en el momento actual. Necesariamente este estudio estará limitado por la ausencia de medidas EIS al final del período de ciclado, dado que no se disponía de la herramienta en aquel momento.

2) Comprobar cómo cambia un espectro de impedancia de una celda con las variables SOC, temperatura y envejecimiento. En la literatura, existen muchas referencias al papel del SOC y la temperatura, pero suelen limitarse a celdas frescas. En general, a mayor temperatura la impedancia de una batería no degradada es menor, debido a que los procesos electroquímicos (óhmicos, transferencia de carga y difusión) tienen una cinética más rápida cuando la temperatura se incrementa. El SOC tiene menor efecto sobre la impedancia que la temperatura. Además, el SOC no afecta a la parte óhmica de la impedancia [23]. También es frecuente encontrarse con la comparación del espectro EIS de una celda fresca y una envejecida, pero limitándose a la comparación de impedancias medidas a la temperatura ambiente, típicamente 23°C y fijando el SOC en el 50%. La impedancia de una batería envejecida es superior a su valor en estado fresco [200], [131].

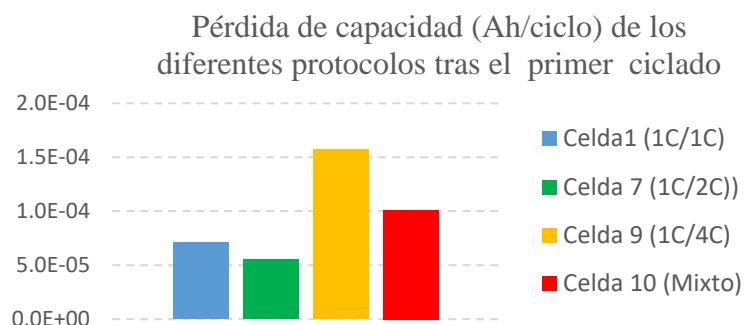
En anteriores trabajos de nuestro grupo de investigación [201] se ha explorado la comparación de impedancias de una celda fresca y otra envejecida, pero a temperaturas mayores y menores de 23°C. Por lo general, la impedancia de una batería envejecida es mayor que la de una batería fresca para los mismos valores de temperatura ambiente y SOC. Sin embargo, para algunos valores de SOC se ha encontrado que a temperaturas moderadamente altas (40°C en [201]) la impedancia de ambas celdas es casi idéntica, lo que abre la oportunidad de emplear la celda envejecida en aplicaciones de potencia de alta temperatura. En esta tesis, se intenta generalizar este resultado a otras celdas envejecidas.

### **5.1.1 Historial y análisis de salud de las celdas envejecidas.**

El historial de las cuatro celdas cicladas y almacenadas, siempre a 23°C en una cámara ICP-500 de Memmert, se resume en las **Tabla 5. 1** y **Tabla 5. 2**. Originalmente eran celdas de capacidad nominal C/25 de valor 2.3 Ah, resistencia a 1 kHz 8 mOhm y de tecnología C|LFP, modelo ANR26650m1-A [202]. Los nombres asignados (Celdas 1, 7, 9 y 10) corresponden a la investigación realizada por nuestro grupo en el pasado y se han respetado. Siempre que sea necesario representar información gráfica conjunta de las cuatro celdas se empleará un código de colores que facilita la comparación: Celda 1 en azul, Celda 7 en verde, Celda 9 en naranja y Celda 10 en rojo.

Las cuatro celdas fueron sometidas a los diferentes protocolos de ciclado indicados, diseñados en su momento para analizar el papel de ciclados asimétricos en carga y descarga [203]. Todas las celdas se ciclaron con el aparato ciclador Arbin BT-2000. La Celda 1 experimentó un ciclado estándar 1C/1C y alcanzó los 6000 ciclos y 1.874 Ah

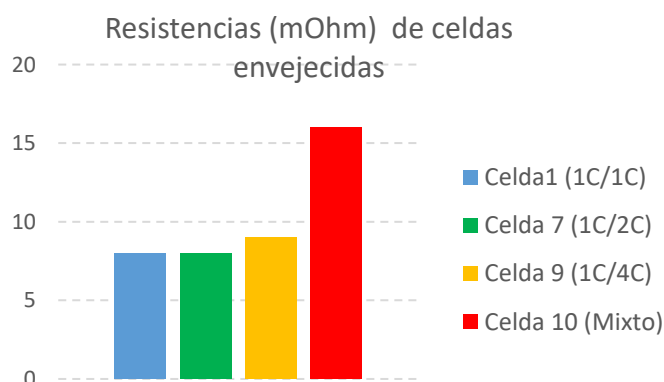
sin llegar a su fin de vida, EOL (*end of life*), del 20% [106]. La Celda 10 sufrió un protocolo mixto que se detalla en la **Tabla 5. 2**. El ciclado mixto combina varias tandas diferentes de cargas y descargas asimétricas. El ciclado mixto resultó más exigente que el estándar, puesto que, aunque perdió menos capacidad, lo hizo en muchos menos ciclos (1200) [203]. Las Celdas 7 y 9 también se sometieron a protocolos asimétricos diferentes. La **Fig. 5. 1** compara las pérdidas de capacidad por ciclo de cada protocolo. Puede observarse que las pérdidas por ciclo son mayores para los protocolos más exigentes de Celda 10 y Celda 9.



**Fig. 5. 1** Pérdida de capacidad/nº de ciclos, relativa al estado fresco de 2.3 Ah, para celdas A123 cicladas con diferentes protocolos.

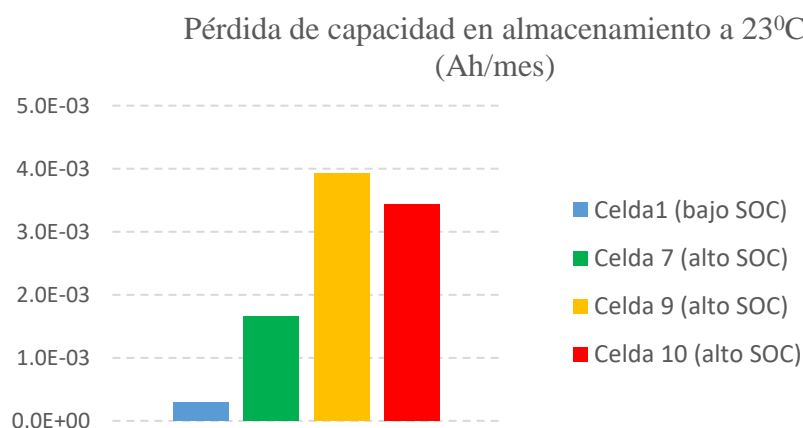
Como no se disponía del aparato EIS en aquella investigación, no fue posible medir el espectro Nyquist de las celdas cicladas. La única información de resistencia registrada en aquel momento para las cuatro celdas se obtuvo por un método de pulso del aparato Arbin ciclador y se muestra en la **Tabla 5. 1** como IR Ar.

Tres de las celdas exhibieron resistencias de alrededor de 8 mOhm, valor similar al declarado para las celdas frescas en la hoja de especificaciones [202]. Sin embargo, la Celda 10 ya mostró en aquella etapa el doble de resistencia óhmica que las demás. La **Fig. 5. 2** indica estos valores de resistencia.



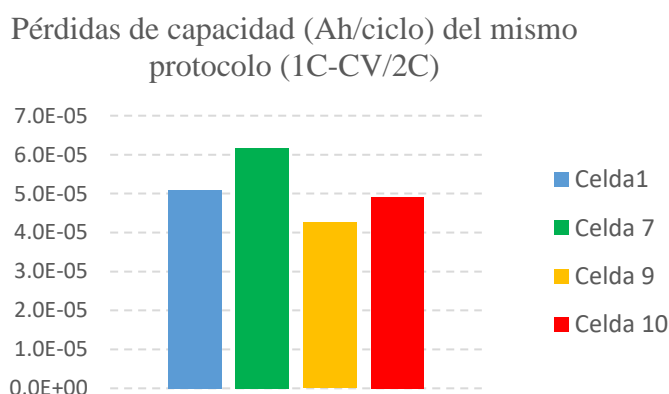
**Fig. 5. 2** Resistencia de las celdas A123, medida justo después de los diferentes protocolos del primer ciclado sufrido por cada una. Sólo la Celda 10 ha modificado significativamente su resistencia de pulso.

Después, las cuatro celdas se almacenaron durante varios meses, a 23°C, a diferentes SOCalm. Las Celdas 7, 9 y 10 cargadas a alto SOCalm (95%) durante más de 40 meses y la Celda 1, durante 14 meses, descargada a bajo SOCalm (3%). La **Fig. 5. 3** muestra claramente que las celdas almacenadas a alto SOC experimentan más rápida degradación de capacidad (pérdida de Ah/mes), que la celda almacenada a bajo SOC. Este efecto de degradación de capacidad (no de impedancia) con el alto SOCalm es una evidencia bien conocida en la literatura, si bien su valor es moderado en química C/LFP a temperaturas cercanas a 20°C [204].



**Fig. 5. 3** Pérdida de capacidad/meses de almacenamiento a 23°C para cuatro celdas A123.

A continuación, se realizó un ciclado adicional común de 1200 ciclos asimétricos (1C-CV/2C) y se almacenaron de nuevo a 23°C en estado descargado. En la **Fig. 5. 4** se aprecia claramente que las pérdidas de capacidad de celdas (que en este momento tienen diferente estado de salud) cicladas con el mismo protocolo son similares, a diferencia de la **Fig. 5. 1**, donde los protocolos eran diferentes.



**Fig. 5. 4** Pérdida de capacidad/1200 ciclos a 23°C, para cuatro celdas A123 sometidas al mismo protocolo de ciclado.

En resumen, las cuatro celdas 1, 7, 9 y 10 de 2.3 Ah y 8 mOhm de resistencia de pulso se han sometido, siempre a temperatura ambiente de 23°C, a la secuencia de

envejecimiento siguiente: ciclados diferentes, almacenamientos a diferente SOC, ciclado común, tras el cual se almacenaron todas descargadas (SOC menos degradante) a 23°C en cámara térmica para su uso futuro. Esta es la trazabilidad que ha sido posible obtener después de una exhaustiva revisión de todos los ficheros registrados para estas celdas. Con este historial, se procede en la sección siguiente a describir las medidas de impedancia EIS de estas celdas envejecidas.

**Tabla 5. 1** Historial de las celdas cicladas y almacenadas. Inicialmente todas son de 2.3 Ah y 0.008 Ohm (1kHz AC), según la hoja de especificaciones.

Características	Celda 1	Celda 7	Celda 9	Celda 10
<b>Primer ciclado</b>	6000 ciclos, 1C/1C C/25 = 1.874 Ah IR Ar. = 0.008 Ohm	1100 1C/2C C/25 = 2.239 Ah IR Ar.= 0.008 Ohm	700 1C/4C C/25 = 2.190Ah IR Ar = 0.009 Ohm	2100 Mixto (++) C/25 = 2.088Ah IR Ar = 0.016 Ohm
<b>Calendar a 23°C</b>	14 meses a SOC=3% C/25 = 1.870 Ah	43 meses a alto SOC y 3 meses a bajo SOC C/25 = 2.168 Ah	48 meses a alto SOC C/25 = 2.002 Ah	42 meses a alto SOC C/25 = 1.944 Ah
<b>Segundo ciclado</b>	1200 ciclos 1C-CV/2C	1200 ciclos 1C-CV/2C	1200 ciclos 1C-CV/2C	1200 ciclos 1C-CV/2C
<b>Ultimo RPT</b>	15-01-2016 C/25 = 1.809 Ah	14-05-2016 C/25 = 2.094 Ah	26-01-2016 C/25 = 1.951 Ah	26-01-2016 C/25 = 1.885 Ah
<b>SOC de almacenam.</b>	2%	2%	2%	2%

(++) **Tabla 5. 2**

**Tabla 5. 2** Protocolo de ciclado mixto de la Celda 10

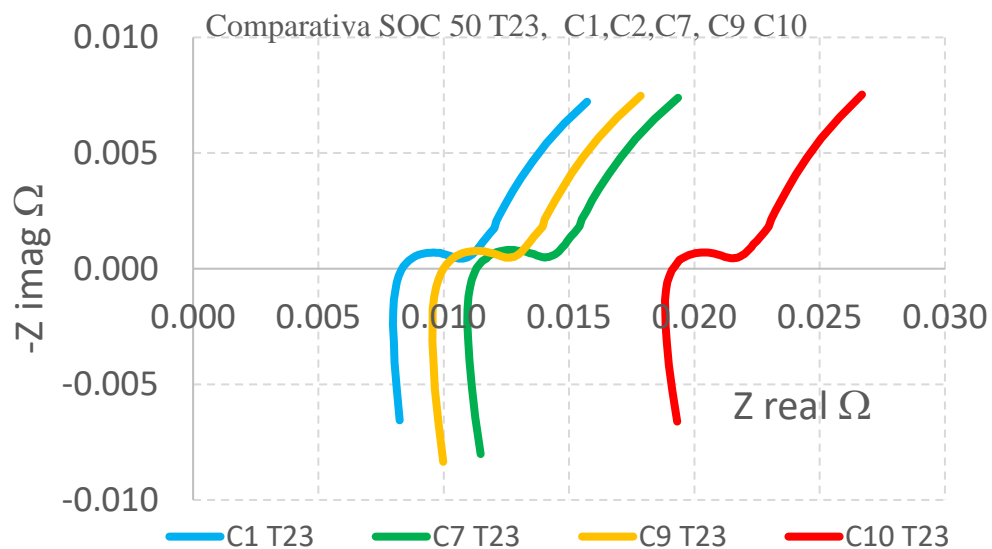
Nombre del test	Ciclos	Carga	Descarga
<b>Descarga Rápida</b>	0-200	C-CV	4C
<b>Series de cargas y descargas</b>	200-600	4C-C-CV	4C
<b>Standard</b>	600-900	C-CV	C
<b>Carga rápida</b>	900-1200	4C-C-CV	C
<b>Standard</b>	1200-1500	C-CV	C
<b>Descarga Rápida</b>	1500-1700	C-CV	4C
<b>Series de cargas y descargas</b>	1700-2100	4C-C-CV	4C

### 5.1.2 Efecto del historial de envejecimiento sobre la impedancia. Medidas EIS al 50% de SOC y 23°C de las celdas envejecidas.

Una vez que se adquirió el aparato Gamry Reference 3000 de medida de impedancias, las cuatro celdas A123 envejecidas según se ha descrito en la sección anterior, se analizaron en impedancia para el estudio en esta tesis. Después de un acondicionamiento que permitió medir la capacidad actual (**Tabla 5. 3**), se ajustó el SOC de cada una de ellas al 50% y se procedió a la medida de impedancia a 23°C, mientras éstas permanecieron dentro de una cámara ICP-800 Memmert.

Antes de realizar estos ensayos EIS se llevaron a cabo test preliminares, según el método descrito en el capítulo 4 [150], para obtener los valores de los parámetros adecuados (corriente, rango de frecuencia, puntos por década y los tiempos de reposo después de los cambios de SOC y temperatura) para garantizar que los ensayos EIS se realicen con la mayor precisión y fiabilidad. La validez de las gráficas EIS utilizadas se evaluó con Gamry Echem Analyst utilizando las relaciones Kramers-Kronig (K-K) [143].

Los diagramas de Nyquist de las celdas envejecidas, todos ellos medidos al SOC de operación 50% y la temperatura de 23°C, se muestran en la **Fig. 5. 5**. Para la interpretación de este y todos los diagramas posteriores de este capítulo se seguirá el criterio estándar de asignación de zonas descrito en el capítulo 3 sobre la teoría de EIS en baterías.



**Fig. 5. 5** Diagramas de Nyquist, medidos a 23°C y 50% de SOC, de cuatro celdas C/LFP envejecidas por diferentes protocolos.

La primera observación que puede realizarse es que las celdas envejecidas muestran diferente punto de corte con el eje real y, por tanto, diferente resistencia óhmica. Sus valores se han registrado en la **Tabla 5. 3** y se han comparado en la **Fig. 5. 6** con las únicas medidas de resistencia que se tenían registradas (mediante el método de pulsos

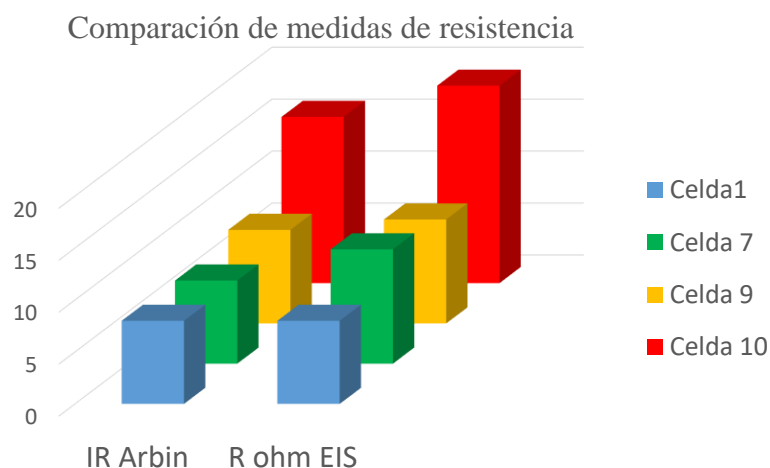


del Arbin) tras la primera etapa de ciclado descrita en la sección anterior. Ambos métodos dan valores similares para cada celda, indicando que la degradación de resistencia óhmica estaba ya concentrada tras los primeros ciclados diferentes para cada celda y que los siguientes 1200 ciclos 1C-CV/1C comunes probablemente tuvieran menos efecto. Si esto es así, el ciclado mixto, al que se sometió la Celda 10, es especialmente perjudicial para la impedancia.

**Tabla 5. 3** Primeros ensayos EIS realizados a las celdas envejecidas. La impedancia óhmica medida a 23°C y 50% de SOC.

Características	Celda 1	Celda 7	Celda 9	Celda 10
Fecha ensayos EIS	Enero 2018	Enero 2018	Febrero 2018	Febrero 2016
Capacidad C/n final (Ah)	1.787	1.983	1.928	1.851
Rohm EIS 23°C, 50% (mOhm)	8	11	10	19

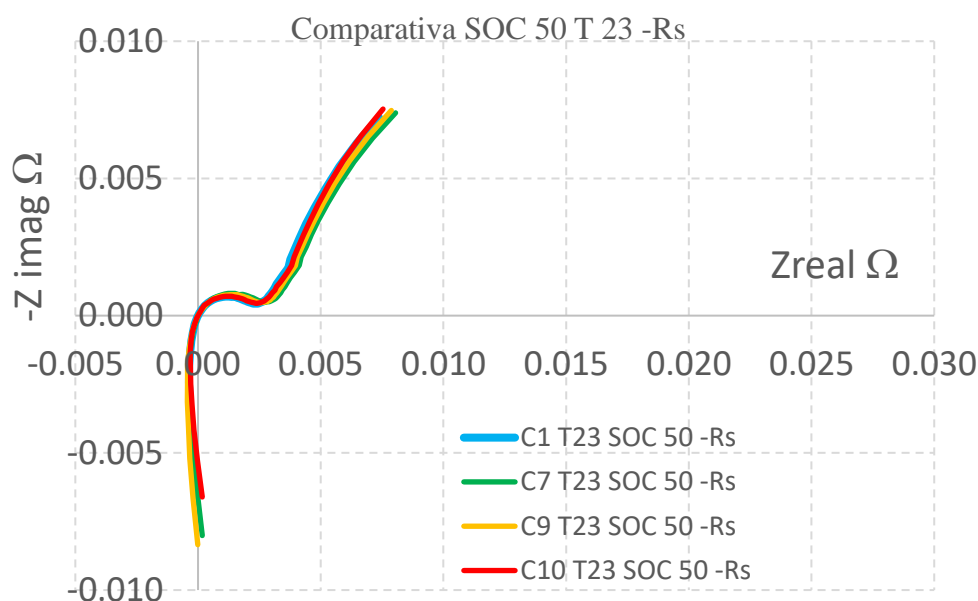
Es más, aunque no disponemos de más evidencias de medidas de resistencia durante el historial de las cuatro celdas, la bibliografía permite descartar el efecto del almacenamiento de temperatura ambiente sobre la impedancia de celdas C/LFP, cualquiera que sea el SOC [204].



**Fig. 5. 6** Resistencia óhmica ( $m\Omega$ ) medida por EIS tras el envejecimiento completo y resistencia interna medida por pulsos (IR Arbin) tras la primera etapa de ciclado, distinto para cada una de las cuatro celdas envejecidas.

Una segunda observación que emana de la **Fig. 5. 5** es el enorme parecido de las formas de impedancia de las cuatro celdas envejecidas. Para analizar esta idea, en la **Fig. 5. 7** se muestran las impedancias de las cuatro celdas corregidas cada una con su resistencia óhmica. Es evidente ahora que tanto los arcos de media frecuencia asociados

a la transferencia de carga y la capacidad de doble capa, como las colas de baja frecuencia asociadas a la impedancia de difusión, son similares en las cuatro celdas envejecidas. Por tanto, parece claro que el envejecimiento de la impedancia de estas cuatro celdas C/LFP A123 de 8 mOhm de resistencia óhmica en su estado fresco, no sólo está dominado por la degradación de la resistencia óhmica, sino que es debido casi exclusivamente a ello y ocurre preferentemente tras el primer ciclaje, que es diferente para todas ellas. Este resultado es novedoso. Referencias como [131], que han realizado EIS en estas mismas celdas sometidas a otros protocolos de ciclado más exigentes (3.75C-CV/3.75C), han declarado aumentos de resistencia óhmica acompañados de moderados aumentos de la impedancia del resto de zonas.



**Fig. 5. 7** La impedancia de las cuatro celdas envejecidas, medida a 23°C y SOC=50%, corregida con sus respectivos valores de resistencia óhmica. Los arcos y las colas son muy similares.

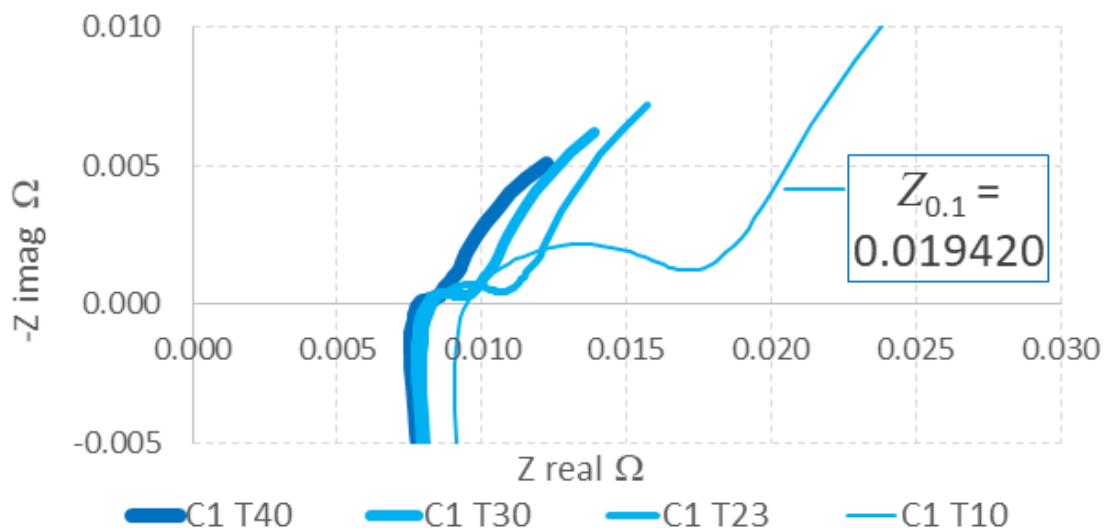
En resumen, las medidas de impedancia a 23°C y 50% de SOC realizadas sobre cuatro celdas C/LFP envejecidas de muy diferente manera (ciclados diferentes, almacenamientos a diferente SOC, ciclado común, almacenamiento a SOC bajo común), han revelado que: i) sólo la resistencia óhmica fue severamente afectada para una de ellas (Celda 10, ciclado mixto en su primera etapa) y que ii) esta degradación de resistencia óhmica ocurrió probablemente tras la primera etapa de ciclado, teniendo el resto de etapas de envejecimiento un papel menor sobre la impedancia.

En los siguientes apartados investigamos el efecto de la temperatura y del SOC de realización del EIS sobre la impedancia de las cuatro celdas. Se empleará el código de representación siguiente: los colores definirán las cuatro celdas envejecidas, mientras que temperaturas o SOC serán asociados a la intensidad del color y el grosor de las líneas.

### 5.1.3 Efecto de la temperatura de operación sobre la impedancia. Medidas EIS al 50% de SOC y temperatura de operación variable de las celdas envejecidas.

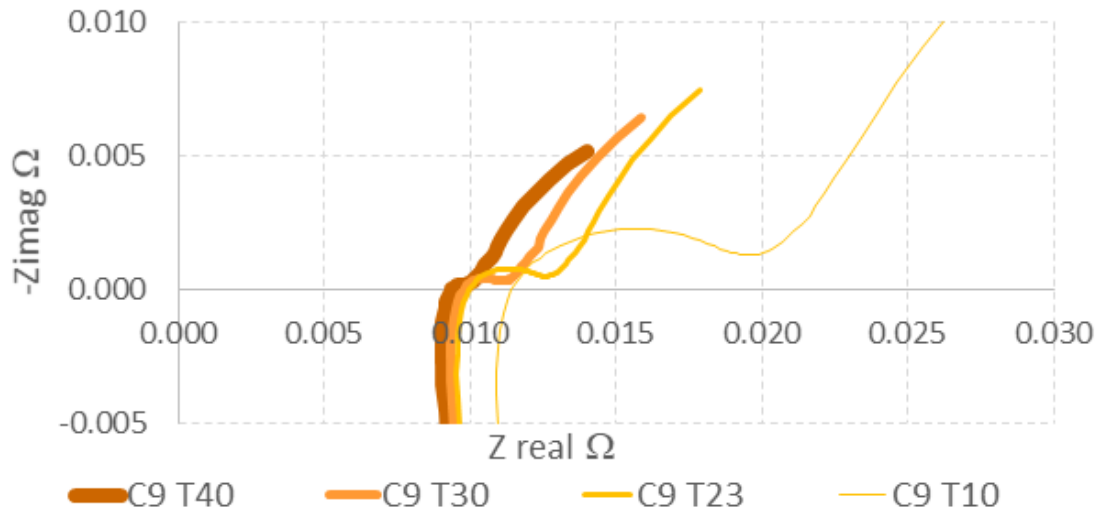
Cada batería envejecida se ensayó a 10, 23, 30 y 40 °C. Ocasionalmente se ensayaron a otras temperaturas para hacer comprobaciones de tendencias. Para cada temperatura, la impedancia de las baterías envejecidas se midió a intervalos de 10% SOC desde 0 al 100% SOC sin cambiar las conexiones hasta terminar.

El efecto de la temperatura de operación sobre las celdas se discute al representativo SOC 50%, pero es común a todos los SOC's explorados. En la **Fig. 5. 8** se muestra la Celda 1 y en la **Fig. 5. 9** la Celda 9. En ambos casos el comportamiento de las curvas de impedancia respecto a la temperatura tiene el mismo patrón. Cuanto mayor es la temperatura, menor es la impedancia. Este patrón es conocido en celdas frescas [23], como también se comprobará más adelante con una celda de referencia. Los arcos que representan la transferencia de carga y la doble capa y las colas de difusión que se asocian a las difusiones son mayores a bajas temperaturas, lo que refleja la mayor dificultad de esos procesos, y lo que es físicamente esperable.



**Fig. 5. 8** Impedancia total  $Z$  de la Celda 1, al SOC= 50%, a varias temperaturas. Se indica también la posición de la frecuencia 0.1 Hz, que define un punto característico de la impedancia, que incluye efectos óhmicos, de transferencia de carga y de difusión. En el resto de las curvas y de celdas, la frecuencia 0.1 Hz se encuentra en posición similar.

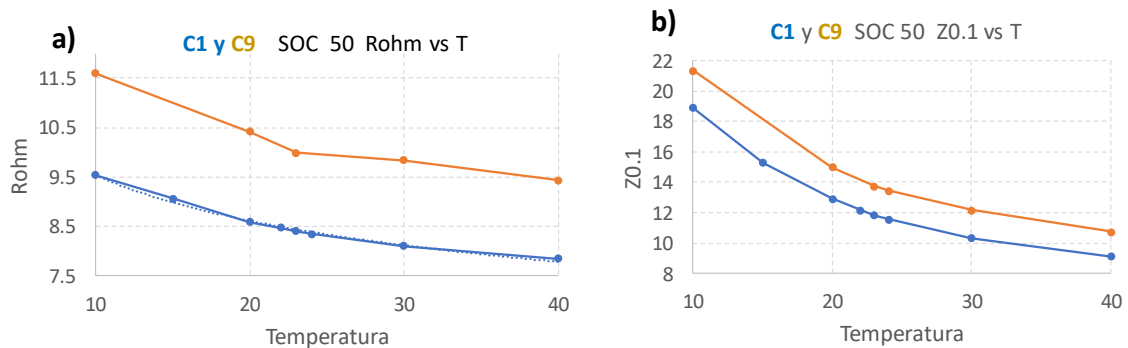
En particular, cuanto mayor es la temperatura, menor resulta la resistencia óhmica asociada al punto de corte con el eje real. En la **Fig. 5. 10a** se observa cuantitativamente esta dependencia decreciente de la resistencia óhmica con el incremento de la temperatura en ambas celdas. Otra cantidad que resume la curva entera es la impedancia (componente real) a la frecuencia (baja) de 0.1 Hz, simbolizada por  $Z_{0.1}$ , e indicada en la **Fig. 5. 8** en una de las curvas. En la **Fig. 5. 10b** se muestra  $Z_{0.1}$  frente a la temperatura en ambas celdas.



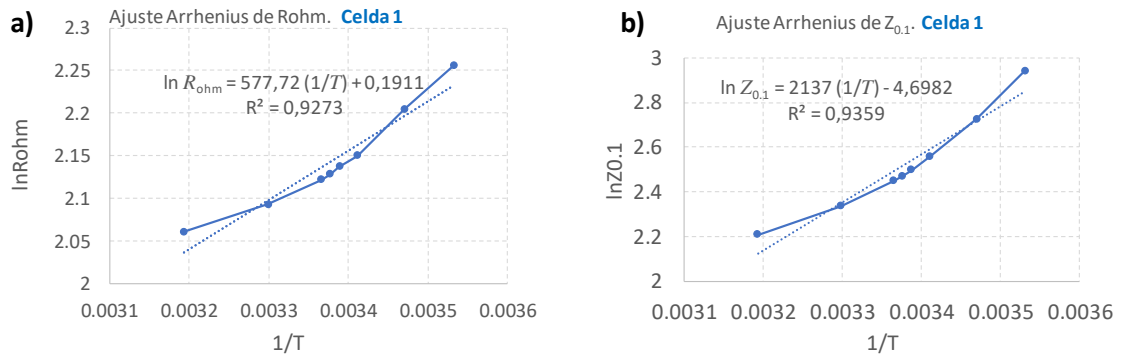
**Fig. 5. 9** Impedancia total Z de la Celda 9, al SOC= 50%, a varias temperaturas.

Las dependencias de ambas cantidades con la temperatura suelen asociarse a comportamientos parcialmente exponenciales tipo Arrhenius [23]. En la **Fig. 5. 11** puede apreciarse que el ajuste al modelo de Arrhenius es pobre. El modelo de Arrhenius describe empíricamente el comportamiento con la temperatura de los procesos químicos individuales, que requieren de una energía de activación para transcurrir. Pero en una celda electroquímica concurre la acción simultánea de muchos procesos y propiedades, no todas químicas.

En la resistencia óhmica interviene la conductividad electrónica de las partes metálicas y de las partículas de electrodo y la conductividad iónica del electrolito. En la  $Z_{0.1}$ , una impedancia representativa de la curva total de impedancia, intervienen, además, las corrientes de intercambio de las transferencias de carga en las superficies de los electrodos y los coeficientes de difusión de las difusiones sólidas y líquidas. Aunque muchas de estas propiedades individuales dependen de la temperatura en forma Arrhenius, el conjunto no necesariamente muestra este comportamiento [34], [205], [206].



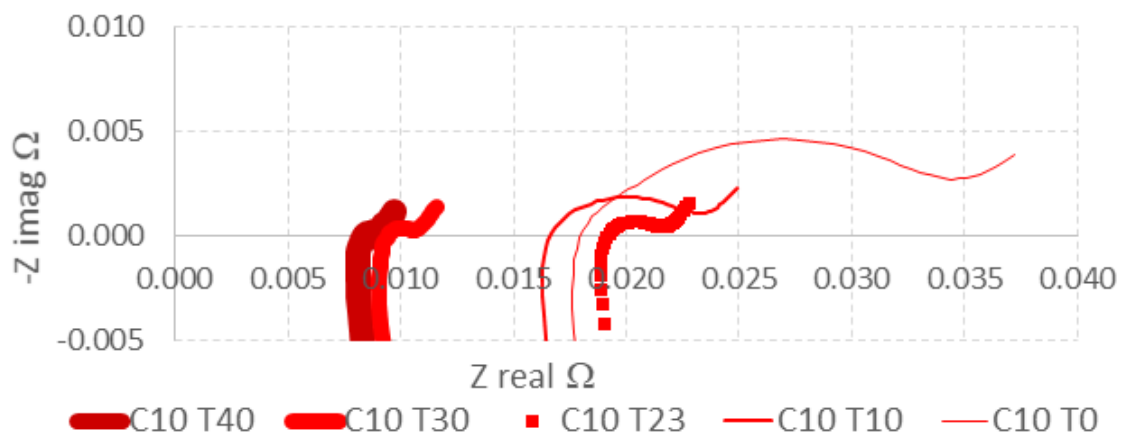
**Fig. 5. 10** a)  $R_{ohm}$  (m $\Omega$ ) vs  $T$  (°C) y b)  $Z_{0.1}$ (m $\Omega$ ) vs  $T$  (°C), para las celdas C1 y C9.



**Fig. 5. 11** Ajuste de a)  $R_{ohm}$  (m $\Omega$ ) y b)  $Z_{0.1}$  (m $\Omega$ ) al modelo de Arrhenius.

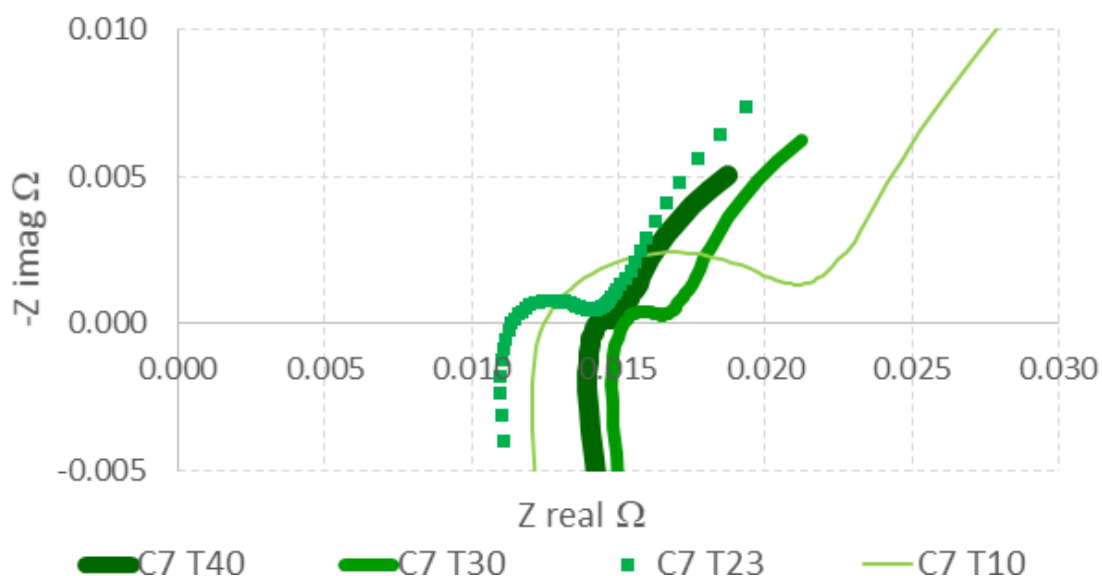
Las Celdas 10 y 7, sin embargo, exhiben una impedancia cuya dependencia de la temperatura es más impredecible, como se puede observar en las **Fig. 5. 12** y **Fig. 5. 13**, respectivamente. Este comportamiento excepcional de ambas celdas se ha producido a todos los SOC's investigados y está concentrado en la resistencia óhmica. Los arcos de transferencia de carga y doble capa y las colas de difusión mantienen la pauta esperada ya que son siempre mayores a bajas temperaturas. Es la resistencia óhmica la que se encuentra fuera del patrón. Una posible explicación [207] atribuye el desplazamiento inesperado de la resistencia óhmica a cambios en la conexión de los terminales. Sin embargo, el modo de realizar el experimento garantiza que esta no es la razón. Los ensayos se realizaron conectando la celda en la cámara térmica, fijando primero la temperatura, recorriendo después los SOC's y midiendo los espectros. En ningún momento de todas las medidas EIS con una celda dada se alteraron los contactos de conexión hasta terminar y pasar a la siguiente celda.

La celda 10 (**Fig. 5. 12**) tiene el comportamiento excepcional de su resistencia óhmica a la temperatura de 23°C. El resto de las curvas y partes de la impedancia están dentro de la pauta esperada con la temperatura. El mismo efecto especial de la impedancia a 23°C se ha encontrado a otros SOC's.



**Fig. 5. 12** Impedancia total  $Z$  de la Celda 10, al SOC= 50%, a varias temperaturas. Obsérvese el comportamiento excepcional a 23°C.

La impedancia óhmica de la Celda 7, que se muestra en la **Fig. 5. 13**, es aún más excepcional. Las curvas de alta temperatura, 40 y 30°C, tienen más impedancia óhmica que las de 23 y 10°C. El resto de las curvas y partes de la impedancia están dentro de la pauta esperada con la temperatura. El mismo efecto especial de la impedancia a 23°C se ha encontrado a otros SOC's.



**Fig. 5. 13** Impedancia total  $Z$  de la Celda 7, al SOC= 50%, a varias temperaturas.

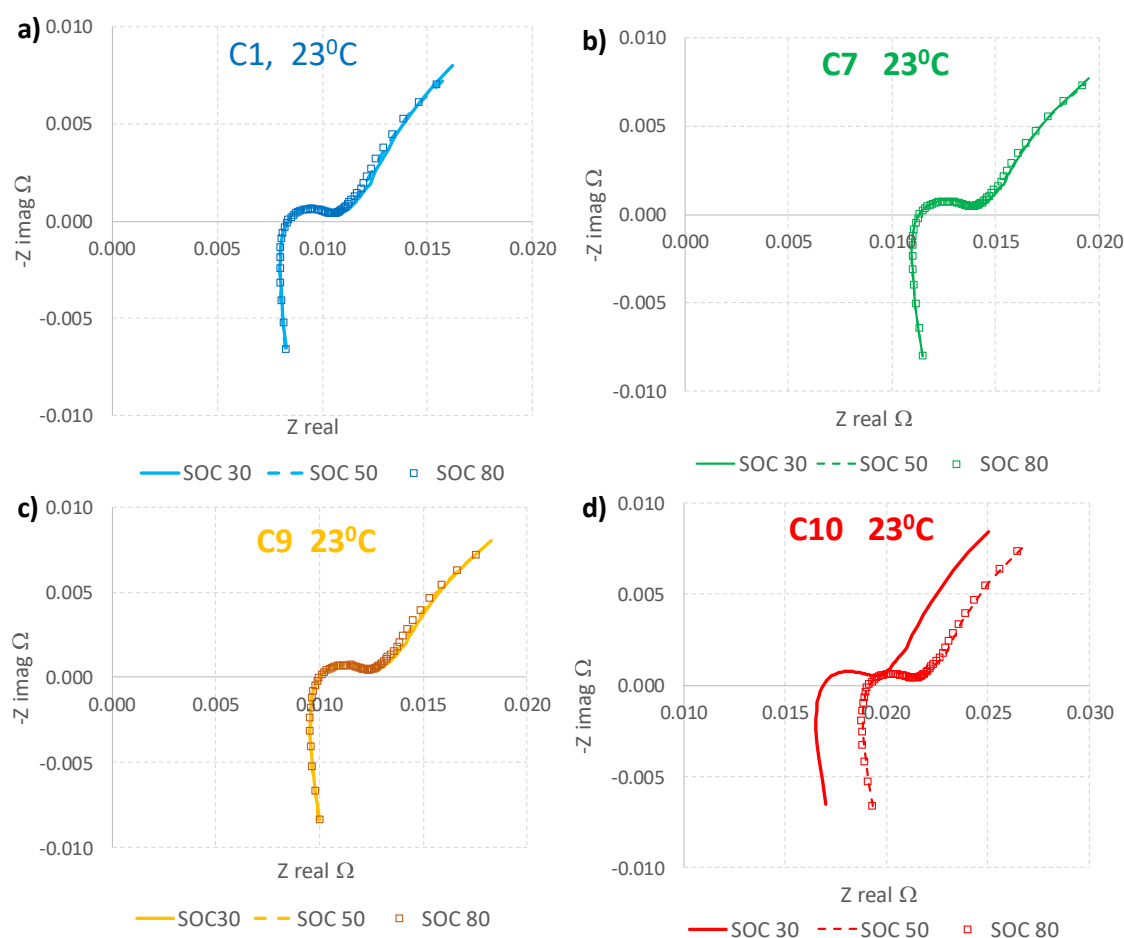
En resumen, el estudio EIS de cuatro celdas C/LFP envejecidas con diferente historial ha determinado que, en todos los casos, los arcos de transferencia de carga y doble capa y las colas de difusión muestran menor impedancia (son más pequeños) cuando la temperatura se incrementa. Sin embargo, sólo dos de las celdas mostraban el comportamiento esperado de disminución de la resistencia óhmica al incrementarse la temperatura. Otras dos celdas han exhibido comportamientos exóticos en su resistencia óhmica, no achacables a errores experimentales sistemáticos. Esta propiedad especial de las celdas se aprovechará en un apartado posterior para proponer condiciones apropiadas de segunda vida para ellas.

#### **5.1.4 Efecto del SOC sobre la impedancia. Medidas EIS a 23°C y SOC variable de las celdas envejecidas.**

Como ya se ha comentado, cada batería envejecida se ensayó a 10, 23, 30 y 40 °C y ocasionalmente se ensayaron a otras temperaturas para hacer comprobaciones de tendencias. Para cada temperatura, la impedancia de las baterías envejecidas se midió a intervalos de 10% SOC desde 0 al 100% SOC sin cambiar las conexiones hasta terminar. Para mostrar el efecto del SOC de operación sobre la impedancia se ha elegido la temperatura de comparación representativa de 23°C y los SOC's del 30, 50 y 80%. A otras temperaturas las pautas de SOC son similares.

El efecto del SOC se ilustra en la **Fig. 5. 14**, donde se puede apreciar que para las Celdas 1, 7 y 9, el SOC tiene un papel menos relevante que la temperatura. Sin embargo,

la Celda 10, que ya mostraba un comportamiento especial frente a la temperatura, también exhibe una dependencia particular del SOC. Por ejemplo, a SOC 30 tiene unos 2 mOhm menos de resistencia óhmica que a SOC 50 y 80.



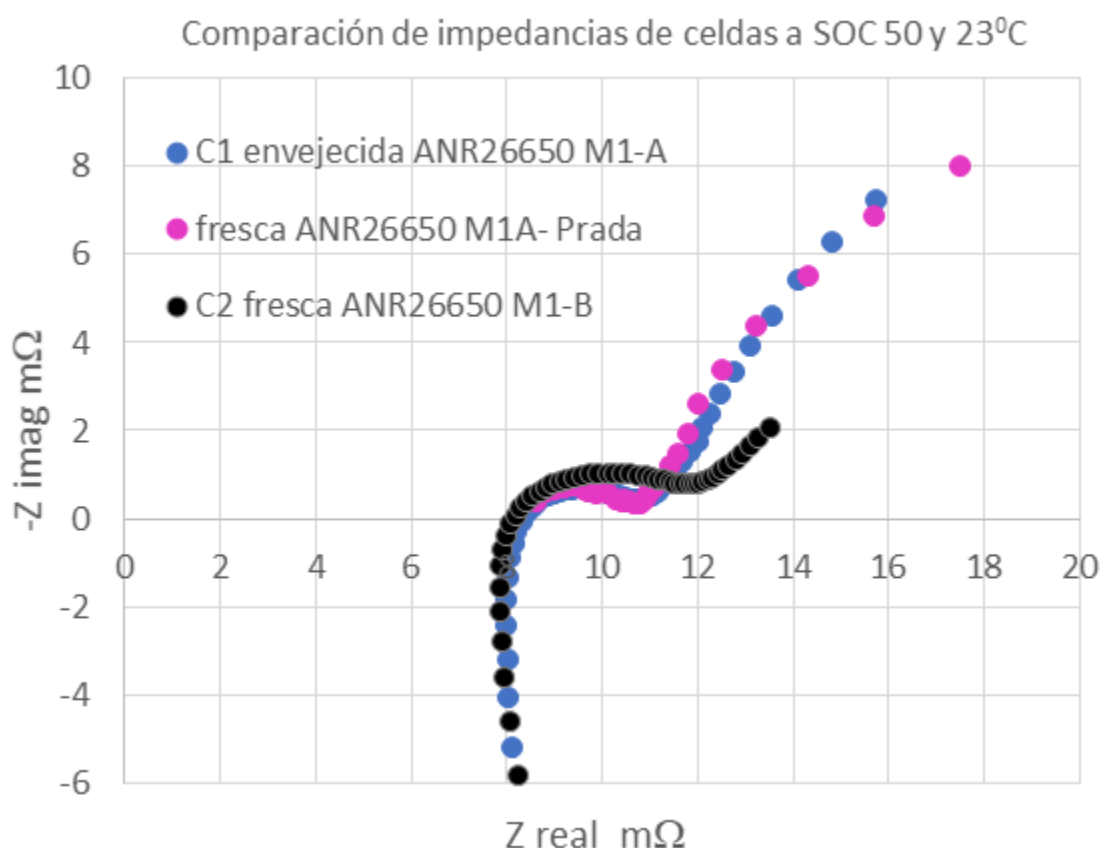
**Fig. 5. 14** Impedancia de las celdas a) Celda 1, b) Celda 7, c) Celda 9, d) Celda 10 a 23°C y SOC's 30, 50 y 80%.

### 5.1.5 Celdas frescas de referencia. Bibliografía e Hipótesis.

Las cuatro celdas C/LFP envejecidas de este estudio, Celdas 1, 7, 9 y 10, corresponden al modelo ANR26650m1-A Originalmente eran celdas de capacidad nominal C/25 de valor 2.3 Ah y resistencia a 1 kHz 8 mOhm, según la declaración de su hoja de especificaciones [202]. La degradación relativa de la impedancia de las celdas envejecidas ha sido estudiada por EIS en los apartados precedentes. Si pretendemos valorar su degradación absoluta es necesario estudiar la impedancia de una celda fresca de referencia.

En el momento de la realización de los estudios EIS sobre las celdas envejecidas no se disponía de celdas frescas del mismo modelo. Para enfocar este problema se realizó una búsqueda bibliográfica y se estudió una celda fresca de un modelo evolucionado, pero similar. La investigación efectuada permitió encontrar el espectro Nyquist experimental de la celda fresca [202] a 23°C y SOC de 50% [208] que se muestra

digitalizado en la **Fig. 5. 15**. La celda fresca alternativa que se utilizó para medir su impedancia a 23°C y SOC de 50% fue el modelo ANR26650m1-B [209]. En este estudio se denomina Celda 2 y su impedancia se representa en color negro. Este modelo de celda tiene algo más de capacidad nominal  $C/25$  que el m1-A (2.5 Ah), y un arco de transferencia de carga y doble capa de mayor resistencia. La cola de difusión es más corta porque el espectro se ha obtenido desde 0.1 Hz no desde 0.01 Hz. como las otras dos impedancias de la **Fig. 5. 15**. Lo realmente importante de la impedancia de la celda fresca m1-B, para nuestro estudio, es que su resistencia óhmica es casi igual que la correspondiente a la celda fresca m1-A de la bibliografía. En la **Fig. 5. 15** aparece también, con el propósito de comparación, la impedancia de la Celda 1 (modelo m1-A) envejecida. Puede observarse que la impedancia óhmica de la Celda 1 apenas ha degradado, en comparación con las otras dos de referencia, lo que también se había observado en las medidas por pulsos de la **Fig. 5. 6** tras la primera etapa de ciclado 1C/1C.

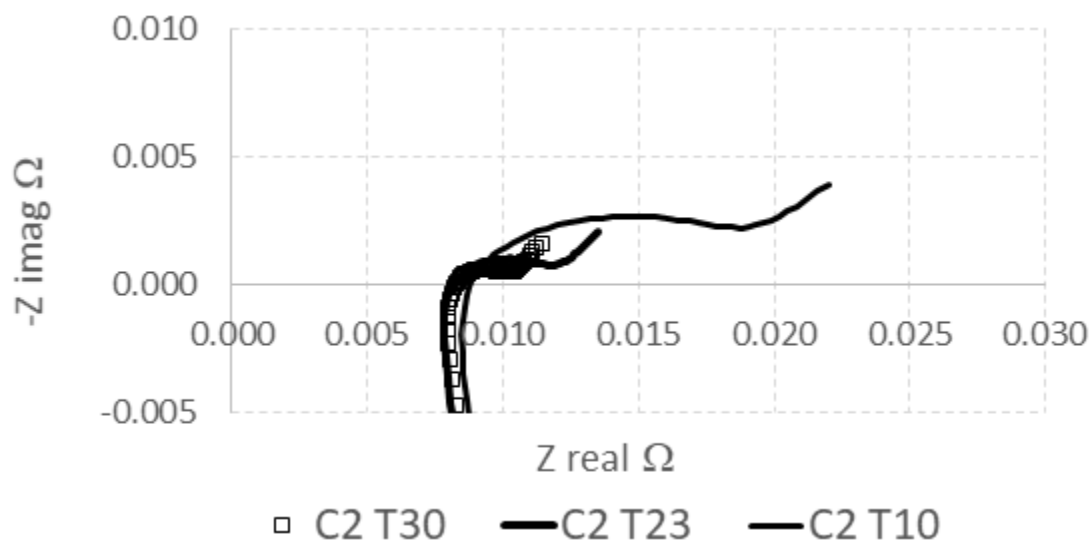


**Fig. 5. 15** Impedancias, a 23°C y SOC de 50%, de las celdas frescas C/LFP de los modelos m1-A (obtenido de la literatura), m1-B (medido, Celda 2) y de la Celda 1 modelo m1-A envejecida.

El comportamiento de la impedancia con la temperatura de la Celda 2 fresca fue determinado y se muestra en la **Fig. 5. 16** al SOC 50%. Se observa que a mayor temperatura disminuyen todos los componentes de impedancia, óhmica, arcos de

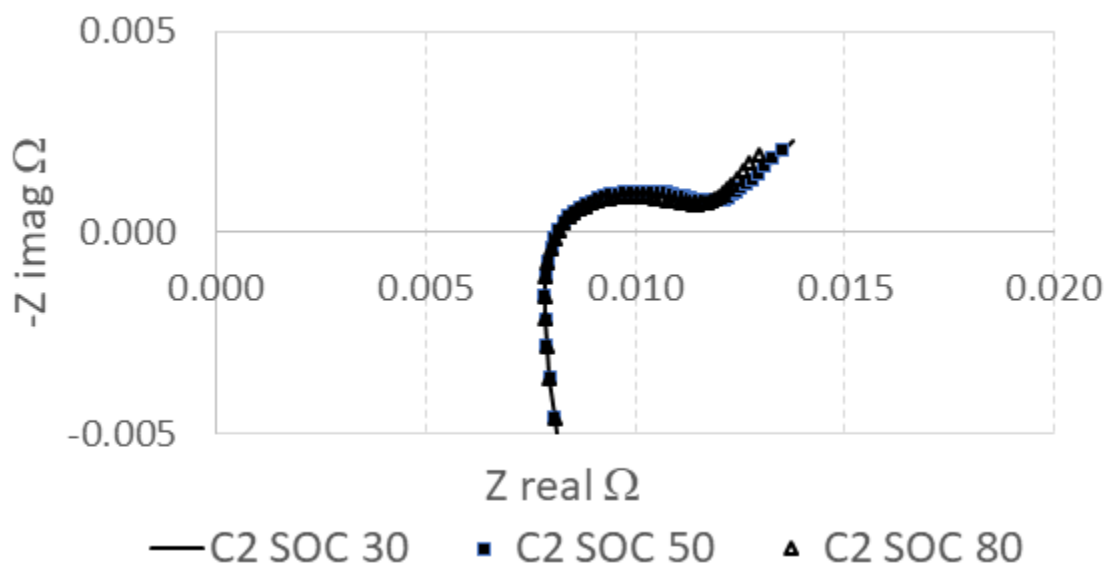


transferencias de carga y colas de difusión. El patrón es análogo al de las celdas envejecidas Celda 1 y 9 (**Fig. 5. 8** y **Fig. 5. 9**).



**Fig. 5. 16** Impedancia al SOC= 50% de la Celda 2 fresca en función de la temperatura.

El efecto del SOC sobre la impedancia de la celda fresca a 23°C se muestra en la **Fig. 5. 17**. Excepto para SOC's extremos de 0 y 100% (no representados), la impedancia tiene una dependencia débil del SOC, tanto en su parte óhmica como en el resto de la curva.



**Fig. 5. 17** Impedancia a 23°C de la Celda 2 fresca en función del SOC.

Dado el parecido de la resistencia óhmica de los modelos m1-A y m1-B a 23°C y 50% de SOC, bajo la hipótesis de que ambas celdas frescas mantendrán similar comportamiento óhmico a otros SOC's y temperaturas, es posible utilizar la celda fresca

m1-B como referencia para valorar el estado de degradación óhmica de las celdas envejecidas. Esta comparación se realiza en el siguiente apartado.

### **5.1.6 Condiciones de SOCs y temperaturas de operación adecuadas para una segunda vida de potencia de las celdas envejecidas.**

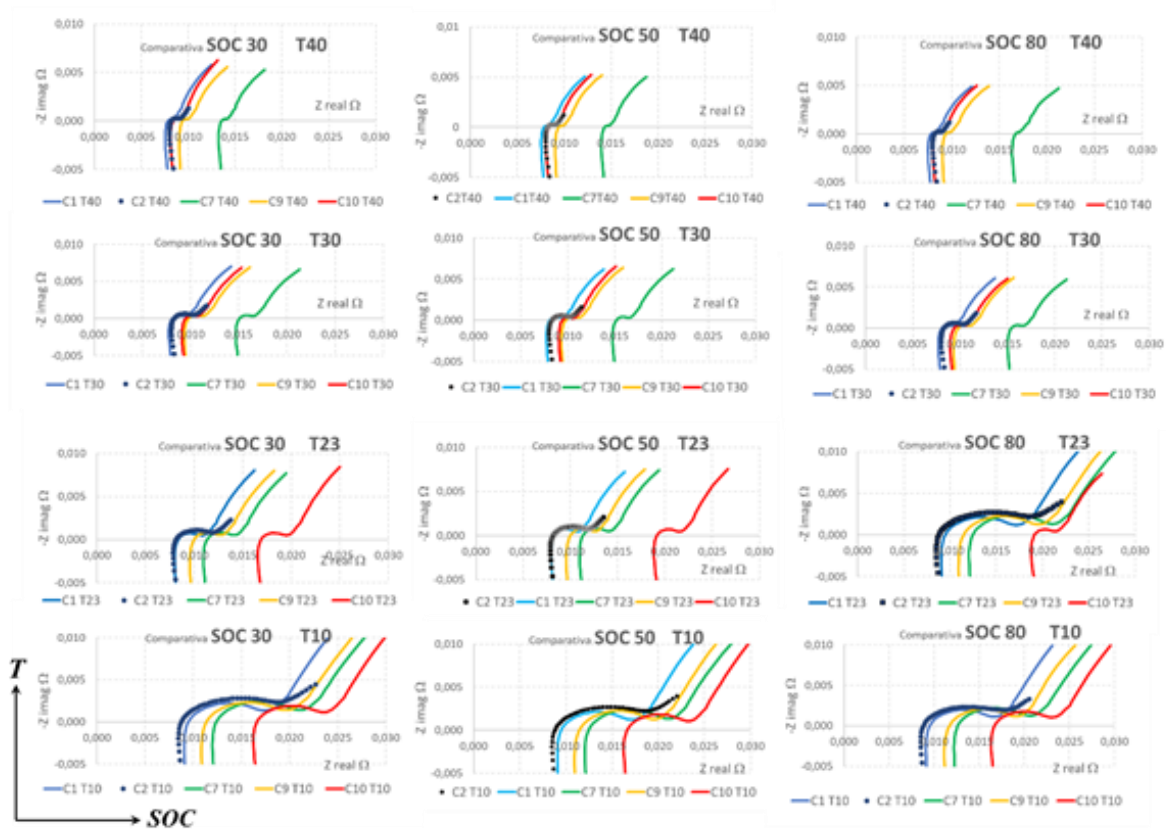
Es conocido que el papel de la resistencia óhmica es crucial para los dispositivos electroquímicos de potencia, ya que pequeñas variaciones de resistencia óhmica (del orden de miliohmios) tienen un efecto significativo sobre la eficiencia global del dispositivo, debido a las altas densidades de corriente a las que generalmente operan [210]. Por otro lado, en la investigación que acabamos de detallar, hemos determinado la impedancia total y, en particular, la resistencia óhmica, de cuatro celdas envejecidas y una celda fresca de referencia. Conocemos cómo cambian las impedancias y resistencias óhmicas con la temperatura y el SOC de operación de las celdas. En consecuencia, en este apartado podemos comparar las celdas envejecidas con la de referencia para sugerir la temperatura y SOC a los que deberían operarse en una segunda vida las celdas envejecidas para coincidir en resistencia y potencia con la celda fresca. De esta manera se podrá dar un uso más eficiente a la potencia de las celdas en una segunda vida. Es importante recordar, sin embargo, que las celdas envejecidas tienen una capacidad degradada (**Tabla 5. 3**) y que las comparaciones de eficiencia de esta sección se refieren exclusivamente a la impedancia y, por tanto, a la potencia.

El modo de hacer la comparación de impedancias se presenta en la **Fig. 5. 18**. En ella se disponen los diagramas de Nyquist de las cuatro celdas envejecidas y de la celda fresca en función de cuatro temperaturas (10, 23, 30 y 40°C) y de tres SOCs (30, 50 y 80%). El uso de los colores permite valorar cualitativa y rápidamente el grado de cercanía de las impedancias envejecidas a la impedancia óptima de la celda fresca.

En el caso de la Celda 1, se observa en la **Fig. 5. 18** que las curvas de impedancia de Celda 1 (azul) y Celda 2 (negro) casi se superponen en todas las temperaturas y SOCs, es decir, que la impedancia de la Celda 1 envejecida se comporta prácticamente igual que una celda fresca comparable a cualquier temperatura. Según este razonamiento podríamos tratar de usar la Celda 1 a cualquier temperatura en una segunda vida, en aquellas aplicaciones donde sea importante la potencia.

En cuanto a la búsqueda de las condiciones de operación de la Celda 9 (naranja), su impedancia muestra una tendencia a comportarse como la Celda 2 fresca (negro), y por tanto muestra menor impedancia, a temperaturas altas ( $\geq 30^{\circ}\text{C}$ ).

Sin embargo, la Celda 7 (verde) es preferible operarla a temperaturas más bajas ( $\leq 23^{\circ}\text{C}$ ) para aprovechar su cercanía en impedancia a la de la celda fresca de referencia, aunque aun así mantiene unos 4 mOhm de diferencia óhmica.



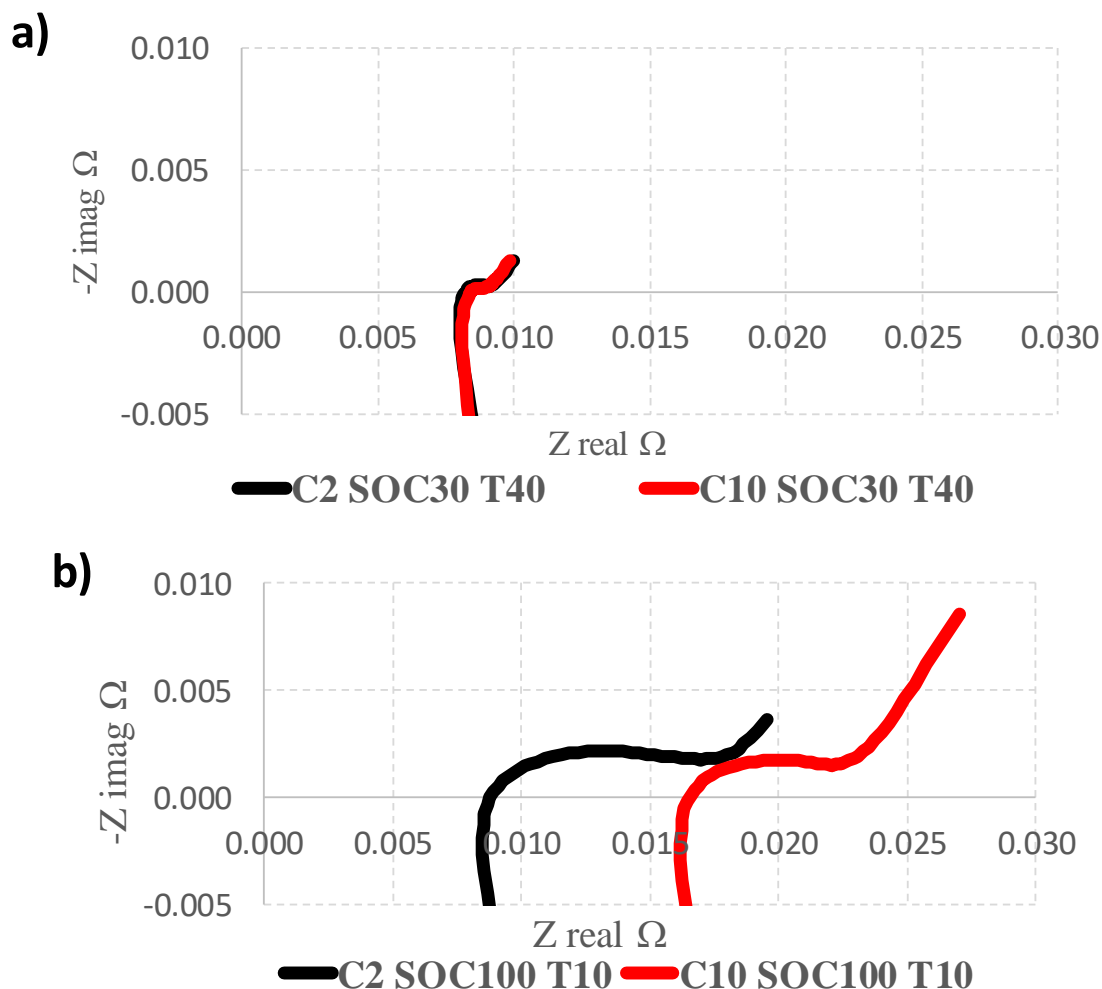
**Fig. 5. 18** Herramienta que compara las impedancias medidas, representadas mediante diagramas de Nyquist, de las celdas envejecidas Celda 1 (azul), Celda 7 (verde), Celda 9 (naranja), Celda 10 (rojo) y de la Celda 2 fresca (negro), en función de la temperatura (en vertical) y el SOC (en horizontal).

En el caso de la impedancia de la Celda 10 (rojo) a los SOC's entre 30 y 80% de la **Fig. 5. 18** y altas temperaturas, su impedancia se comporta casi igual que una celda fresca. Sin embargo, a bajas temperaturas es cuando su impedancia se comporta de forma más diferente a una celda fresca y son las condiciones que deberían evitarse en una aplicación de potencia de esta celda.

En la **Fig. 5. 19** se han representado solamente los diagramas de Nyquist de ambas celdas para los dos casos extremos. Para SOC 30 y 40°C se observa cómo prácticamente la impedancia de la celda fresca Celda 2 y de la celda envejecida Celda 10 se superponen. Para resaltar el máximo parecido de ambas curvas se ha suprimido el tramo de 0.1 a 0.01 Hz, ya que para la Celda 2 no se ha explorado hasta esos límites de frecuencia. Por el contrario, para 10°C y SOC del 100% (no representado en la **Fig. 5. 18**), las dos impedancias se encuentran separadas al máximo, siendo la resistencia óhmica de la Celda 10 envejecida casi el doble que la de la Celda 2 fresca de referencia.

En realidad, aunque ya se ha visto a lo largo de todo este estudio que es mucho más importante el control de la temperatura que del SOC, hay que tener precauciones con los SOC's extremos. Así que, para dar una segunda vida de potencia a esta Celda 10, se debe procurar operar a elevadas temperaturas, y, ya que el SOC de 100% es el más

desfavorable, se debería considerar limitar la operación de la celda a SOC's por debajo del 80% y por encima del 30%. Utilizando un sistema calefactor que mantenga la celda en temperaturas entre 30 y 40°C, se podría dar una segunda vida a la Celda 10, la cual en términos de impedancia funcionaría como una celda fresca.



**Fig. 5. 19** Diagramas de Nyquist de la envejecida Celda 10 y la fresca de referencia Celda 2 mostrando los efectos extremos del envejecimiento en impedancia en la celda: a) SOC 30% y 40°C b) SOC 100% y 10°C.

### 5.1.7 Conclusiones.

En esta primera parte del capítulo 5 hemos aprovechado la existencia de cuatro celdas envejecidas en el pasado en nuestro grupo de investigación para mostrar la aplicación de la técnica EIS en el rastreo de los posibles orígenes de la degradación de su impedancia.

Un exhaustivo estudio de la trazabilidad de las cuatro celdas mostró que habían sido sometidas a muy diferente historial de envejecimiento, siempre a 23°C: ciclados diferentes, almacenamientos a diferente SOC, ciclado común y almacenamiento a SOC bajo común. La única información de resistencia que se encontró correspondía a medidas de resistencia de pulso tras la primera etapa de ciclado diferente.

Inicialmente la determinación de sus impedancias se planteó como un análisis del envejecimiento partiendo de celdas ya cicladas, para en la segunda parte de este estudio partir de celdas frescas que deben ser envejecidas, con el objetivo de averiguar la dependencia de la impedancia con los protocolos de envejecimiento, la temperatura y el SOC de operación de las celdas. La técnica EIS permitió determinar la degradación de impedancia relativa de las celdas, encontrándose que el aumento de la impedancia se produjo casi exclusivamente por el aumento de su resistencia óhmica. En combinación con medidas de resistencia de pulso, que obtuvimos en el estudio de trazabilidad de las celdas envejecidas, fue posible asignar la degradación a las primeras etapas de ciclado.

Con el avance del trabajo se descubrió el comportamiento especial de la impedancia de dos de las celdas envejecidas (Celdas 7 y 10). Las medidas de estas impedancias se repitieron para asegurar la ausencia de errores sistemáticos asociados a las conexiones. Esto llevó inmediatamente al planteamiento de encontrar las condiciones de uso de las celdas envejecidas que mejor cercanía tuvieran a la impedancia de una celda fresca comparable. Como celda de referencia se escogió un modelo con la misma resistencia óhmica, dada la ausencia de una celda fresca idéntica y dado el papel dominante que la resistencia óhmica tiene en la degradación. La **Fig. 5. 18** fue el resultado de todas las medidas significativas de impedancia de todas las celdas, a varias temperaturas y SOC de operación y se utilizó para la selección de las condiciones de uso apropiadas de las celdas envejecidas para optimizar su impedancia en aplicaciones de potencia.

Como limitaciones de este estudio deben mencionarse i) la ausencia de medidas de impedancia durante todo el historial de envejecimiento de las celdas y ii) la ausencia de un modelo fresco idéntico al de las celdas envejecidas. A pesar de todo, como futura línea de trabajo, se procederá a confirmar las conclusiones con ensayos de potencia de todas las celdas.

## **5.2 Análisis mediante EIS del envejecimiento en la impedancia de celdas C/LFP sometidas a diferentes protocolos de frenado regenerativo.**

En las baterías analizadas en la sección anterior solamente se dispuso del galvanostato/potenciostato Gamry Reference 3000 después de todos los procesos de ciclado y almacenamiento que sufrieron las baterías. Por esta razón, se recurrió a la bibliografía y baterías similares de la misma marca para establecer cuál era el comportamiento de la impedancia de una batería nueva en comparación con las baterías analizadas, con las limitaciones que esto implica. Tampoco se pudo documentar la evolución de la impedancia de las baterías a lo largo del proceso de envejecimiento.

En esta sección se estudia el envejecimiento de varias baterías contando, ahora sí, con el potenciostato/galvanostato desde el primer momento para así poder determinar con mayor fiabilidad los cambios que se producen en el diagrama de Nyquist de la batería a medida que esta envejece.

Las baterías que se ensayaron son de la marca A123, concretamente el modelo ANR26650m1-B que tiene una capacidad nominal de 2.5 Ah y son las sucesoras de las baterías analizadas en la sección precedente, las A123 ANR26650m1-A.

Simultáneamente, se pretende estudiar el impacto del frenado regenerativo en el envejecimiento de las baterías. En los vehículos eléctricos, optimizar y maximizar su autonomía es uno de los objetivos de los sistemas de gestión de baterías (BMS). Una de las estrategias empleadas es recuperar la energía disipada durante el frenado, lo que se conoce como frenado regenerativo. Así, cuando el vehículo frena se generan picos de corriente que recargan parcialmente la batería y permiten aumentar la autonomía.

La contrapartida de esta estrategia es el efecto sobre el envejecimiento que pueden tener estos picos de corriente de carga debidos al frenado regenerativo. Es conocido que un protocolo de carga no adecuado acelera el envejecimiento [211]. Por ejemplo, el protocolo de carga rápida 3.75C-CV en celdas C/LFP 2.3 Ah descrito en [131] produce aproximadamente el triple de degradación de capacidad que el protocolo alternativo de carga rápida 4C-1C-CV5min presentado en [80] para las mismas celdas y en condiciones de temperatura y descarga comparables. La causa de que el protocolo de Anseán sea superior en el control de la degradación se debe a la inclusión de la etapa intermedia 1C y al moderado tiempo, 5 minutos, dedicado a completar la carga en la etapa de voltaje constante a alto SOC.

De la misma forma que una estrategia de carga no adecuada acelera el envejecimiento de una batería, una gestión incorrecta del frenado regenerativo que fuerce los picos de recarga en la zona de alto SOC también puede producir el mismo efecto. En última instancia, desde un punto de vista económico, se trataría de valorar hasta qué punto el ahorro de energía conseguido con el frenado regenerativo podría compensar un envejecimiento prematuro de la batería. En este trabajo no se plantea ir tan allá, sino limitarse a establecer a grandes rasgos en qué condiciones el frenado regenerativo acelera el envejecimiento de la batería.

### **5.2.1 Planteamiento del estudio de la influencia del frenado regenerativo.**

Normalmente, los momentos más críticos para una batería suelen aparecer cuando se encuentra cercana a la descarga o carga totales, tal y como se ha descrito en el capítulo 2, **Fig.2. 41**.

Por trabajos previos realizados en nuestro grupo de investigación [106] se ha determinado que durante los procesos de carga el periodo crítico, desde el punto de vista del envejecimiento de la batería es el final de la carga, a muy altos SOC, cuando ya se está cerca del 100% del SOC. Se va a tratar de comprobar si también en el caso del frenado regenerativo ocurre lo mismo, comparando cómo envejecen baterías en las que el frenado regenerativo se produce en todo el rango 0 a 100% del SOC con baterías en las que el frenado regenerativo se limita a unos determinados intervalos del SOC.

Otra posibilidad sería que el frenado regenerativo produjera efectos contraproducentes a bajos SOC's, aunque, puesto que el frenado regenerativo es un proceso de recarga, parece más probable que de producirse efectos negativos estos aparezcan cuando la batería está cercana a la carga plena, y será en esta zona cercana al 100% del SOC donde se centrará el estudio del efecto del frenado regenerativo.

Para ello se envejecerán baterías del mismo tipo empleando cuatro protocolos de descarga distintos. El primer protocolo, el denominado A, permitirá el frenado regenerativo del 0 al 100% SOC, mientras que el segundo protocolo, el B, sólo permitirá del 0% hasta un porcentaje cercano al 100%, del orden del 98%. De esta forma se podría determinar si hay un efecto del frenado regenerativo cuando se produce a muy altos SOC's.

Por otra parte, no se puede descartar que el frenado regenerativo acelere también el envejecimiento de la batería cuando se produce a bajos SOC's, aunque en este caso el término bajos SOC's es más difuso en tanto en cuanto no está claro cuál sería el límite a partir del que se considera que un SOC es bajo. Téngase en cuenta que los BMS suelen recomendar la carga de la batería cuando su SOC está comprendido entre el 10% y el 20%.

Para centrar el objetivo del ensayo en la determinación del efecto del frenado regenerativo a muy altos SOC's, descartar el posible efecto que pudiera tener el frenado regenerativo a bajos SOC's y, en caso de que lo hubiera, no ser necesario buscar el posible límite por debajo del cual el frenado regenerativo pudiera ser nocivo para la batería, se van a emplear otros dos protocolos de descarga adicionales. En el tercero de ellos, el C, se permitirá el frenado regenerativo desde aproximadamente un valor medio del porcentaje del SOC (un 60%) hasta el 100% del SOC del protocolo anterior y en el cuarto y último, el D, se permitirá el frenado regenerativo desde ese mismo valor medio del SOC hasta el mismo porcentaje del 98% próximo al 100% del SOC del protocolo B. En la **Tabla 5. 4** se especifican los límites, en porcentajes de SOC, dentro de los que se permitirá el frenado regenerativo.

**Tabla 5. 4** Intervalos de SOC en los que se permite el frenado regenerativo en los diferentes protocolos de descarga.

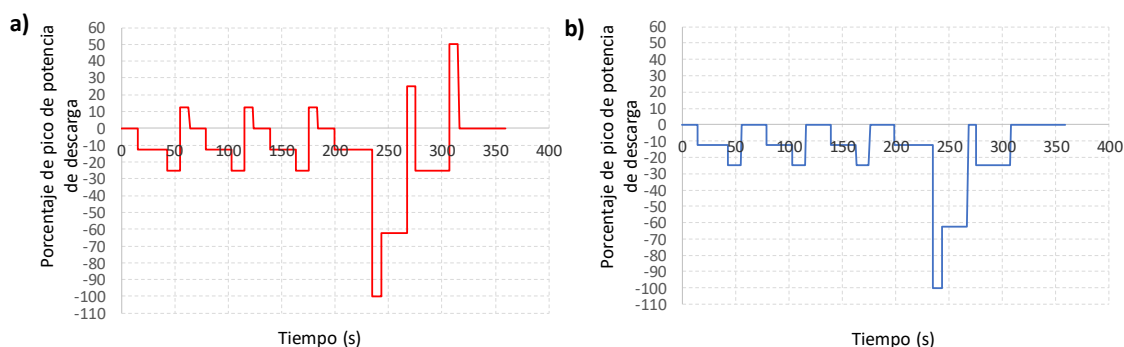
PROTOCOLO	FRENADO REGENERATIVO
A	0-100 % SOC
B	0-98 % SOC
C	60-100 % SOC
D	60-98 % SOC

Todos los protocolos tendrán el mismo método de carga y sólo diferirán en el tipo de descarga, que será una de las enumerados en la **Tabla 5. 4**. La carga será de tipo rápido y para la descarga se partirá de un ensayo del tipo *Dynamic* o *Discharge Stress*

*Test* (DST) definido por la USABC [53]. El DST trata de simular el funcionamiento de una batería en un vehículo eléctrico en conducción promedio. Como su nombre sugiere, el DST es un ensayo de descarga, pero contempla la presencia de picos de recarga asociados a los picos de corriente debidos al frenado regenerativo. En aquellos tramos de la descarga en las que se quiera contemplar el frenado regenerativo, la batería se descargará de acuerdo con la secuencia DST original. En aquellos tramos en los que no se desee permitir el frenado regenerativo la descarga se llevará a cabo mediante un DST modificado, ideado para este trabajo, en el que se eliminarán los picos de corriente de carga.

En la **Fig. 5. 20a**, se muestra la secuencia DST original o estándar definida por la USABC. Se trata de un programa de 360 segundos donde hay tanto picos de potencia negativos o de descarga como picos de potencia positivos o de carga. Se considera que los picos de carga simulan los picos de corriente debidos al frenado regenerativo. En la **Tabla 5. 5** se definen los porcentajes de potencia de cada uno de los 20 pasos que componen la secuencia DST. Las secuencias DST estándar de 360 segundos y 20 pasos se repetirán cada vez que se quiera descargar la celda en un rango de SOC con el frenado regenerativo activado.

Cuando se eliminan los picos de potencia positivos del DST, porque no se permite el frenado regenerativo, la secuencia de descarga modificada para nuestro estudio se realizará de acuerdo con el perfil mostrado en la **Fig. 5. 20b**, también de 360 segundos de duración. Las secuencias DST modificadas de 360 segundos se repetirán cada vez que se quiera descargar la celda en un rango de SOC con el frenado regenerativo desactivado.



**Fig. 5. 20** a) Perfil de potencia de la secuencia de descarga estándar DST, definida por la USABC [53] b) Perfil de la secuencia de descarga DST, modificada para este trabajo, en la que se han eliminado los picos de corriente de recarga correspondientes al frenado regenerativo.

### 5.2.2 Limitaciones en la programación de los ensayos.

A la hora de diseñar tanto la carga rápida como las descargas de las baterías hubo que tener en cuenta las limitaciones impuestas por la disponibilidad de tiempo y equipos para realizar los ensayos.



Se contó con un banco de ensayos Arbin BT-2000 que dispone de cuatro canales y permite trabajar con cuatro baterías simultáneamente. Cada uno de los canales puede proporcionar o absorber corrientes de hasta 5 A. Es posible paralelizar los canales para conseguir manejar corrientes mayores, pero a cambio de disminuir el número de baterías con el que se puede trabajar simultáneamente.

**Tabla 5. 5** Pasos del protocolo DST estándar y sin frenado regenerativo expresados en función de la potencia máxima que entrega el DST, y corriente equivalente a esa potencia en este trabajo.

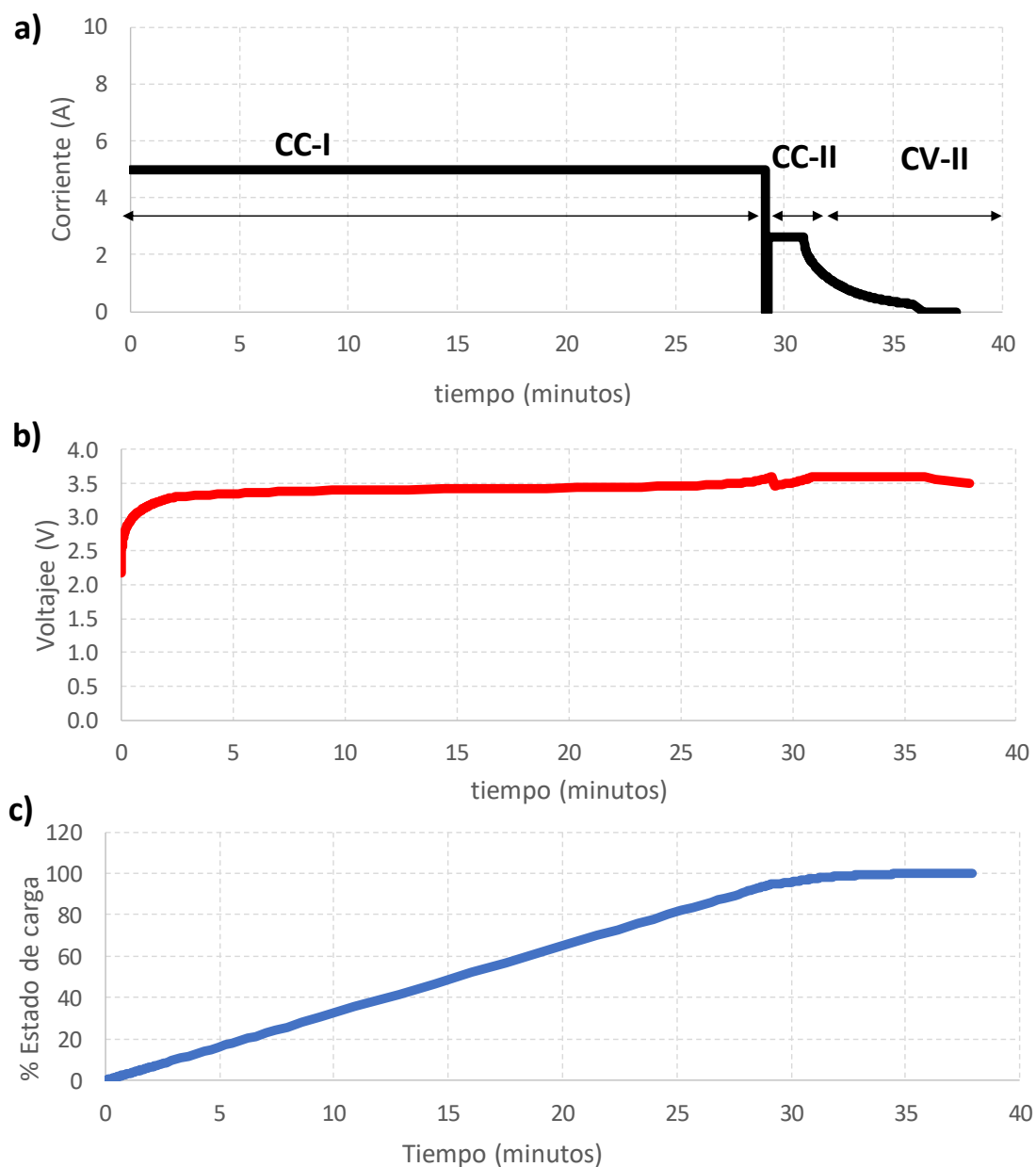
Paso N°	Duración (segundos)	Potencia de descarga (%)	Corriente A	Potencia de descarga sin frenado regenerativo (%)	Corriente A sin frenado regenerativo
1	16	0	0	0	0
2	28	-12.5	-0.575	-12.5	-0.575
3	12	-25	-1.151	-25	-1.151
4	8	+12.5	0.575	0	0
5	16	0	0	0	0
6	24	-12.5	-0.575	-12.5	-0.575
7	12	-25	-1.151	-25	-1.151
8	8	+12.5	0.575	0	0
9	16	0	0	0	0
10	24	-12.5	-0.575	-12.5	-0.575
11	12	-25	-1.151	-25	-1.151
12	8	+12.5	0.575	0	0
13	16	0	0	0	0
14	36	-12.5	-0.575	-12.5	-0.575
15	8	-100	-4.606	-100	-4.606
16	24	-62.5	-2.878	-62.5	-2.878
17	8	+25	1.151	0	0
18	32	-25	-1.151	-25	-1.151
19	8	+50	2.303	0	0
20	44	0	0	0	0

Por otro lado, y a la vista del tiempo necesario para ciclar baterías similares en [106], se vio que era necesario que las cuatro baterías se ciclasen simultáneamente para tener posibilidades de finalizar los ensayos dentro del tiempo disponible para la ejecución de la tesis. Por esta razón se descartó la posibilidad de paralelizar los canales del banco de ensayos, en aras de la obtención de mayores corrientes especialmente durante la

descarga, y limitar la corriente a un valor máximo o muy próximo a los 5 A. Esta limitación afectó tanto al diseño del método de carga común a las cuatro baterías durante el ciclado como al escalado de los protocolos de descarga basados en DST de la descarga.

### 5.2.3 Método de carga rápida.

El proceso de carga se divide en tres etapas diferentes, dos a corriente constante y una a tensión constante denominadas CC-I, CC-II y CV-I (véase la Fig. 5. 21a).



**Fig. 5. 21** Método de carga rápida 2C-1C-CV empleado. Evolución frente al tiempo de carga, de a) Corriente, b) Tensión y c) SOC.

Los límites de tensión para la batería son 3.6 V y 2 V para el final de carga y el final de descarga respectivamente de acuerdo con las indicaciones del fabricante. La primera

etapa (CC-I) comienza a 2 V con corriente constante a 2C hasta la tensión de corte de carga (3,6 V). La segunda etapa (CC-II) consiste en corriente constante a 1C.

Como la corriente en la segunda etapa es menor que en la primera, la tensión de la celda cae por debajo de 3.6 V (véase la **Fig. 5. 21b**) permitiendo que la carga se extienda, hasta que la celda alcance de nuevo la tensión de corte de carga.

La última etapa (CV-I) se lleva a cabo a una tensión constante de 3,6 V durante 5 minutos. El SOC se muestra en la **Fig. 5. 21c**; aumenta linealmente a medida que la celda se carga a corriente constante y asintóticamente durante la etapa de tensión constante.

En trabajos anteriores [39] se ha comprobado que las baterías A123 ANR26650m1-A no sufrían un deterioro adicional cuando se las sometía a un protocolo de carga 4C-C-CV, en comparación con un protocolo de carga estándar 1C-CV.

Por tanto, se asume que el protocolo de carga 2C-C-CV afectará aún en menor medida a las baterías empleadas, el modelo A123 ANR26650m1-B que no son más que una evolución del modelo A123 ANR26650m1-A.

Además, como los cuatro protocolos DST que se pretende estudiar comparten el mismo protocolo de carga, la comparación de las degradaciones sólo puede reflejar el efecto del diferente protocolo DST de descarga.

#### **5.2.4 Escalado de las descargas DST y DST modificadas.**

El DST es un ensayo de los denominados de potencia constante, esto es, se fija la potencia que entrega la batería a lo largo de determinados intervalos de tiempo.

Sin embargo, las limitaciones de corriente del banco de ensayos Arbin BT-2000 no aconsejan escalar el DST mediante especificaciones de potencia, sino de corriente para, de esta forma, proteger el equipo de posibles demandas de exceso de corriente.

Se ha comprobado que, aunque el escalado del DST se lleva a cabo mediante corriente en lugar de potencia, se obtienen los valores de potencia esperados para el DST.

La corriente máxima que puede manejar un canal del Arbin BT-2000 son 5 A. De acuerdo con [106] a la hora de escalar un DST mediante corrientes es conveniente no alcanzar el valor máximo, sino dejar un margen de seguridad en torno al 8%.

Siguiendo esta recomendación, la corriente máxima que se manejaría en el DST serían 4.6 A.

La potencia máxima que se maneja en un DST está ligada con el objetivo de potencia para la batería establecido por la USABC. La **Tabla 5. 6** [212] muestra los objetivos indicados por la USABC que deberían alcanzar las tecnologías de baterías.

Son especialmente interesantes los objetivos de potencia específica puesto que son los valores que se tomarán como referencia para escalar el DST. De acuerdo con la

**Tabla 5. 6** se tomará como objetivo de potencia específica un valor comprendido entre 150 W/kg y 400 W/kg.

**Tabla 5. 6** Objetivos de la USABC de la tecnología de baterías.

<b>Criterio</b>	<b>Objetivos a medio plazo</b>	<b>Objetivos a largo plazo</b>
Potencia específica	150-200 W/kg	Max 400 W/kg
Energía específica	80-100 Wh/kg	200 Wh/kg
Calendario envejecimiento	5 años	10 años
Ciclos de vida	600 ciclos	1000 ciclos

Para escalar un DST hay que tener en cuenta cuál es el denominado pico de potencia de la batería: potencia entregada por la batería durante 30 s de forma que su tensión no alcance el valor que marca el fin de descarga (EOD).

El valor del pico de potencia calculado cuando al inicio de los 30 s el valor de la profundidad de descarga (DOD) es del 80% es particularmente importante, porque esta cantidad es la que la USABC define como el objetivo de potencia para la batería.

A su vez, la USABC considera que la potencia máxima que debe entregar un DST es el 80% del pico de potencia al 80% de la DOD, esto es, un 80% del objetivo de potencia que se fija.

Por ejemplo, si el objetivo de potencia específica que se fija fueran 150 W/kg, este sería el valor que debería garantizarse para el pico de potencia al 80% de la DOD, y 120 W/kg sería la potencia máxima específica que debería entregarse en un DST.

A partir de aquí, y en función del peso de la batería, se establecería la potencia máxima que debe entregarse durante el resto de los picos de un DST.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, a continuación, se va a estimar el objetivo de potencia específica (W/kg) que corresponde a un DST que maneje una corriente máxima de 4.6 A.

Para calcularlo es necesario saber el peso de la batería y la tensión que le corresponde cuando su SOC es el 20% [53] que en el caso de la batería ANR26650m1-B son 76 g y 3.21 V.

El primer paso para obtener la potencia específica objetivo es obtener los A/kg correspondientes a la corriente máxima que se maneja

$$\frac{4.6 \text{ A}}{76 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 60.5 \frac{\text{A}}{\text{kg}} \quad (5.1)$$

La potencia específica que corresponde a esta corriente cuando el SOC de la batería es del 20% es

$$60.5 \frac{\text{A}}{\text{kg}} \times 3.21 \text{ V} = 194 \frac{\text{W}}{\text{kg}} \quad (5.2)$$

Que es el 80% del objetivo de potencia específica de acuerdo con los criterios de la USABC. Así, el objetivo de potencia específica será

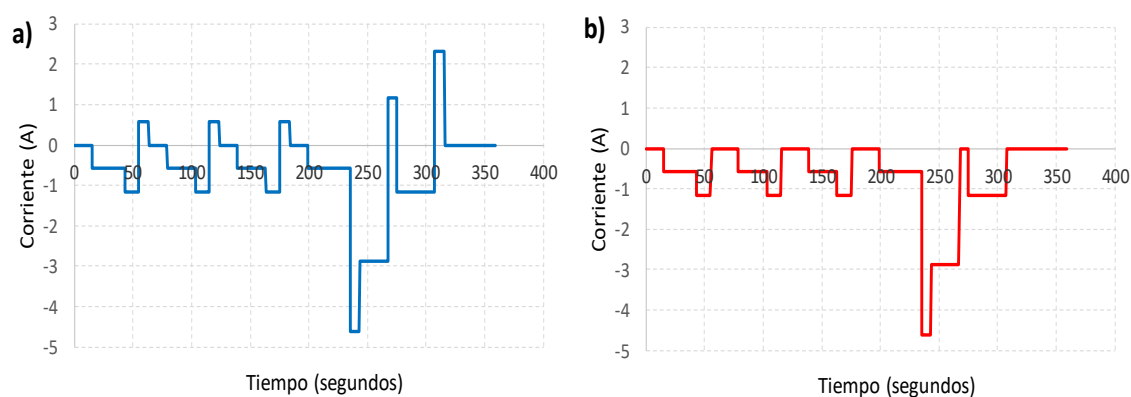
$$\frac{194 \text{ W}}{0.8 \text{ kg}} = 243 \frac{\text{W}}{\text{kg}} \quad (5.3)$$

Que es un valor intermedio entre los objetivos de potencia específica a medio y largo plazo especificados por la USABC, según la **Tabla 5. 6**.

Evidentemente la batería empleada, teniendo en cuenta sus características, admitiría una potencia específica por encima de los 400 W/kg, pero las limitaciones anteriormente comentadas obligan a quedarse con estos valores que, a pesar de todo, se encuentran dentro de unos márgenes admisibles.

En cuanto al escalado del DST, atendiendo a los valores de corriente y su equivalencia con el porcentaje de potencia que corresponde a cada uno de los escalones, se muestra en la **Tabla 5. 5** para el DST estándar, y también se muestran los escalones para el protocolo DST ideado en este trabajo cuando no se hace frenado regenerativo.

Los DST escalados en corriente en lugar de en potencia tendrían el aspecto que se muestra en la **Fig. 5. 22**, tanto para el DST estándar como el modificado para este trabajo. Nótese la equivalencia de esta figura con la **Fig. 5. 20**, escalada en potencia.

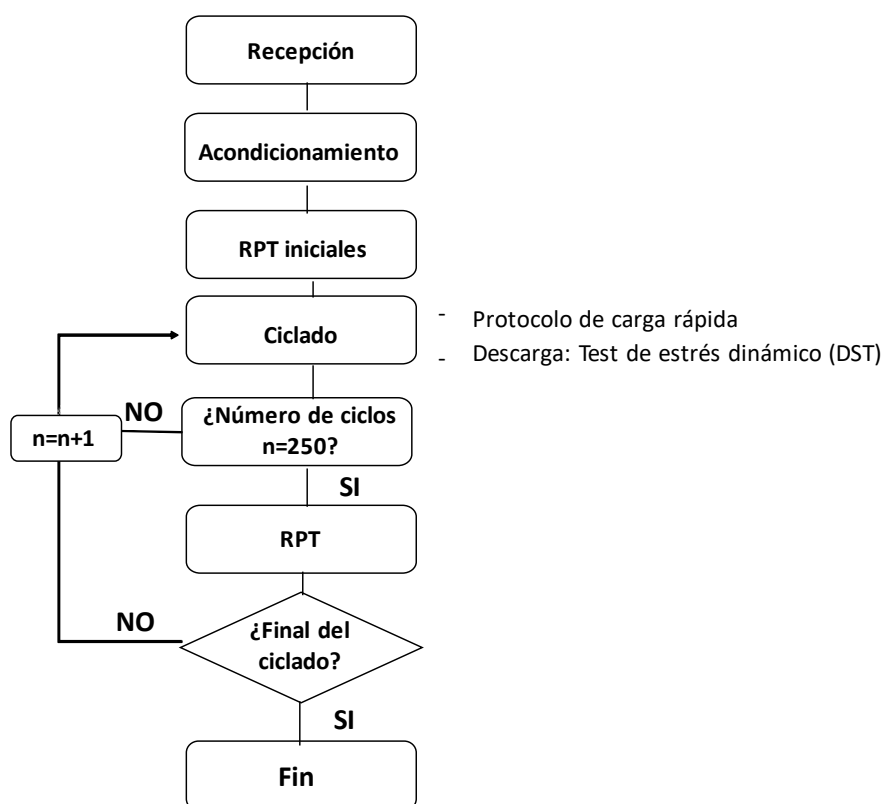


**Fig. 5. 22** a) Perfil de la descarga estándar DST empleada escalado en corriente b) Perfil de la descarga DST modificada, en la que se han eliminado los picos de corriente de recarga correspondientes al frenado regenerativo, escalado en corriente.

### 5.2.5 Protocolo de ensayos.

Establecido ya el método de carga rápida y escalados los diferentes tipos de ensayos DST que se van a utilizar durante el ciclado, llega el momento de ofrecer una visión de

conjunto de todo el proceso de los ensayos realizados. La **Fig. 5. 23** muestra el protocolo o secuencia de ensayos seguida a la que se sometieron las baterías.



**Fig. 5. 23** Diagrama de flujo de los ensayos realizados.

### Recepción (Commissioning)

En esta primera etapa se identifican y etiquetan las baterías recibidas, se mide su tensión y se pesan.

### Acondicionamiento (Conditioning)

El objetivo del proceso de acondicionamiento es estabilizar las baterías. El acondicionamiento, siguiendo las recomendaciones de la USABC, consistió en una serie de cargas y descargas consecutivas a una temperatura ambiente de 23 °C.

A partir de esta etapa, salvo los ensayos EIS, todos los ensayos fueron llevados a cabo en un ciclador Arbin BT-2000, con las celdas introducidas dentro de una cámara térmica Memmert ICP-500, Las temperaturas se monitorizaron mediante termopares tipo T situados en el centro de las caras cilíndricas de las baterías.

Para la carga, en el acondicionamiento, se empleó la metodología de carga CC/CV recomendada por el fabricante[209]: en primer lugar, una etapa a corriente constante C hasta que las baterías alcanzaron una tensión de 3.6 V y a continuación una etapa a tensión constante hasta que la corriente de carga alcanzó un valor igual a C/20. Entre cada carga y descarga se sometió la batería a un período de reposo de dos horas o el

tiempo necesario para que la temperatura de la batería fuera de  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ , tomando siempre el más largo de los dos períodos de tiempo.

En cuanto a las descargas realizadas fueron: tres descargas a corriente constante  $C/5$ , tres descargas a corriente constante  $C/3$ , tres descargas a corriente constante  $C/2$ , tres descargas a corriente constante  $C$  y tres descargas a corriente constante  $2C$ . Después se llevaron a cabo descargas a corriente constante  $C/3$  hasta que la capacidad descargada de la batería no varió más de un 2% durante tres descargas sucesivas. En ese momento se dieron por acondicionadas y estabilizadas las baterías.

### **Test de referencia (Reference Performance Test, RPT)**

Este tipo de test es el encargado de diagnosticar el estado de capacidad e impedancia de la batería al inicio y a lo largo de su vida cíclica. En particular, los ensayos RPT iniciales se realizaron para seleccionar el conjunto de 4 baterías que tenían el comportamiento más parecido. Por su importancia para la reproducibilidad de los resultados, el análisis de la selección de las baterías se realiza en el siguiente apartado.

Los ensayos de referencia RPT realizados a las baterías después del acondicionamiento y de cada grupo de 250 ciclos de carga rápida y descargas DST consistieron en:

Dos series de carga a corriente constante  $2C$  seguida por una etapa de carga a tensión constante y descarga a  $2C$  con reposo entre carga y descarga de 2 horas o hasta que la temperatura de la batería fuera de  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$  (se toma el mayor de los dos tiempos).

Dos series de carga a corriente constante  $C$  seguida por una etapa de carga a tensión constante y descarga a  $C$  con reposo entre carga y descarga de 2 horas o hasta que la temperatura de la batería fuera de  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$  (se toma el mayor de los dos tiempos).

Dos series de carga a corriente constante  $C/3$  seguida por una etapa de carga a tensión constante y descarga a  $C/3$  con reposos entre carga y descarga de 2 horas o hasta que la temperatura de la batería fuera de  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$  (se toma el mayor de los dos tiempos).

Dos series de carga a  $C/25$  seguida por una etapa de carga a tensión constante y descarga a  $C/25$  con reposo entre carga y descarga de 2 horas o hasta que la temperatura de la batería fuera de  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$  (se toma el mayor de los dos tiempos).

En el caso particular de los RPTs iniciales, utilizados para la selección de las celdas más reproducibles, se ensayaron las temperaturas de 10, 23, 30 y  $40^{\circ}\text{C}$  y los SOC's de 0 a 100% a intervalos del 10%. Los diagramas de Nyquist mostraron que es posible limitar el estudio de los RPTs durante el ciclado a las temperaturas de 10, 23 y  $40^{\circ}\text{C}$  y a los SOC's del 10, 50 y 100%.

### **Ciclado (Cycle Aging)**

El bloque de ciclado será el encargado de envejecer las baterías y consistirá en la realización de ciclos de 250 cargas y descargas consecutivas, con períodos de reposo de

120 s entre ellos. Cada 250 ciclos se realizarán ensayos RPT para monitorizar el estado de las baterías.

Se han llevado a cabo cuatro programas de ciclado distintos que difieren en el protocolo de descarga. Como ya se ha comentado, todos los programas de ciclado emplean el mismo método de carga rápida descrito antes.

La diferencia entre los cuatro programas de ciclado estriba en el método de descarga empleado: cada uno de ellos emplea uno de los protocolos de descarga descritos en la **Tabla 5. 4**.

Desgraciadamente una avería en uno de los canales del banco de ensayos Arbin BT-2000 interrumpió los ensayos de ciclado después de haber completado los 1000 primeros ciclos, por lo que el estudio presentado se limitará a estos 1000 primeros ciclos.

Esta limitación no permitirá presentar conclusiones definitivas sino solamente apuntar hacia posibles conclusiones que necesitarán de más ensayos para poder contrastarlas totalmente.

#### **5.2.6 Selección de las baterías a ensayar (4 de 12).**

Inicialmente se dispuso de un total de 16 baterías modelo ANR26650m1-B de la marca A123, con una capacidad de 2.5 Ah y una impedancia interna a 1 kHz de 6 mΩ nominales. Todas las baterías, que se identificaron y numeraron de CY1 a CY16, fueron acondicionadas.

Las baterías CY1 a CY4 se descartaron para su posible ciclado, debido a una interrupción de su acondicionamiento por fallo del suministro eléctrico. De entre las 12 baterías restantes, de CY5 a CY16 se seleccionaron las 4 baterías que se ciclaron.

Tomando como capacidad de la celda la capacidad descargada a C/25 y midiendo la resistencia serie u óhmica de la batería sobre su diagrama de Nyquist de impedancia (corte con el eje de abscisas) obtenido a 23 °C y SOC del 50% como criterios de comparación, se seleccionan las baterías CY8, CY14, CY15 y CY16, que resultaron ser las que tenían características más parecidas.

La impedancia a 1 kHz que indica la hoja de características de las baterías coincide casi con la resistencia serie u óhmica de la batería porque la frecuencia a la que el diagrama de Nyquist de la impedancia de la batería corta el eje de las x está en torno a 1 kHz.

Por tanto, se puede considerar, con poco margen de error, que el valor de la resistencia serie u óhmica se puede asimilar al valor de la impedancia de la batería a 1 kHz. Los valores de la  $R_s$  y de la capacidad de todas las celdas se muestran en la **Tabla 5. 7**.

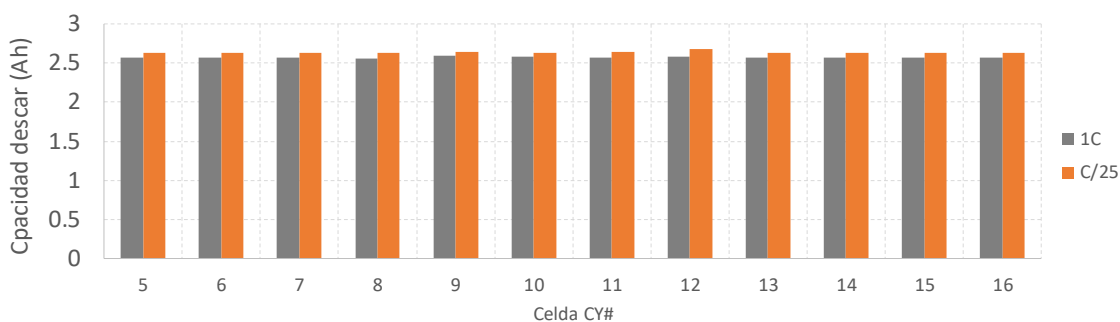
Se muestran en la **Fig. 5. 24** los valores de capacidad en descarga a 1C y a C/25.



**Tabla 5. 7** Capacidad en descarga a C/25 y resistencia serie u óhmica, medidas a 23°C y SOC del 50%, durante los RPTs iniciales.

Celda	Capacidad a C/25 (Ah)	Capacidad 1C (Ah)	Rs ( $\Omega$ )
CY5	2.630	2.56628007	0.007371
CY6	2.634	2.57245947	0.007805
CY7	2.629	2.56909482	0.007972
CY8	2.624	2.55856794	0.007492
CY9	2.644	2.5894603	0.007809
CY10	2.632	2.57889416	0.008265
CY11	2.643	2.56931797	0.008291
CY12	2.673	2.57507927	0.007635
CY13	2.632	2.57266225	0.007995
CY14	2.624	2.5701207	0.007946
CY15	2.628	2.57196143	0.007946
CY16	2.624	2.56787094	0.007833

A la vista de los resultados obtenidos y mostrados en la **Tabla 5. 7** se observa que esta impedancia es del orden de 8 m $\Omega$  y no 6 m $\Omega$  como indica la hoja de características del modelo aquí empleado, el ANR26650m1-B. Así, desde el punto de vista de la impedancia no parece haber diferencia entre los modelos A123 ANR26650m1-A y A123 ANR26650m1-B. Este hecho respalda las conclusiones del análisis de envejecimiento de las baterías A123 ANR26650m1-A de la primera sección de este capítulo en lo referente a los cambios en la impedancia.



**Fig. 5. 24** Resultados de los RPTs de las celdas ensayadas, valores de la capacidad en descarga a C/25 y a 1C.

Las cuatro baterías que mejor reproducibilidad mostraron en estado fresco se seleccionaron y asignaron a los distintos protocolos de envejecimiento diseñados en la **Tabla 5. 4**. La asignación se muestra en la **Tabla 5. 8**.

**Tabla 5. 8** Asignación de las cuatro celdas con mejor reproducibilidad a los cuatro protocolos con diferentes intervalos de frenado regenerativo.

Baterías	Frenado regenerativo
CY8	0-100 % SOC
CY14	60-100 % SOC
CY15	0-98 % SOC
CY16	60-98 % SOC

### 5.2.7 Resultados experimentales.

La presentación de los resultados se organiza de la siguiente forma:

a) Se muestran las formas de onda de la tensión y la corriente por las baterías, tanto para la carga como para la descarga, correspondientes a los cuatro diferentes programas de ciclado DST.

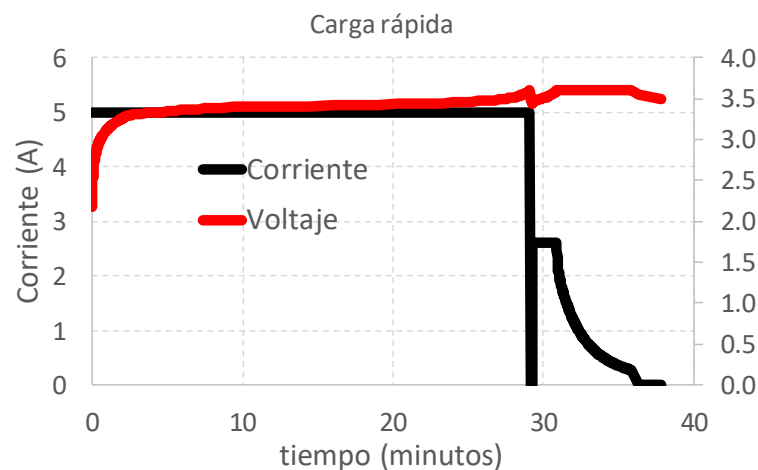
b) Evolución de la capacidad de la batería a medida que envejecen.

c) Evolución del aumento de la impedancia de las distintas baterías a medida que envejecen (empleando el diagrama de Nyquist).

#### Formas de onda

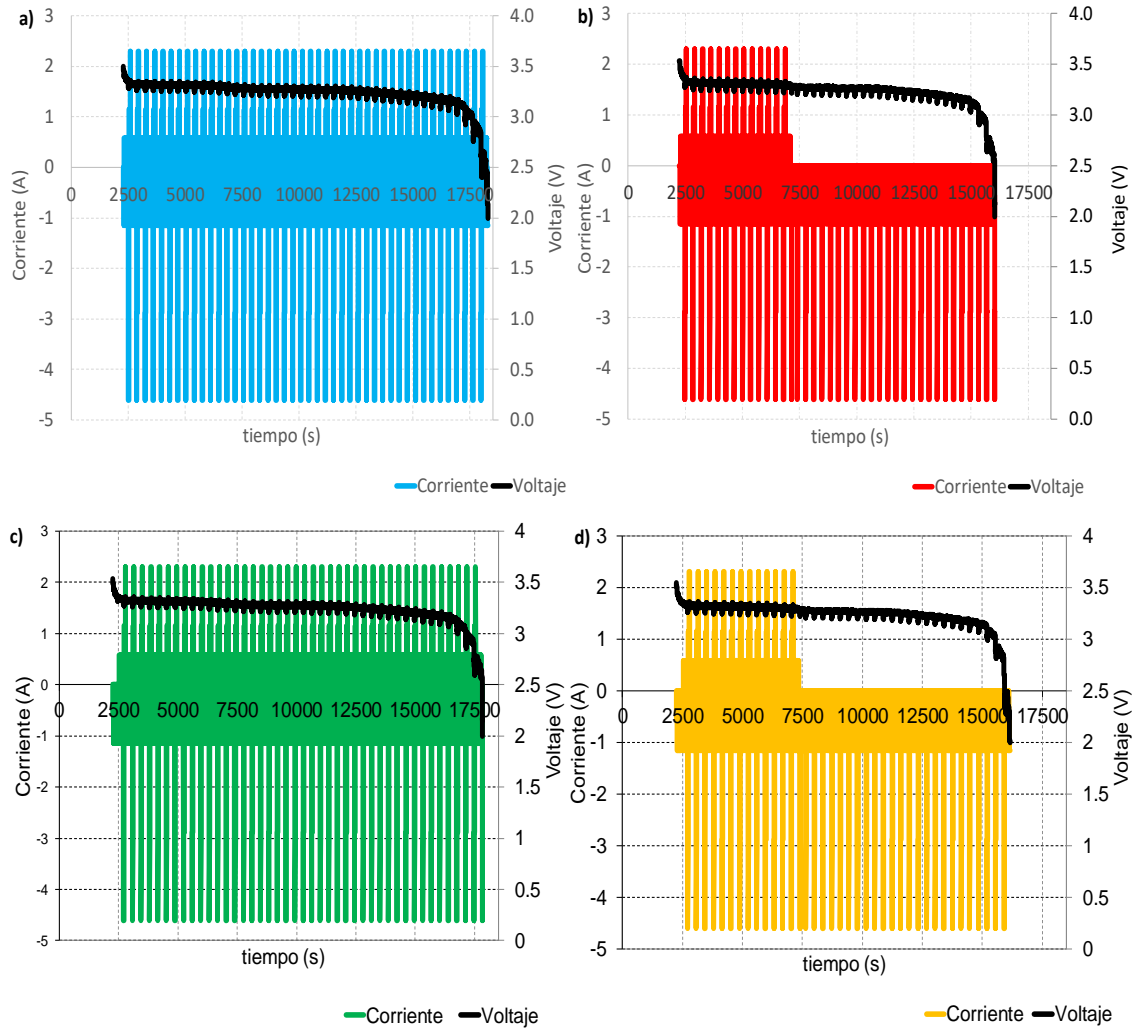
En este apartado se muestran las formas de onda de la tensión y la corriente reales en las baterías durante la carga y la descarga para los distintos protocolos.

En la **Fig. 5. 25** puede observarse la evolución de la tensión y la corriente correspondientes al método de carga rápida utilizado en el ciclado.



**Fig. 5. 25** Tensión y corriente de una celda durante el proceso de carga rápida.

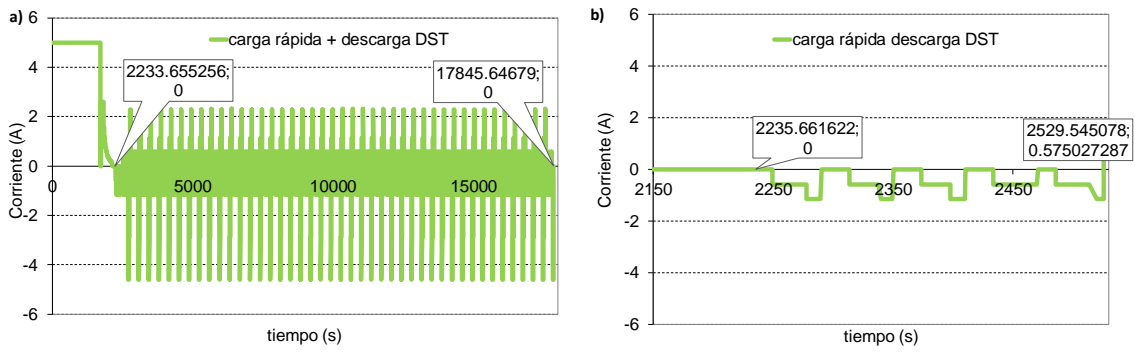
En la **Fig. 5. 26** se muestran las formas de onda de tensión y corriente por las baterías correspondientes a los cuatro protocolos de descarga DST utilizados en el ciclado.



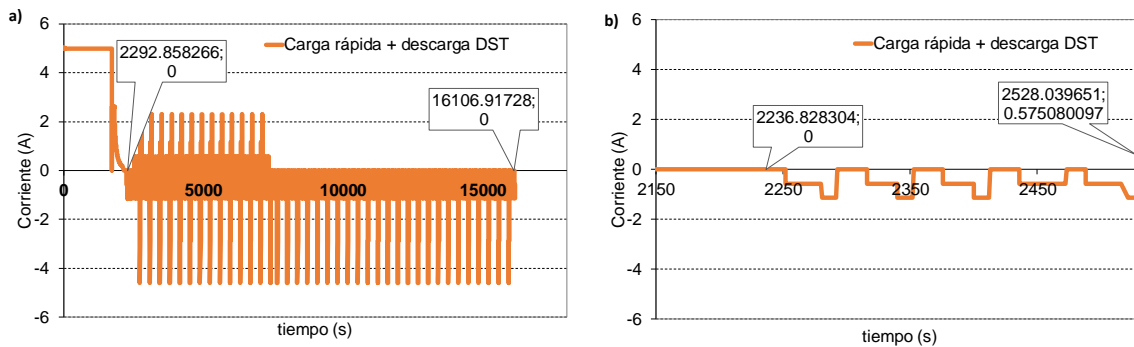
**Fig. 5. 26** Tensión y corriente de la batería durante la descarga de las baterías a) CY8, con frenado regenerativo de 0 a 100% SOC, b) CY14 con frenado regenerativo del 60% al 100% SOC, c) CY15, con frenado regenerativo del 0 al 98% SOC y d) CY16 con frenado regenerativo del 60 al 98% del SOC. Obsérvese que durante el proceso de descarga mediante DST estándar desde el 100% SOC hasta el 0% SOC hay picos de corriente positiva y negativa. Obsérvese que cuando no hay frenado regenerativo las corrientes son siempre negativas, no hay picos de corriente positivos.

En la **Fig. 5. 27** se muestran detalles del paso de la etapa de carga a la de descarga correspondiente a la batería CY15, aquella en la que el protocolo de descarga sólo evita el frenado regenerativo desde el 100% al 98% del SOC.

La **Fig. 5. 28** es análoga a la anterior para CY16 en la que el tramo sin frenado regenerativo desde el 100 al 98% del SOC se ha ampliado para su mejor apreciación.

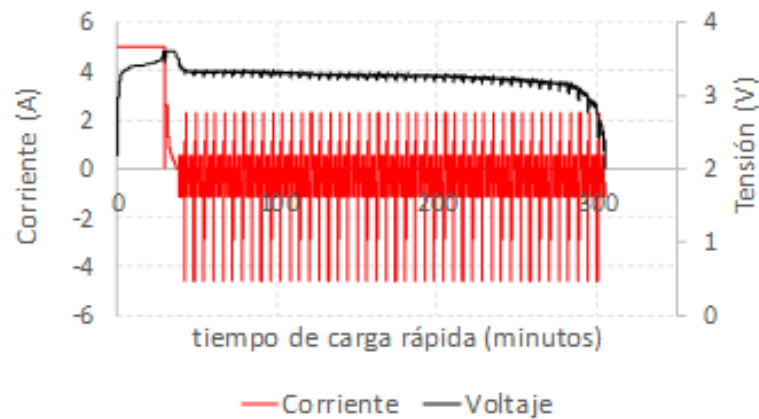


**Fig. 5. 27** a) Final de la carga rápida y el inicio de la descarga de la celda CY15 en la que el frenado regenerativo se permite del 0 al 98 % del SOC b) Detalle del valor de la corriente correspondiente al período de reposo entre carga rápida y comienzo de la descarga. Puede observarse cómo una vez que comienza la descarga no hay picos de corriente positivos correspondientes al frenado regenerativo.



**Fig. 5. 28** a) Final de la carga rápida y el inicio de la descarga de la celda CY16 en la que el frenado regenerativo se evita del 100 al 98 % del SOC y del 60% al 0% del SOC b) Detalle del valor de la corriente correspondiente al período de reposo entre carga rápida y comienzo de la descarga.

En la **Fig. 5. 29** se muestra en una misma gráfica la evolución de la tensión y la corriente en una batería durante un ciclo completo de carga y descarga correspondiente a la etapa de ciclado, concretamente para la batería CY8 en la que se permite el frenado regenerativo del 0 al 100% SOC.



**Fig. 5. 29** Tensión y corriente correspondientes a un ciclo completo de ciclado de la batería CY8, con frenado regenerativo del 0 al 100% SOC.

## Evolución de la pérdida de capacidad de las baterías

Ya se había indicado antes que debido a una avería en el banco de ensayos no se pudieron realizar más de 1000 ciclos de los protocolos de envejecimiento. En la **Tabla 5. 9** se ofrecen los datos de capacidad medida en los ensayos RPT, concretamente la capacidad descargada a corriente constante C/25.

**Tabla 5. 9** Capacidad descargada de las celdas (en Ah) a C/25 medida en los ensayos RPT.

Ciclos	CY8	CY14	CY15	CY16
0	2.624	2.624	2.628	2.624
250	2.601	2.601	2.602	2.602
500	2.581	2.578	2.579	2.580
750	2.559	2.556	2.560	2.556
1000	2.539	2.535	2.541	2.534

En la **Tabla 5. 10** se ofrecen los datos de pérdida de capacidad en valor absoluto.

**Tabla 5. 10** Pérdida de capacidad absoluta (Ah) medida en descarga a C/25 durante los ensayos RPT.

Ciclos	CY8	CY14	CY15	CY16
250	0.023	0.023	0.026	0.022
500	0.043	0.046	0.048	0.044
750	0.065	0.068	0.068	0.068
1000	0.085	0.089	0.087	0.091

Y en la **Tabla 5. 11** los datos de pérdida de capacidad en valores porcentuales referidos a la capacidad de cada celda medida para cero ciclos.

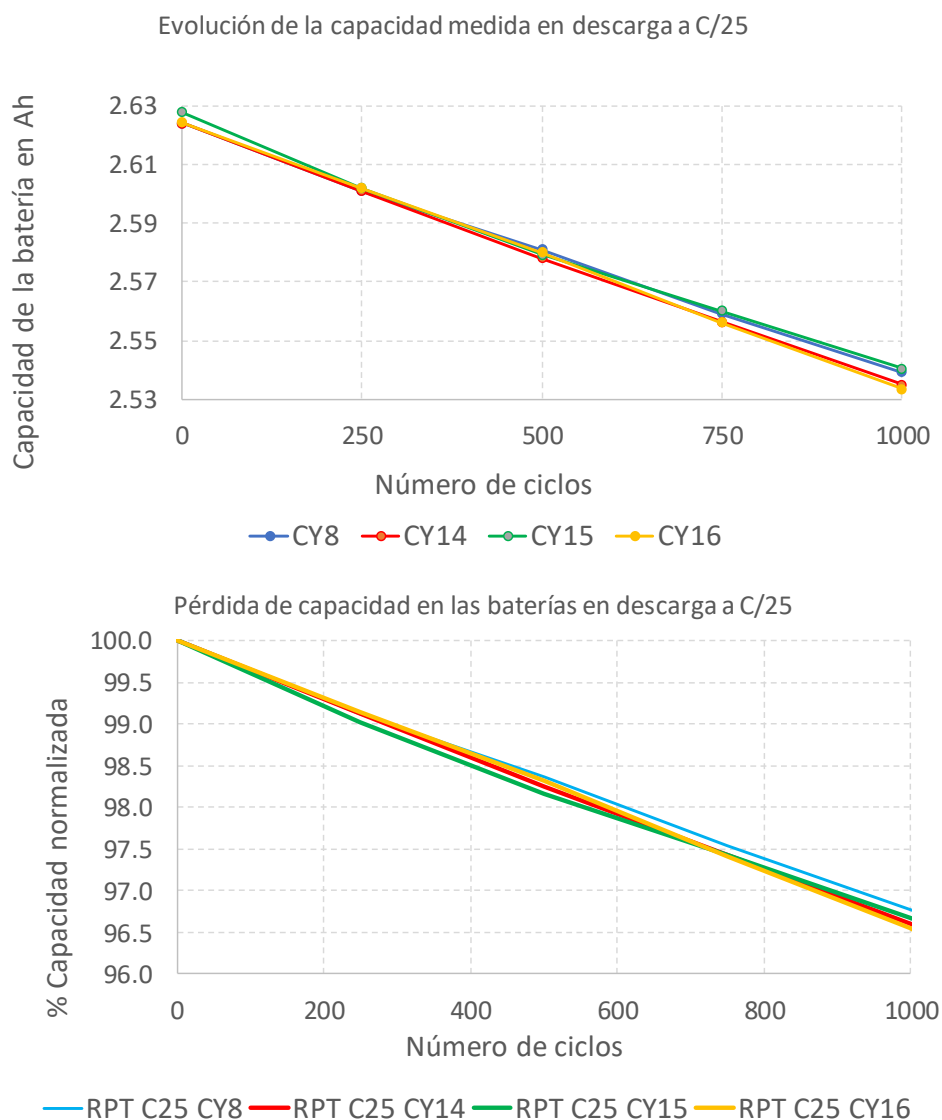
**Tabla 5. 11** Pérdida de capacidad en valores porcentuales medida en descarga a C/25 durante los ensayos RPT.

Ciclos	CY8	CY14	CY15	CY16
250	0.88	0.88	0.98	0.85
500	1.64	1.76	1.84	1.68
750	2.47	2.57	2.57	2.59
1000	3.23	3.39	3.32	3.45

En la **Fig. 5. 30** puede verse una representación de estos datos y observarse que la evolución de la pérdida de capacidad corre pareja en todas las baterías. En la **Fig. 5. 30b**

se representa la pérdida de capacidad en valores porcentuales respecto del estado fresco en el ciclo 0. Se observa que las celdas han perdido en el ciclo 1000 aproximadamente un 3% de su capacidad inicial y que el rango de capacidades es tan pequeño como un 0,3%.

Claramente se ve que la pérdida de capacidad es poco significativa. Probablemente esto último se deba a que la máxima corriente empleada en el ensayo DST sea sólo de 4.6 A, una corriente del orden de los 2C, que no es lo suficientemente alta para conseguir rápidamente una mayor pérdida de capacidad. En [106] ciclados similares al llevado a cabo con la batería A123 ANR26650m1-A, de comportamiento similar a la A123 ANR26650m1-B que se emplea aquí, pero con una corriente máxima del orden de los 4C, produjeron una mayor pérdida de capacidad para el mismo número de ciclos.



**Fig. 5. 30** a) Evolución de la capacidad de las celdas medida en los RPT b) Pérdida de capacidad en porcentaje de capacidad nominal de las celdas.

## Evolución de la impedancia de las baterías

Se representan superpuestos, **Fig. 5. 31a**, los diagramas de Nyquist de las cuatro baterías cuando son nuevas, esto es, para cero ciclos. Se observa que sus diagramas de Nyquist prácticamente coinciden, tan sólo hay unas pequeñas diferencias debidas en su mayor parte al valor de la resistencia óhmica, fruto de la normal dispersión entre diferentes unidades de un mismo modelo de batería.

Si se observa la **Fig. 5. 31b** para los diagramas de Nyquist a 1000 ciclos, se constata que las diferencias entre los diagramas de Nyquist son mayores, hay dos grupos de diagramas.

Por un lado, los diagramas de Nyquist correspondientes a las baterías CY8 y CY14, muy similares entre ellos, tienen mayor impedancia. Corresponden a las baterías en las que se permite el frenado regenerativo hasta el 100% del SOC.

Por otro lado, los diagramas de Nyquist correspondientes a las baterías CY15 y CY16, también muy similares entre ellos, tienen menor impedancia. Corresponden a las baterías en las que se permite el frenado regenerativo sólo hasta el 98% del SOC.

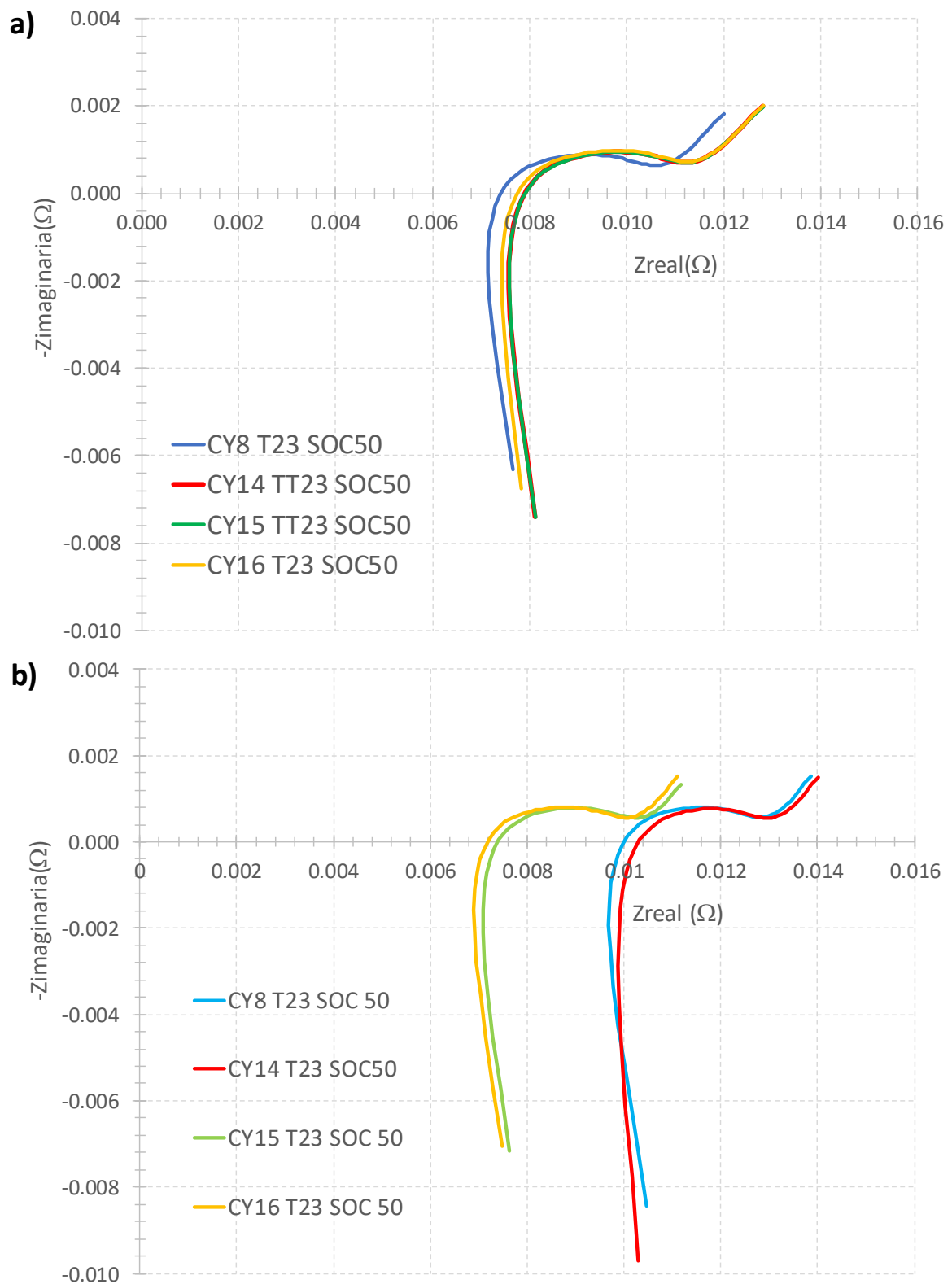
Se observa que para 1000 ciclos la impedancia de las baterías CY8 y CY14 es claramente superior a la impedancia de las baterías CY15 y CY16.

Tanto para 0 ciclos como para 1000 ciclos, a simple vista, da la impresión de que todos los diagramas de Nyquist son paralelos o casi paralelos, que la diferencia entre ellos estriba en el valor de la resistencia óhmica (intersección del diagrama de Nyquist con el eje de abscisas) como ocurría con las baterías analizadas en la primera parte de este capítulo, sección 5.1. Para comprobar que esto es así, en la **Fig. 5. 32** se han representado los mismos diagramas de Nyquist, pero restando a cada uno de ellos su resistencia óhmica.

A la vista de que las diferencias entre los diagramas de Nyquist se deben mayoritariamente al valor de la resistencia serie u óhmica, al menos en este caso, se puede analizar el aumento de impedancia observando solamente la variación de la resistencia serie,  $R_s$ , de las baterías. La **Tabla 5. 12** nos muestra los valores de la resistencia serie medida sobre los diagramas de Nyquist de las cuatro baterías y esos mismos datos se representan en **Fig. 5. 33**.

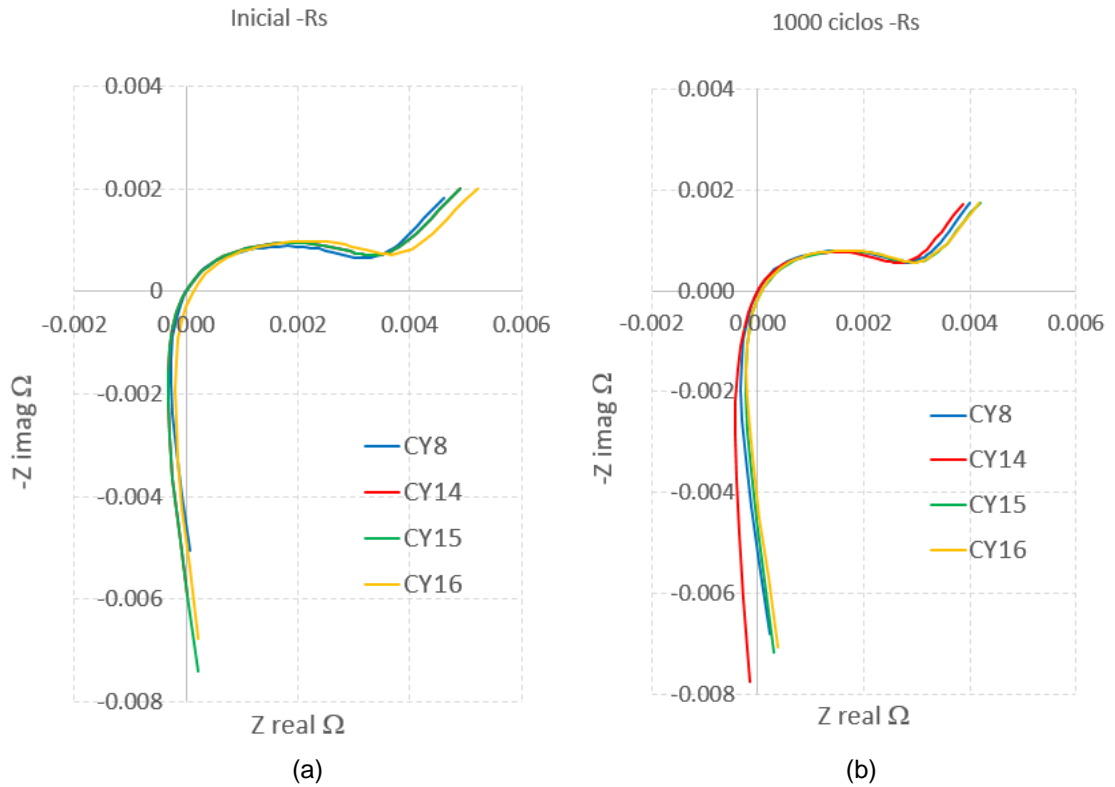
**Tabla 5. 12** Evolución (en Ohmios) de los valores de la resistencia serie  $R_s$ .

Ciclos	CY8	CY14	CY15	CY16
0	0.00739	0.00795	0.00795	0.00772
250	0.00850	0.00750	0.00810	0.00810
500	0.00752	0.00876	0.00736	0.00765
750	0.00688	0.00733	0.00740	0.00670
1000	0.01008	0.01033	0.00670	0.00721

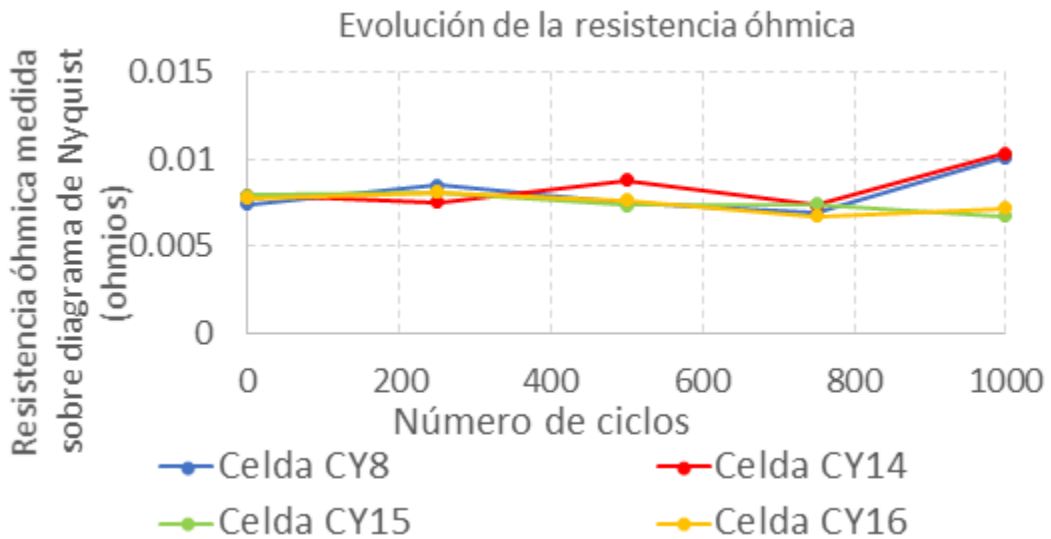


**Fig. 5. 31** Diagramas de Nyquist de las baterías CY8, CY14, CY15 y CY16 para a) 0 ciclos b) 1000 ciclos.





**Fig. 5. 32** Diagramas de Nyquist menos la resistencia serie u óhmica de las baterías CY8, CY14, CY15 y CY16 para a) 0 ciclos b) 1000 ciclos.

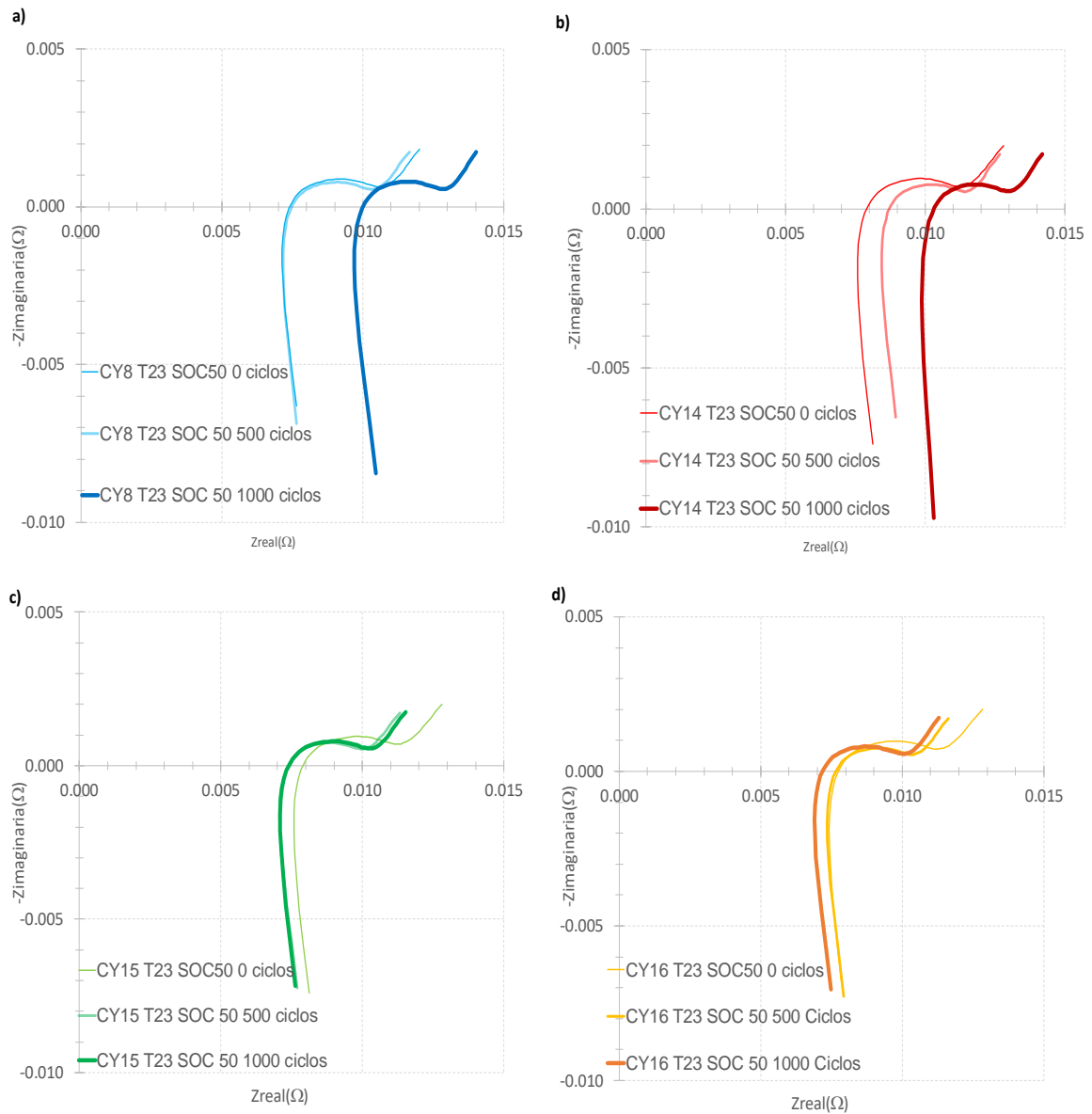


**Fig. 5. 33** Evolución del valor de la resistencia serie de las baterías CY8, CY14, CY15 y CY16 con el número de ciclos.

Así, y aunque para confirmarlo se hubiera necesitado seguir ciclando las baterías, el aumento del valor de la resistencia serie de las baterías CY8 y CY14 respecto a CY15 y CY16 parece indicar que la presencia de los picos de corriente de recarga debidos al frenado regenerativo hasta el 100% del SOC acelera el envejecimiento de la impedancia de las baterías, pero no el de la capacidad.

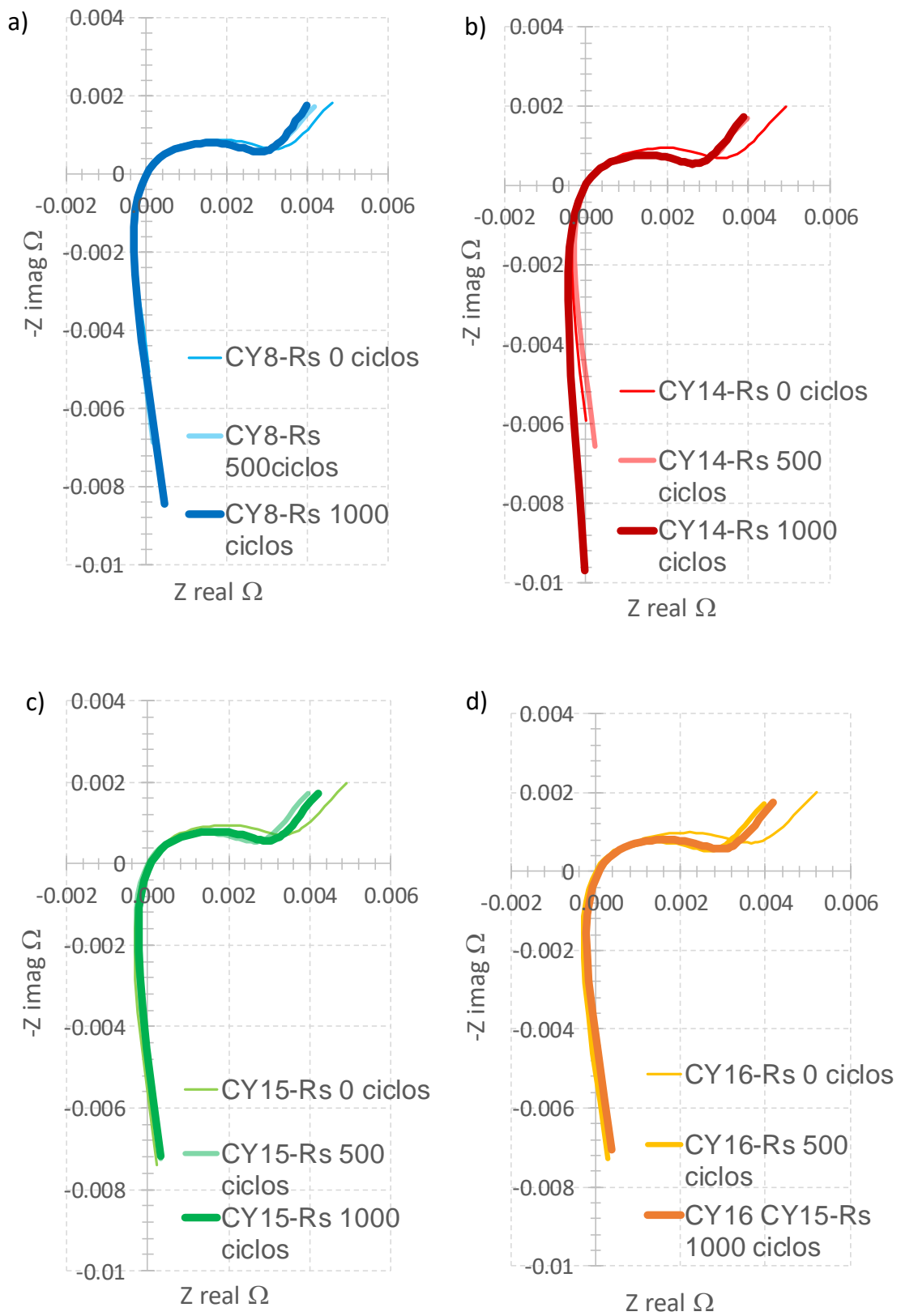
Esto no significa que los aumentos del valor de la impedancia se produzcan sólo en la resistencia serie de la batería.

Si se representan superpuestos los diagramas de Nyquist de una misma batería a medida que avanza el ciclado, véase la **Fig. 5. 34**, parece observarse que de las distintas secciones que componen el diagrama de Nyquist de la batería no sólo el valor de la resistencia serie cambia de valor, se aprecia que hay variaciones en otras secciones.



**Fig. 5. 34** Evolución del diagrama de Nyquist de impedancia de a) CY8 b) CY14 c) C 15 d) CY16 con el número de ciclos.

Para que estas diferencias se aprecien más nítidamente en la **Fig. 5. 35** se representan estos mismos diagramas de Nyquist restándoles la resistencia serie a cada uno de ellos.



**Fig. 5. 35** Evolución del diagrama de Nyquist de impedancia, corregido con las respectivas resistencias serie, de a) CY8 b) CY14 c) C 15 d) CY16.

Ahora bien, mientras que las variaciones de la resistencia serie son fácilmente cuantificables sobre el diagrama de Nyquist (recordemos una vez más que es la intersección del diagrama de Nyquist con el eje de abscisas) no ocurre lo mismo con el resto de las secciones. Para poder cuantificar esas variaciones sería necesario disponer de un modelo de batería en el que estuvieran representadas de forma individualizada cada una de las secciones del diagrama de Nyquist, dicho modelo se obtendrá en el siguiente capítulo.

### **5.2.8 Discusión acerca de los fenómenos observados.**

De acuerdo con los resultados expuestos en el apartado anterior, los cuatro tipos de ciclado, con diferentes tramos de presencia o ausencia del frenado regenerativo, provocan una i) escasa y ii) muy similar degradación de capacidad hasta el ciclo 1000. El promedio de capacidades  $C/25$  de las cuatro celdas es 2.625 Ah en el ciclo 0 y 2.537 Ah en el ciclo 1000, lo que supone una degradación promedio de apenas el 3% de la capacidad inicial. Comparados con las pérdidas de un 10% en 1000 ciclos de otros protocolos DST realizados en nuestro grupo [106] con descargas promedio  $C/2$  y picos regenerativos de  $2C$ , los protocolos DST de esta tesis equivalen en promedio a descargas  $C/4$  y picos de recarga de valor  $1C$ . En consecuencia, no es sorprendente este pequeño ritmo de degradación, al menos hasta los 1000 ciclos explorados. Además, según la **Tabla 5. 9** y la **Fig. 5. 30**, el rango de dispersión de capacidades en el ciclo 1000, es un insignificante 0,3% del valor promedio de capacidad  $C/25$  (2.537 Ah) de las cuatro celdas. A todos los efectos, y dentro de los 1000 ciclos del experimento, la conclusión de estas cifras es que los cuatro diferentes protocolos de frenado regenerativo de la **Tabla 5. 8** parecen afectar de la misma forma a la degradación de capacidad.

No ocurre lo mismo en la degradación de la impedancia. De acuerdo con las **Fig. 5. 31** y **Fig. 5. 33**, existen dos claros patrones. Las celdas con el frenado regenerativo desactivado en la zona de muy alto SOC (CY15 y CY16) mantienen una resistencia óhmica casi constante en 8 mOhm (o ligeramente declinante, dentro del error experimental) hasta el ciclo 1000. La diferencia entre estas dos celdas es la presencia o ausencia de frenado regenerativo por debajo del 60% del SOC, y esta diferencia no se manifiesta en la degradación de la impedancia, como se esperaba desde el principio. Sin embargo, las celdas con el frenado regenerativo activado hasta el 100% del SOC (CY8 y CY14) experimentan un significativo aumento del 25% de su impedancia inicial (de unos 8 a 10 mOhm) a partir del RPT del ciclo 750. De nuevo, como en el caso del patrón de las celdas CY15 y CY16, la diferencia entre las celdas CY8 y CY14 se encuentra en la activación o no del frenado regenerativo por debajo del 60% del SOC, y como en aquel caso, esta diferencia no afecta a la degradación de la impedancia. En consecuencia, y dentro de la limitación a los 1000 ciclos explorados, parece que la desactivación de los picos de frenado regenerativo en el 2% final de la curva de tensión de estas celdas es capaz de moderar la degradación de impedancia que aparece cuando el frenado regenerativo estándar se efectúa desde el 100% del SOC. Este resultado, si se confirma en los siguientes RPTs del ciclado, es de importancia considerable para ajustar el

protocolo DST estándar de modo que se reduzca la degradación de impedancia y potencia de las celdas destinadas a tracción en vehículo eléctrico.

En resumen, las observaciones experimentales hasta los 1000 ciclos evidencian que los diferentes protocolos de frenado regenerativo no se diferencian en la degradación de capacidad, pero sí lo hacen en la degradación de impedancia, ya que incluso un modesto 2% de presencia o ausencia de los picos de recarga en la zona de muy alto SOC ha sido capaz de producir diferencias del 25% en la resistencia óhmica medida.

Una primera cuestión fundamental emerge de estos resultados. ¿Cómo se puede explicar que la degradación de capacidad sea la misma en los cuatro protocolos, pero la degradación de impedancia sea mayor en dos de ellos a partir de cierto momento del ciclado? En nuestra opinión, este efecto puede estar relacionado con el modo de LAM oculta o silente [213], [119]. De acuerdo con los principios sobre envejecimiento que se detallaron en el Capítulo 2, los modos LLI y LAM que degradan la capacidad por ciclado pueden actuar simultáneamente. LLI actúa desplazando en sentido contrario las curvas de ambos electrodos, mientras que LAM actúa encogiendo la curva del electrodo afectado. En la situación de balance de curvas en las celdas C/LFP de la **Fig. 5. 36a**, un encogimiento de la curva de grafito por su lado derecho (grafito completamente litiado) representa una LAM de grafito, pero no se traduce en degradación de capacidad  $Q_{cell}$ , al tratarse de un grafito inaccesible para la litiación/deslitiación en la celda completa. También se explicó en el Capítulo 2 que los mecanismos que conducen al modo LAM (exfoliaciones, microgrietas, cambios de volumen, desconexión de partículas, etc) contribuyen igualmente al modo de degradación RI de la resistencia interna de la celda. Es por tanto posible que las dos celdas que realizan las recargas regenerativas hasta el 100% de SOC (CY8 y CY14) tengan una mayor proporción de LAM silente, que no se manifiesta en pérdidas adicionales de capacidad, pero sí en incrementos de resistencia. La comprobación de esta hipótesis requiere de análisis con la técnica de capacidad incremental [213] y será uno de los trabajos futuros que se pretende emprender.

La segunda cuestión que podemos plantearnos tiene relación con la anterior. ¿Por qué una pequeña franja del SOC, entre el 98 y el 100%, en la que se activan o no los picos de recarga del frenado regenerativo, puede tener un efecto sobre el aumento o no de la resistencia de las celdas? Para dirigirse a una posible respuesta, en la **Fig. 5. 36a** se muestra el balance de electrodos aproximado de las celdas C/LFP[80] en su ciclo 0. Véase la sección 2.3.5 para los detalles. En la **Fig. 5. 36b** aparecen las curvas de stress del grafito medidas por primera vez en el trabajo de Sethuraman [214]. En este trabajo seminal se midieron los estreses promedio entre partículas de grafito durante la litiación (curva inferior) y durante la deslitiación (curva superior), en semiceldas Li/Grafito. Las medidas de la figura se realizaron a velocidad C/36. En semiceldas Li/Grafito es posible medir toda la curva de stress. El grafito totalmente litiado (*Stage 1*,  $LiC_6$ ) llega a experimentar hasta 11 megapascales de stress compresor (por convenio, negativo). A otras corrientes hasta 1C, las curvas de stress en litiación y deslitiación son similares en aspecto y magnitud. En celdas completas C/LFP no es posible llegar a la litiación completa del grafito, debido a los fenómenos descritos al discutir el balance de

electrodos (sección 2.3.5). En consecuencia, a la hora de utilizar los datos de Sethuraman (**Fig. 5. 36b**) en comparación con los datos del balance (**Fig. 5. 36a**), se ha ajustado la zona de stress compresor máximo de la figura b para hacerla corresponder con el estado  $\text{LiC}_6$  de la figura a. Consideraciones similares se realizaron para ajustar el lado izquierdo de las curvas de stress y del grafito deslitiado  $\text{C}_6$ . Con estos dos ajustes es posible emplear los datos de Sethuraman para estimar cuantitativamente el stress compresor experimentado por las partículas de grafito de las celdas CY durante sus descargas de tipo DST.

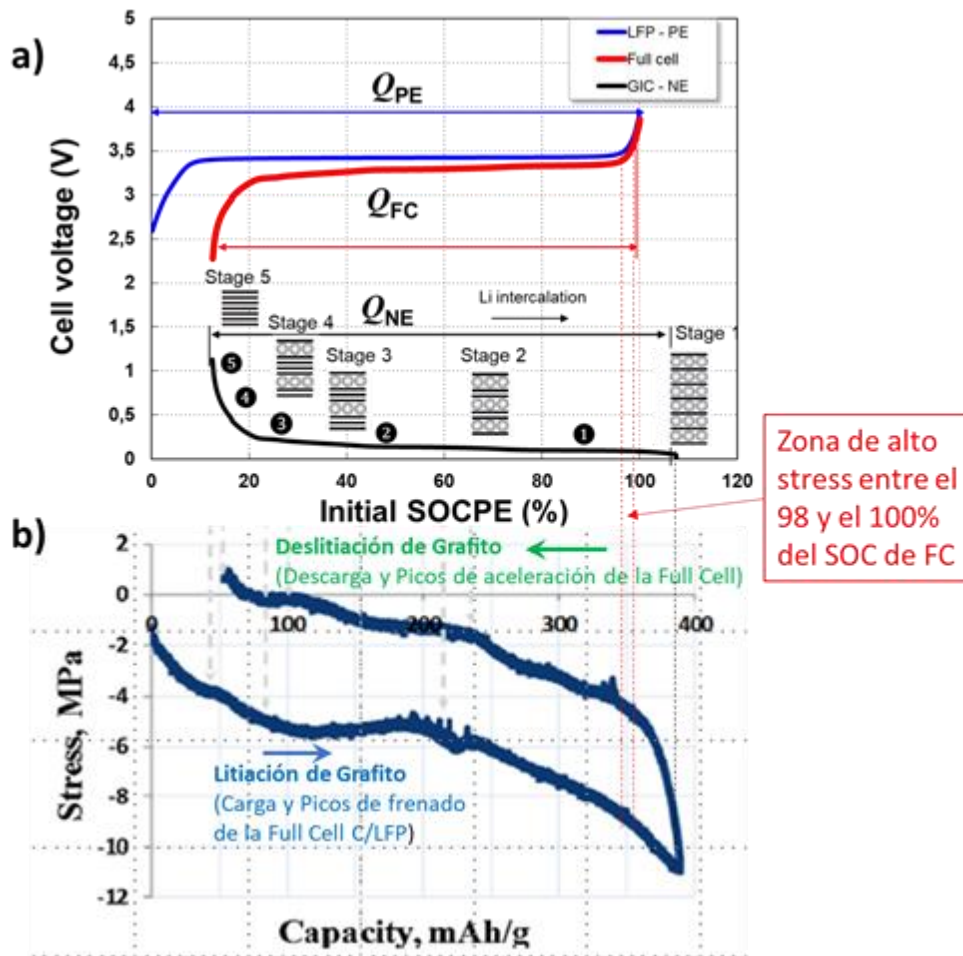
La estimación estará limitada por: a) el balance exacto de electrodos, b) el error propio de las medidas de Sethuraman, c) la naturaleza de la microestructura de los grafitos de ambas de figuras, pero no lo estará por a) el carácter escalable del stress (es intensivo, dimensiones de presión), ni b) la corriente empleada en ambas figuras (pues Sethuraman declara casi el mismo stress hasta corrientes 1C).

El origen del stress compresor en las medidas de Sethuraman se puede atribuir [215] a los cambios de volumen de las partículas de grafito. Cuando estas se litian totalmente experimentan aumentos de volumen de hasta un 10% y, en consecuencia, las partículas se comprimen unas contra otras. Es intuitivo esperar el stress máximo de compresión cuando el grafito se encuentra en el estado totalmente litiado.

Del mismo modo, cuando las partículas de grafito se deslitan, disminuye su volumen y la compresión entre ellas, de modo que el stress se relaja y, de acuerdo con las medidas de la **Fig. 5. 36b**, la curva de relajación experimenta una histéresis respecto a la de aumento del stress.

Con todos estos precedentes, el mecanismo de lo que puede estar sucediendo en las celdas CY es ahora más fácil de sugerir. Las celdas CY8 y CY14, que aumentaron su resistencia en un 25% desde el ciclo 750 al 1000, operan su frenado regenerativo DST hasta el 100% de SOC. En la **Fig. 5. 36b** se muestra destacada la zona de stress asociada al intervalo 98 a 100% de SOC. Los picos de descarga del DST (aceleración) implican deslitiación del grafito y no suponen un peligro especial (curva superior, de menor stress, aproximadamente -4 MPa).

Sin embargo, los picos de recarga asociados al frenado regenerativo implican litiación del grafito y aumentos súbitos de stress hasta valores alrededor de -9 MPa (curva inferior). En contraste, las celdas CY15 y CY6, que tienen desactivados los picos de recarga en la zona 98 a 100% del SOC, no visitan la zona de máximo stress durante el pequeño intervalo de muy alto SOC. Nuestra hipótesis es que este efecto, repetido durante unos 750 ciclos completos 2C-1C-CV/DST, puede ser la causa de las diferentes degradaciones mecánicas que acaban conduciendo a las diferencias de resistencia observadas. La verificación de esta hipótesis se pretende realizar en el futuro continuando los ciclados, proponiendo nuevos ciclados con intervalos más amplios de desactivación del frenado regenerativo y utilizando modelos de primeros principios que permitan incorporar el efecto del stress.



**Fig. 5. 36** a) Balance de curvas del desplazamiento de los electrodos en las celdas C/LFP y b) Curvas de estrés de la litiación y deslitiación en el grafito.

### 5.2.9 Conclusiones.

En esta segunda parte del capítulo 5 se analiza el envejecimiento de una serie de celdas con diferentes protocolos relacionados con el frenado regenerativo. En el primer protocolo se hace frenado regenerativo durante toda la descarga, pero en los restantes se evita el frenado regenerativo en ciertas zonas: a altos SOC's, a bajos SOC's y a altos y bajos SOC's. El objetivo busca determinar en qué parte de la descarga de la celda es más dañino realizar frenado regenerativo.

Los protocolos diseñados se basan en el protocolo de la USABC en el caso de la celda que realizó frenado regenerativo durante todo el proceso de descarga y el resto de los protocolos se modificaron de modo que se evitan los puntos de potencia positiva en los tramos en el que se decide no hacer frenado regenerativo. Los protocolos diseñados están limitados por la instrumentación de la que se dispone. Se usó una corriente de 4.6 A, muy próximo a 2C, lo que implica una potencia específica de 193W/kg, que es el 80% del objetivo de potencia establecido por el manual de la USABC. Por lo tanto, los protocolos diseñados y ejecutados originalmente en esta tesis fueron capaces de adherirse al objetivo de potencia de 243W/kg, que supone un intermedio entre las metas a medio y largo plazo.

La secuencia de este estudio consistió en: primero la recepción de las celdas (donde se pesaron y se les midió la tensión), segundo un acondicionamiento (donde se estabilizaron las baterías y se dejaron listas para ser usadas. Después se realizaron unos RPTs iniciales para elegir las 4 celdas con valores más reproducibles de capacidad y de resistencia y, a continuación, se procedió a iniciar los diferentes ciclos DST de envejecimiento, en los que cada 250 ciclos se hacen RPTs de diagnóstico.

Para llevar a cabo los DST fue preciso hacer una carga antes de cada ciclo DST. Se eligió una carga rápida tipo 2C-C-CV, común para las 4 celdas, de modo que se pudiera asegurar que las diferencias de envejecimiento entre ellas sean debidas a los distintos DST de descarga.

Una vez llevados a cabo los ensayos durante 1000 ciclos, se observaron dos hechos fundamentales. Uno, que la capacidad no varió sustancialmente entre ninguna de las 4 celdas y, dos, que la impedancia sí mostró un cambio significativo en dos de las celdas con respecto a otras dos. Concretamente las dos celdas que evitaron el frenado regenerativo entre el 98 y el 100% del SOC muestran un 25% menos de impedancia que las dos celdas que hicieron el frenado regenerativo en esa zona. Sin embargo, la impedancia de la celda no fue sensible a la presencia o no del frenado regenerativo a bajos SOC, por debajo del 60%. Estos resultados sugieren que evitar el frenado regenerativo en las celdas C/LFP ensayadas, aunque sea sólo entre el 98 y el 100% del estado de carga, permite reducir el envejecimiento de la impedancia, independientemente de si esa celda ha hecho o no frenado regenerativo a bajos SOC.

Finalmente, se han propuesto dos explicaciones para racionalizar los hechos observados. La degradación común experimentada por las cuatro celdas se ha atribuido al mecanismo de LAM oculta. Un encogimiento de la curva del electrodo de grafito, por el lado de su estado inaccesible totalmente litiado, en las dos celdas que hacen el frenado regenerativo hasta el 100% del SOC, pero no en las otras dos, es compatible con la degradación común de capacidad medida. La mayor degradación de la impedancia en las dos celdas que sufren los picos de recarga entre el 98 y 100% del SOC se ha correlacionado con el estrés compresor máximo que experimentan las partículas de grafito en esa zona del SOC. Ambos mecanismos propuestos serán verificados en trabajos futuros.

### **5.3 Resumen.**

Este capítulo 5 mostró la potencialidad de la técnica EIS para estudiar el envejecimiento de la impedancia de las baterías electroquímicas de tecnología C/LFP.

Una primera sección del capítulo utilizó celdas envejecidas de muy diferentes maneras para analizar la impedancia final que exhibían, que se comparó con la resistencia inicial declarada en la hoja de especificaciones y con la información experimental de resistencia de la que se disponía tras una primera etapa de ciclado. Los resultados permitieron plantear un estudio de las condiciones óptimas de temperatura y SOC de operación en las que las celdas envejecidas pueden tener una impedancia similar



a la de la celda fresca equivalente. En general, temperaturas en torno a 30°C y SOC's alejados de los extremos, conducen a impedancias comparables entre las celdas envejecidas y las frescas. Así pues, se sugiere que cuando se implemente un BMS en un vehículo eléctrico se dote este de un sistema activo de climatización de las baterías, para mantenerlas en torno a 30°C. Esta idea fue publicada por los autores de esta tesis en 2017 [201]. Hay fabricantes como Tesla que han incorporado una etapa de precalentamiento en las baterías, [216], [217] en 2018 [218].

En la segunda sección de este capítulo se estudió el efecto de los picos de recarga, asociados al frenado regenerativo, sobre la salud de celdas que pueden emplearse en tracción de un vehículo eléctrico. Se diseñaron y ejecutaron cuatro protocolos de ciclado con diferentes presencias de los picos de recarga. Los resultados sugieren un patrón de degradación de capacidad similar, independiente de los picos de recarga, pero un patrón de degradación de impedancia diferente. Las celdas que experimentaron picos de recarga en la zona muy próxima a la carga completa, entre el 98 y 100% del SOC, mostraron un significativo aumento de impedancia del 25%. La idea de evitar la visita a los SOC's extremos en el ciclado es recurrente en ingeniería de baterías y se relaciona con el aumento de los mecanismos de degradación en sobrecarga y sobredescarga, como se ha descrito en la **Fig. 2. 41**. De hecho, de nuevo Tesla ha diseñado un limitador de carga entre el 20% y el 80% del SOC para la cual solicitó la patente en diciembre de 2019 [219].

En todo este capítulo 5 la interpretación de los diagramas de Nyquist experimentales de impedancia se realizó siguiendo la teoría estándar o canónica introducida en el capítulo 3, apartado 3.2.2. En particular, todas las medidas de resistencia óhmica o serie se han obtenido a partir del punto de corte del diagrama de Nyquist con el eje horizontal. Mientras que en las celdas envejecidas de la sección 5.1 la degradación de impedancia es casi exclusivamente dominada por la degradación de la resistencia óhmica (ver **Fig. 5. 7**), en las celdas envejecidas de la sección 5.2 la degradación de impedancia está influida también por el resto de las partes del diagrama (ver **Fig. 5. 34**). La cuantificación de los detalles de estas otras contribuciones requiere la asignación de un modelo de circuito equivalente que reproduzca el diagrama experimental. La construcción de este modelo de circuito equivalente se discute en el siguiente y último capítulo de esta tesis.

## 6. Obtención de un modelo de circuito equivalente para la impedancia de baterías C/LFP y C/LCO.

### 6.1 Introducción.

El capítulo final de esta tesis se dedica a la construcción de un modelo de circuito equivalente (ECM, *equivalent circuit model*) cuya impedancia reproduzca con exactitud matemática y significado físico la impedancia experimental medida en las baterías utilizadas hasta este momento.

La obtención del modelo es especialmente recomendable para las baterías C/LFP porque estas se han utilizado en el estudio de envejecimiento de la impedancia en el capítulo 5. En aquel capítulo la interpretación de los diagramas de Nyquist, y, por tanto, de su evolución con el envejecimiento, se fundamentó en las reglas estándar descritas en el apartado 3.3.2 y aceptadas en la comunidad de investigadores EIS. Tales reglas atribuyen la sección de frecuencias medias a los fenómenos de SEI sobre grafito y transferencias de carga y efectos de doble capa en los electrodos. Pero no distinguen o asignan los arcos correspondientes a cada electrodo porque, entre otras razones, frecuentemente sólo es aparente la presencia de un arco, como sucede en los diagramas de impedancia de C/LFP.

El propósito de este capítulo es utilizar los modelos de ECM para intentar separar con precisión las diferentes zonas del diagrama de Nyquist experimental, especialmente la zona de los arcos de frecuencias medias. Para ello será de utilidad también obtener el modelo de una celda C/LCO cuyo espectro EIS muestra dos arcos aparentes.

Durante todo este capítulo se utilizan los fundamentos de la teoría EIS descritos en el capítulo 3, en particular los elementos de circuito CPE//R capaces de simular arcos en el diagrama de Nyquist que representan físicamente un proceso de transferencia de carga y capacidad de doble capa actuando en paralelo sobre la misma superficie. Los elementos de fase constante (CPE) son también utilizados para sustituir a la impedancia Warburg de difusión. Los ajustes teoría-experimentos se realizan mediante la técnica CNLS (*complex nonlinear least squares*).

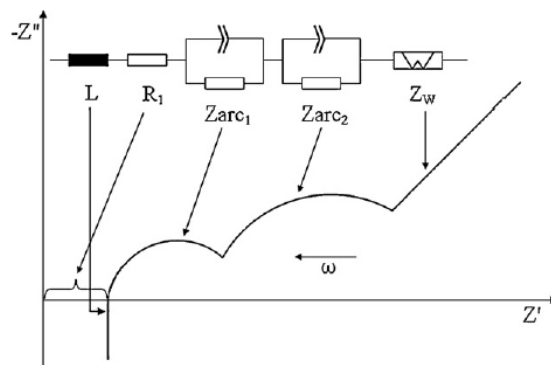
El capítulo comienza con una revisión (sección 6.2) de varios métodos que se han empleado en la literatura para construir el ECM. Todos ellos se enfrentan al problema de distinguir procesos electroquímicos cuyas frecuencias características son demasiado cercanas. En la sección 6.3 presentamos un nuevo método capaz de discriminar procesos con mejor sensibilidad.

El método se ha validado o calibrado utilizando datos de impedancia de un circuito teórico que consta de tres elementos CPE//R conocidos a priori. Los resultados del método aplicado a las impedancias experimentales de celdas C/LCO y C/LFP se presentan a continuación. Para finalizar, un resumen permite de nuevo apreciar la visión general del capítulo.

## 6.2 Métodos para determinar el circuito equivalente.

Responder a las cuestiones de cómo determinar el número y valor de los componentes del circuito equivalente supone elegir un circuito eléctrico equivalente concreto. Para evitar arbitrariedades en la elección de este circuito eléctrico y dotarle de significado físico sería necesario conocer el número de procesos electroquímicos implicados en los datos de impedancia de la batería, así como cuáles son los parámetros constructivos de la misma.

En la mayoría de los casos es muy difícil que se den ambas condiciones. Así, sin un conocimiento previo del número de procesos electroquímicos involucrados en el funcionamiento de la batería y/o sus parámetros constructivos, dos son las opciones habituales para determinar qué circuito equivalente emplear. Una es asignar un proceso electroquímico a cada arco del diagrama de Nyquist y representar cada uno de esos procesos por un CPE en paralelo con una resistencia, como en el caso de la **Fig. 6. 1** (ya mostrada en el capítulo 3 como **Fig. 3. 27**). Sin embargo, un solo arco puede representar varios procesos cuyas constantes de tiempo no son los suficientemente diferentes para dar lugar a arcos de circunferencia claramente separados. La otra opción es hacer referencia a trabajos previos sobre la misma batería, pero hay que tener en cuenta que la impedancia de la batería es función del SOC, la temperatura o su grado de envejecimiento y que si las condiciones del ensayo y de la batería no son las mismas no hay garantías de que el circuito equivalente mantenga su significado físico [170]. Así, muchos de los circuitos equivalentes empleados sirven para representar datos, pero no para permitir la identificación e interpretación de los parámetros con los procesos físico-químicos.



**Fig. 6. 1** Modelo de batería empleando CPEs y elementos de Warburg.

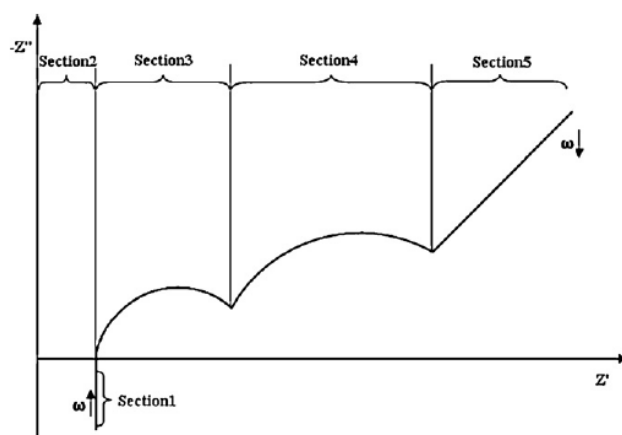
Otro problema a resolver es la asignación de valores a los componentes del circuito equivalente. Normalmente, para obtener esos valores se ajusta el modelo a los datos de impedancia de la batería mediante mínimos cuadrados no lineales complejos o CNLS (*complex nonlinear least squares*), software que los galvanostatos ya suelen incorporar.

La cuestión que hay que resolver en este tipo de ajustes es la elección de los valores iniciales de los parámetros, elección que determinará en buena medida la calidad del resultado final.

Una alternativa para abordar estos problemas cuando no se tiene un conocimiento amplio y profundo de electroquímica y/o no se dispone de los datos constructivos de la batería, descartados la asignación de un CPE//R por arco del diagrama de Nyquist y la utilización de datos bibliográficos cuya aplicabilidad es muy restringida, es emplear el análisis gráfico de los datos de impedancia de la batería empleando los diagramas de Bode y/o Nyquist.

Los trabajos publicados en esta línea son escasos. Existen trabajos en los que se emplean el diagrama de Bode y/o Nyquist para determinar los valores iniciales de circuitos equivalentes, pero cuya utilización se restringe a circuitos con una resistencia serie, un CPE//R y un elemento de Warburg como máximo. Trabajos de este tipo que sean aplicables a circuitos equivalentes con más de un CPE//R por arco del diagrama de Nyquist de la batería, hasta dónde se conoce, sólo hay tres [170], [171], [220] que se describen someramente a continuación.

El problema a la hora de determinar el número de procesos electroquímicos que hay se centra sobre todo en las secciones 3, 4 del diagrama de Nyquist de la **Fig. 6. 2**, esto es, cuántos circuitos CPE//R corresponden a cada uno de sus arcos. Cuando se trata de determinar los valores iniciales de los componentes del circuito la problemática se extiende a todo el diagrama, pero especialmente a las secciones 3 y 4.



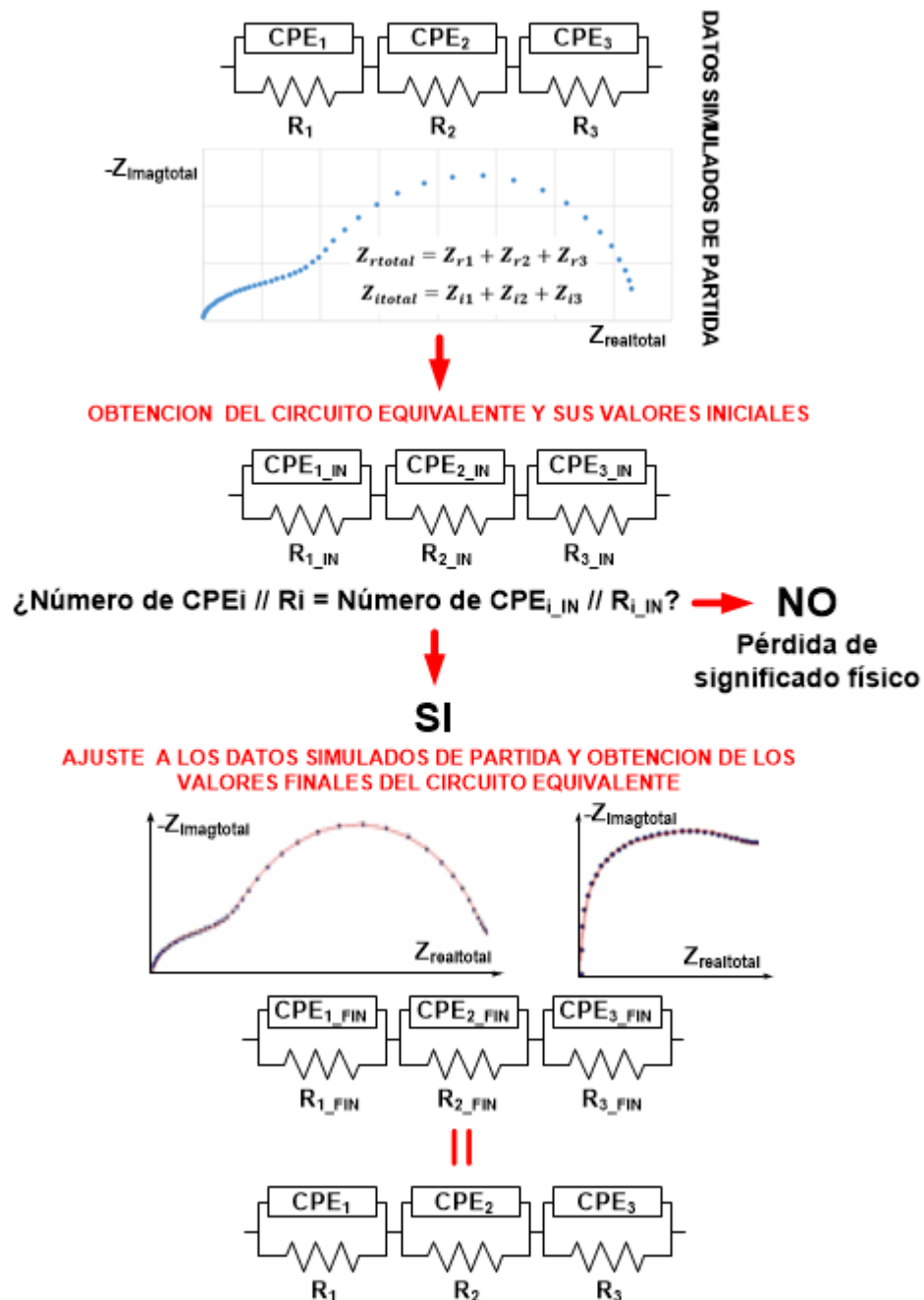
**Fig. 6. 2** Diagrama de Nyquist ideal de una batería de Li-ion [23].

Los métodos existentes utilizan los diagramas de Bode que resultan de la medida de impedancia de la batería para determinar el número de procesos y según el caso el diagrama de Bode o el diagrama de Nyquist para obtener los valores iniciales de los componentes.

Para calibrar o valorar la bondad de estos métodos no existe una batería patrón con la que poder trabajar, por lo que no queda más remedio que trabajar con datos simulados. Para ello, se generan valores de impedancia a partir de un circuito equivalente conocido. A estos valores de impedancia se les aplica el método de análisis correspondiente recorriendo el camino inverso para obtener de nuevo el circuito equivalente buscando el límite de aplicación del método tanto para la determinación del número de procesos electroquímicos como para la obtención de los valores iniciales de los componentes que

se emplearán como datos de partida para realizar el ajuste CNLS. El proceso se ilustra en la **Fig. 6. 3**.

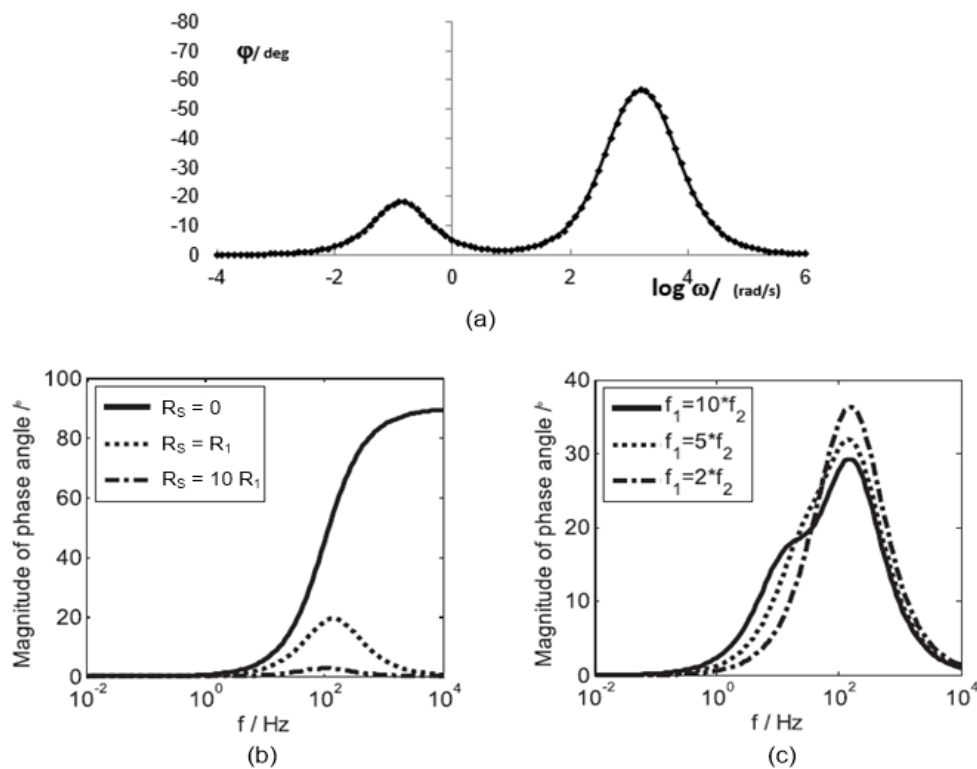
De los dos problemas a resolver, determinar el número de procesos electroquímicos y obtener los valores iniciales de los componentes, el más crítico es el primero pues condiciona todo el proceso de modelado. Analicemos desde este punto de vista las ventajas e inconvenientes de cada una de las propuestas existentes a la hora de determinar de cuántos circuitos CPE//R constan las secciones 3 y 4 del diagrama de la **Fig. 6. 2**.



**Fig. 6. 3** Proceso de validación de los métodos de obtención de un modelo equivalente.

## 6.2.1 Método del ángulo de fase.

Como método gráfico básico el diagrama de Bode del ángulo de fase se ha utilizado ampliamente para determinar el número de procesos electroquímicos intervinientes. En esta técnica cada pico de la curva se corresponde con la constante de tiempo de un proceso electroquímico. Esta técnica se caracteriza porque: a) la frecuencia a la que tiene lugar el pico no se corresponde con la frecuencia característica del CPE//R, b) el valor de la resistencia serie respecto a las resistencias en paralelo con los CPE influye en la ausencia o presencia de los picos y c) tiene una baja resolución en frecuencia, para que el diagrama de ángulo de fase pueda marcar bien los picos las frecuencias características de los CPE//R deben estar separados por más de media década. En la **Fig. 6. 4a** se muestra el diagrama de Bode de ángulo de fase para una resistencia en serie con 2 circuitos CPE//R cuyas frecuencias características están separadas por más de una década y un valor de  $R_s$  adecuado para facilitar la presencia de los picos detectores de los CPE//R. En las **Fig. 6. 4b** y **Fig. 6. 4c** se ilustra la influencia en el diagrama de Bode del ángulo de fase del valor de la resistencia serie  $R_s$  y de la separación entre frecuencias características de los circuitos CPE//R [170].



**Fig. 6. 4** Método del ángulo de fase. a) Diagrama de Bode del ángulo de fase correspondiente a un circuito  $R_s$ -(CPE<sub>1</sub>//R<sub>1</sub>)-(CPE<sub>2</sub>//R<sub>2</sub>) cuyas frecuencias características están suficientemente separadas. b) Diagramas de Bode del ángulo de fase para varios circuitos  $R_s$ -(CPE<sub>1</sub>//R<sub>1</sub>). Influencia del valor de la relación entre  $R_s$  y  $R_1$  en la aparición de picos en el diagrama. c) Influencia de la separación entre frecuencias características en la aparición de picos en el diagrama de Bode del ángulo de fase para un circuito  $R_s$ -(CPE<sub>1</sub>//R<sub>1</sub>)-(CPE<sub>2</sub>//R<sub>2</sub>).

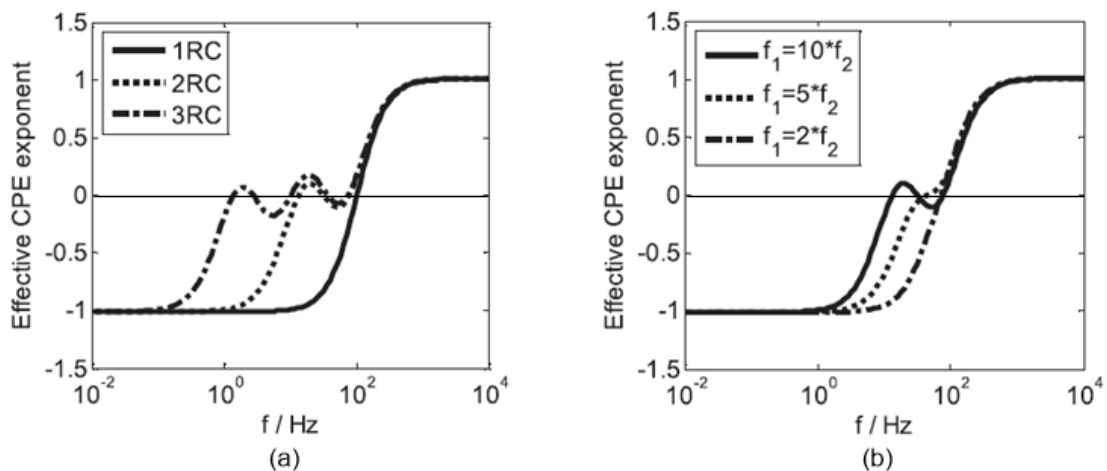
### 6.2.2 Método de la parte imaginaria de la impedancia.

Un segundo método consiste en utilizar el diagrama de Bode del módulo de la componente imaginaria de la impedancia de la batería. De esta forma no hay dependencia del valor de la resistencia serie. Empleando este diagrama y la relación que hay entre el módulo de componente imaginaria de la impedancia y la frecuencia ( $|Z_{\text{imag}}| \approx f^{-n}$ ) se define un coeficiente efectivo del CPE

$$n_{\text{eff}} = \frac{d(\log|Z_{\text{imag}}|)}{d(\log f)} \quad (6.1)$$

que se utiliza para determinar cuántos procesos electroquímicos hay.

Si se representa el valor de este coeficiente frente al logaritmo de la frecuencia cada línea ascendente que se cruce con el eje de abscisas indica un circuito CPE//R. Cuando las frecuencias características están próximas las líneas ascendentes dejan de cruzarse con el eje de abscisas y queda sujeto a la interpretación que se haga del gráfico decidir si las líneas corresponden a un CPE//R. Por otra parte, en este método, la determinación de los valores iniciales sólo es posible si la línea ascendente se cruza con el eje de abscisas. Como conclusión, para poder identificar claramente dos CPE//R sus frecuencias características deben estar separados por más de media década. La **Fig. 6. 5** ilustra la capacidad de resolución en frecuencia de este método [170].



**Fig. 6. 5** a) representación del exponente efectivo del CPE para circuitos equivalentes con uno, dos y tres CPE//R diferentes. b) Aspecto de la representación del exponente efectivo del CPE para circuitos equivalentes con distintas relaciones entre frecuencias características.

### 6.2.3 Método de la derivada del ángulo de fase corregido.

En [170] se presenta otra opción para eliminar la influencia de la resistencia serie en la determinación del número de CPE//R que le corresponden a las zonas 3 y 4. En [220] se determina previamente el valor de  $R_s$  y luego se resta a la impedancia total, para a

continuación, trabajando con los diagramas de Bode y Nyquist, hallar los valores del resto de componentes del circuito.

La técnica de [170] es limitada porque sólo es aplicable cuando el circuito equivalente contiene un solo CPE//R. En [170] se generaliza la idea de determinar el valor de un componente del circuito y luego restar su impedancia a la impedancia total, aplicando esta idea no sólo para la resistencia serie sino a todos los componentes del circuito equivalente.

Se determinan tanto los componentes como sus valores iniciales para cada sección del diagrama de Nyquist de la **Fig. 6. 2**.

A medida que se determina el subcircuito equivalente de una sección, su impedancia se resta a la impedancia total de la batería para eliminar su influencia y se pasa a determinar el subcircuito de la siguiente sección.

El orden que se sigue es, en primer lugar, modelar la sección 1 (comportamiento inductivo), luego la sección 2 (resistencia serie), a continuación, la sección 5 (difusión) y se dejan para el final las secciones 3 y 4.

Cuando se llega a estas secciones la impedancia que resta debería corresponder a un circuito equivalente formado sólo por CPE//R, que son los que representan los procesos electroquímicos en las secciones 3 y 4. A esta impedancia es a la que se aplica el denominado método de la derivada del ángulo de fase corregido.

El ángulo de fase de los CPE//R viene dado por

$$\beta = \arctan \frac{Z_{\text{imag}}(\text{CPE//R})}{Z_{\text{real}}(\text{CPE//R})} \quad (6.2)$$

Para detectar cuántos circuitos CPR//R existen se calcula la derivada de este ángulo respecto al logaritmo de la frecuencia.

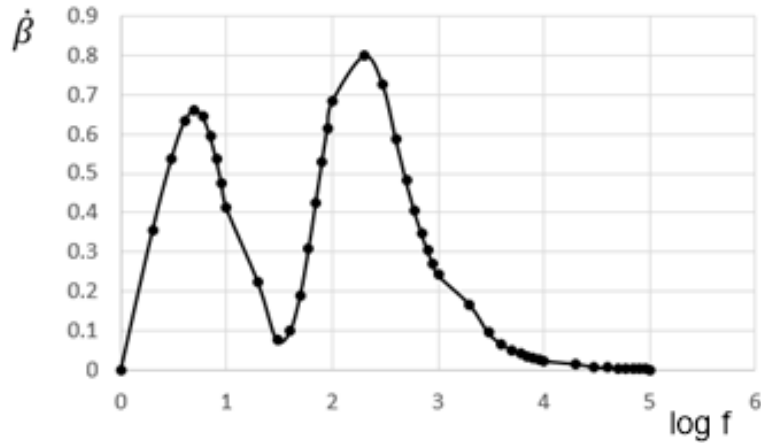
$$\dot{\beta} = \frac{d|\beta|}{d(\log f)} \quad (6.3)$$

Esta derivada alcanza su máximo exactamente a la frecuencia característica  $f_C = \frac{1}{2\pi}(\text{RQ})^{-1/n}$  de los circuitos CPE//R. Así, cada pico de la derivada indica la presencia de un circuito CPE//R.

La resolución en frecuencia de este método está en torno a media década cuando se trabaja con datos simulados, la mejor de los métodos de este tipo existentes hasta el momento. La **Fig. 6. 6** muestra el aspecto que tendría una curva  $\dot{\beta} = f(\log f)$ .

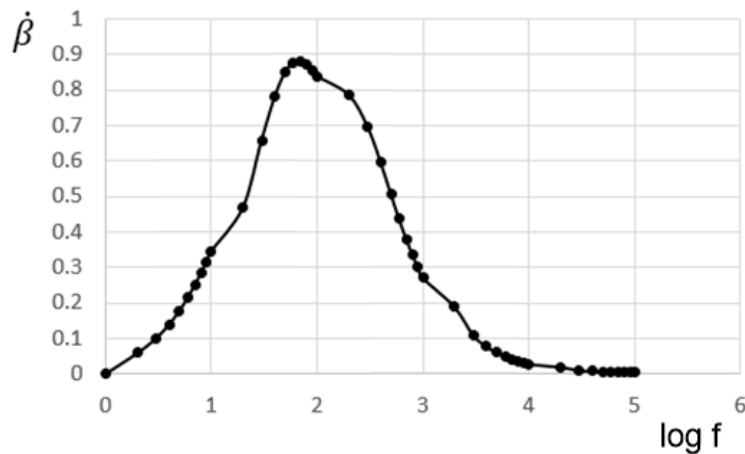
Cuando las frecuencias características están demasiado próximas al sumar las impedancias de los CPE//R, por razones geométricas, los picos que detecta la derivada del ángulo de fase tienen lugar a frecuencias intermedias entre las frecuencias características de los circuitos CPE//R.





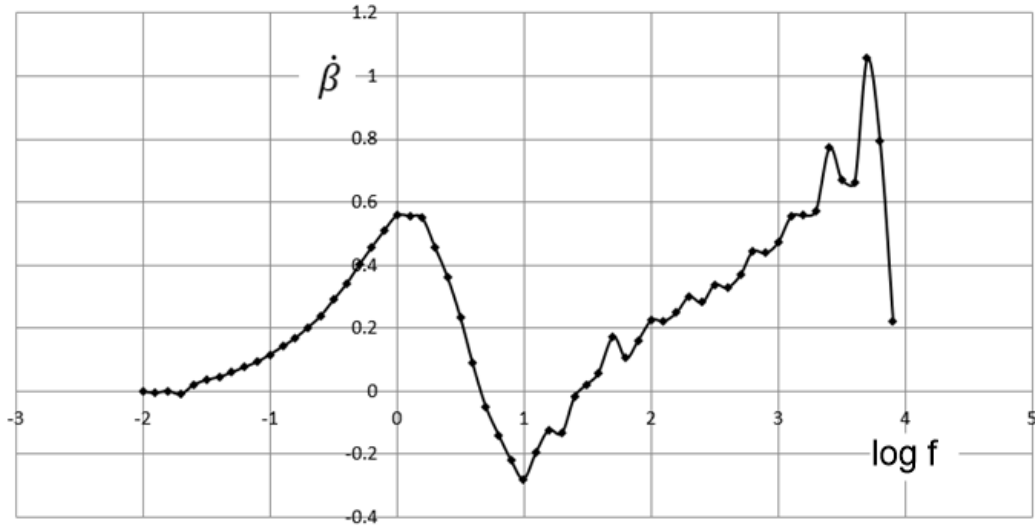
**Fig. 6. 6** Método del ángulo de fase derivado respecto a la frecuencia. Se muestra un gráfico correspondiente a un circuito con tres CPE//R, cuyas frecuencias características son 6 Hz, 21 Hz y 123 Hz. En este caso el método detecta los CPE//R cuyas frecuencias corresponden a 6 Hz y 123 Hz.

También puede ocurrir que algunos picos se transformen en cambios de pendiente más o menos bruscos de la curva, pero no todos estos cambios de pendiente indican la presencia de un CPE//R. En la **Fig. 6. 7** se observa que la curva marca un pico a 80 Hz y varios cambios de pendiente. Algunos de estos cambios de pendiente corresponden a frecuencias características de un CPE//R pero otros no, por lo que siempre quedaría sujeto a interpretación qué se puede considerar como cambio de pendiente significativo. Por ello, el empleo de los cambios de pendiente como marcadores no es fiable.



**Fig. 6. 7** Gráfico  $\dot{\beta} = f(\log f)$  de un circuito con tres CPE//R cuyas frecuencias características son 21 Hz, 60 Hz y 177 Hz. La curva marca un pico a 80 Hz.

Cuando se trabaja con datos reales se generan muchos picos de los que no se sabe si alguno de ellos puede corresponder a la frecuencia característica de un CPE//R o simplemente son producto del ruido, como se puede observar en la **Fig. 6. 8**, por lo que en la práctica se añade un nuevo factor de interpretabilidad a la aplicación de este método.



**Fig. 6. 8** Método de la derivada del ángulo de fase corregido aplicado a datos reales.

Una vez establecidos el número de CPE//R y sus correspondientes frecuencias características, para obtener los valores iniciales de los circuitos CPE//R se emplea el diagrama de Nyquist. En este diagrama, en la vertical de las medidas que corresponden a esas frecuencias características se encontrarían los centros de los arcos de circunferencia que corresponden a cada CPE//R. Se obtienen las coordenadas del centro de la circunferencia para un CPE//R, véase **Fig. 6. 9** (ya mostrada en el capítulo 3 como **Fig. 3. 22**), mediante técnicas gráficas o matemáticas y empleando las ecuaciones (6.4) a (6.13) se determinan los parámetros del CPE. Se resta la impedancia de ese CPE//R a la impedancia de las secciones 3 y 4 y se repite el proceso con el siguiente CPE//R.

$$Z = \frac{R}{1 + RQ(j\omega)^n} \quad (6.4)$$

donde las partes real e imaginaria de la impedancia son:

$$Z_{\text{REAL}} = \frac{R \left( 1 + RQ\omega^n \cos \frac{n\pi}{2} \right)}{1 + (RQ\omega^n)^2 + 2RQ\omega^n \cos \frac{n\pi}{2}} \quad (6.5)$$

$$Z_{\text{IMAG}} = \frac{R^2 Q \omega^n \sin \frac{n\pi}{2}}{1 + (RQ\omega^n)^2 + 2RQ\omega^n \cos \frac{n\pi}{2}} \quad (6.6)$$

Se define la frecuencia característica del CPE como la frecuencia a la que la componente imaginaria de la impedancia toma su valor máximo, se tiene que

$$f_c = \frac{1}{2\pi} \omega_c = \frac{1}{2\pi} (RQ)^{-1/n} \quad (6.7)$$

La parte imaginaria y la parte real de la impedancia de este circuito se relacionan mediante la siguiente expresión:

$$\left(Z_{\text{REAL}} - \frac{R}{2}\right)^2 + \left(Z_{\text{IMAG}} - \frac{R}{2} \cotg \frac{n\pi}{2}\right)^2 = \left(\frac{R}{2} \frac{1}{\text{sen} \frac{n\pi}{2}}\right)^2 \quad (6.8)$$

Ecuación que corresponde a un círculo con el centro por debajo del eje de abscisas y cuyas coordenadas serían:

$$(a, b) = \left(\frac{R}{2}, -\frac{R}{2} \cotg \frac{n\pi}{2}\right) \quad (6.9)$$

y de radio

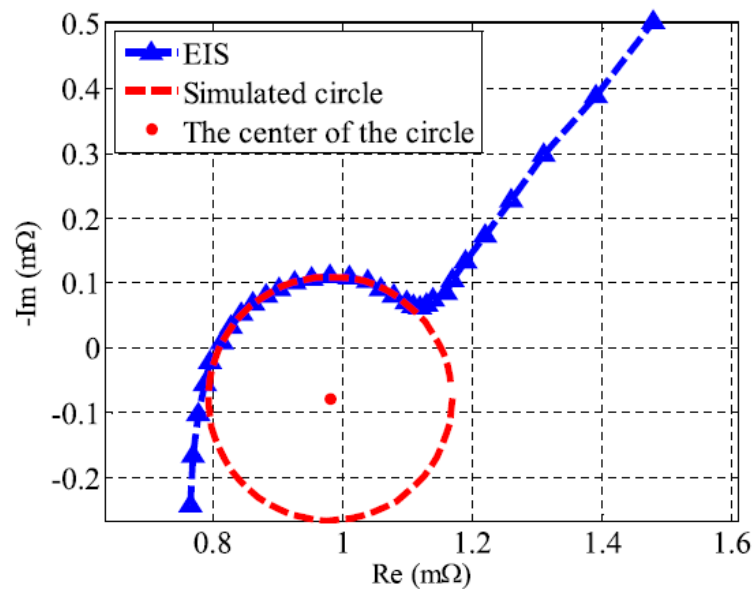
$$r = \frac{R}{2} \frac{1}{\text{sen} \frac{n\pi}{2}} \quad (6.10)$$

Si se conocen las coordenadas del centro (a,b), el valor del radio del círculo r y la frecuencia característica  $\omega_c$  se pueden obtener los valores de R, Q y n.

$$n = \frac{2}{\pi} \arccos \left(\frac{b}{r}\right) \quad (6.11)$$

$$R = 2r \cdot \text{sen} \left(n \cdot \frac{\pi}{2}\right) \quad (6.12)$$

$$Q = \frac{1}{R \cdot \omega_c^n} \quad (6.13)$$



**Fig. 6. 9** Aproximación de la zona de frecuencias medias de un diagrama real de Nyquist de una batería de Li-ion por una circunferencia con el centro situado por debajo del eje horizontal.

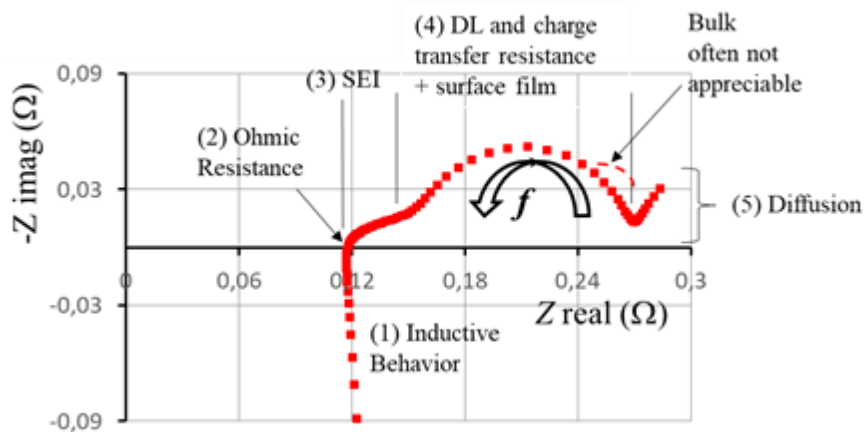
### 6.3 Nuevo método de modelado.

Los objetivos del método de obtención del modelo equivalente son construir un modelo de batería con significado físico a partir de una medida EIS, de forma que el modelo sea útil para determinar su estado de salud, y todo ello sin necesidad de disponer de los parámetros constructivos de la batería ni tener amplios conocimientos de electroquímica.

Como punto de partida de este método se tendrá en consideración que:

a) Cada sección del diagrama de Nyquist se corresponde predominantemente con la impedancia debida a cada uno de los procesos electroquímicos que tienen lugar en la batería, ver **Fig. 6. 2.** y **Fig. 6. 10.** Aunque en los capítulos 3 y 4 ya se mostró el aspecto de uno de estos diagramas de Nyquist para una batería de Li, para comodidad del lector, también se incluye aquí esta **Fig. 3. 11** y **Fig. 4. 1** nombrada aquí como **Fig. 6. 10.**

b) Cada sección del diagrama de Nyquist se modela mediante un tipo de subcircuito equivalente específico, **Fig. 6. 1.**



**Fig. 6. 10** Diagrama de Nyquist experimental óptimo de una celda LCO que muestra los cinco procesos característicos de una batería de Li-ion. Se ha añadido en la parte de bajas frecuencias de la zona 4 la observación de que en otras celdas puede aparecer un pequeño hombro [147], [150].

c) Como se ha visto en el apartado anterior, es posible obtener un circuito equivalente con significado físico empleando los diagramas de Bode o de Bode y Nyquist sin necesidad de disponer de sus parámetros constructivos ni de amplios conocimientos sobre electroquímica.

d) La mayor dificultad al modelar la batería viene dada por las secciones 3 y 4 (SEI, transferencia de carga y capacitancia de doble capa) del diagrama de Nyquist, ver **Fig. 6. 2.** La resistencia serie  $R_s$  puede dificultar la determinación del circuito equivalente correspondiente a estas secciones.

e) Para evitar los problemas que genera la resistencia  $R_s$ , una opción es modelar por separado y de forma sucesiva cada sección del diagrama de Nyquist. Para cada sección

que se modela, se elimina la impedancia que le corresponde del diagrama de Nyquist antes de pasar a la siguiente sección.

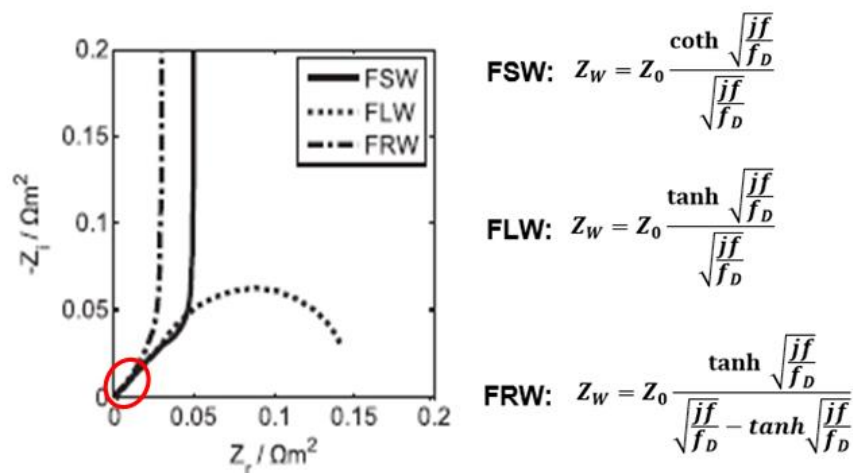
Así, el método propuesto se va a caracterizar por:

a) Modelar por separado cada zona del diagrama de Nyquist.

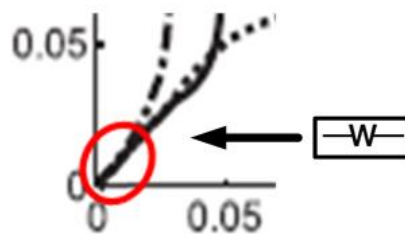
b) Modelar solamente la zona de difusión común a todos los tipos de difusión posibles y cuya representación en el diagrama de Nyquist corresponde a una recta **Fig. 6. 11** (ya mostrada en el capítulo 3 como **Fig. 3. 25**). No es habitual modelar la zona de difusión completa cuando el modelo se emplea para estudiar y caracterizar el envejecimiento de la batería.

c) Los valores que se obtienen para los componentes del circuito equivalente se emplean como valores iniciales en el ajuste final del modelo a los datos reales mediante métodos matemáticos.

d) Utilizar única y exclusivamente el diagrama de Nyquist para obtener el modelo de la batería, a diferencia de los métodos vistos hasta ahora que utilizan los diagramas de Bode o éstos en combinación con el diagrama de Nyquist.



(a)



(b)

**Fig. 6. 11** a) Diagramas de Nyquist y expresiones de las impedancias de Warburg del tipo FSW, FLW y FRW.  $Z_0$  es la impedancia de difusión a frecuencia cero y  $f_D$  es la frecuencia característica de difusión b) Detalle del diagrama de Nyquist de las impedancias de Warburg anteriores a frecuencias altas: esta zona corresponde a una recta de pendiente  $45^\circ$  en los tres casos.

e) La determinación del número de subcircuitos CPE//R que corresponden a las zonas 3 y 4 y de sus valores iniciales avanza en paralelo en el método propuesto. Por el contrario, en los métodos anteriores se determina primero el número de subcircuitos CPE//R que corresponden a las zonas 3 y 4 y después se calculan sus valores iniciales.

f) Mejorar, respecto a los métodos anteriores de características parecidas, la resolución en frecuencia cuando se modelan las zonas 3 y 4, esto es, es posible discriminar circuitos CPE//R cuyas frecuencias características están más próximas.

A continuación, se describe el proceso de obtención del circuito equivalente y sus valores iniciales. Se indican las diferencias que se encuentran entre un diagrama de Nyquist teórico y uno real, así como la alternativa propuesta en cada caso para abordar estas diferencias.

Como el modelado se hace sección por sección del diagrama de Nyquist, el proceso de modelado se describe por separado para cada una de ellas. El orden de modelado de estas secciones no puede ser aleatorio, se modelan primero aquellas que son menos influenciadas o sufren menos distorsión por parte de las otras secciones. En este caso se modela primero la sección 1, luego la 2, se sigue con la 5 y se termina con las secciones 3 y 4. Una alternativa a este orden podría ser 1, 5, 2 y 3 y 4, o también 5, 1, 2 y 3 y 4. Debe respetarse que la sección 1 se ha de modelar antes de determinar el valor de la resistencia serie (sección 2) y que las secciones 3 y 4 deben ser modeladas en último lugar.

### **6.3.1 Sección 1: comportamiento inductivo.**

A partir de cierta frecuencia (en torno a 1 kHz) la componente inductiva de la impedancia de los contactos metálicos de las baterías, formados por Cu y Al fundamentalmente, predomina sobre el resto de la batería. Hay trabajos en los que también se incluye en esta sección la impedancia de los cables de conexión entre la batería y el galvanostato [221], pero puesto que lo habitual es realizar las medidas de impedancia a 4 hilos y seguir las recomendaciones habituales para minimizar el efecto de estos cables en la medida realizada, se puede considerar que la impedancia medida corresponde solamente a la batería [194].

El comportamiento inductivo de las baterías no suele ser objeto de estudio, en muchos trabajos esta zona ni siquiera se menciona o representa, pero es preciso modelarla para eliminar su influencia sobre el resto del diagrama de Nyquist y que no influya en la determinación del resto del circuito equivalente.

El comportamiento inductivo se manifiesta en la sección 1 del diagrama de Nyquist teórico de la **Fig. 6. 2**, es una recta vertical que comienza en la intersección del diagrama con el eje de abscisas y se modela con una inductancia L.

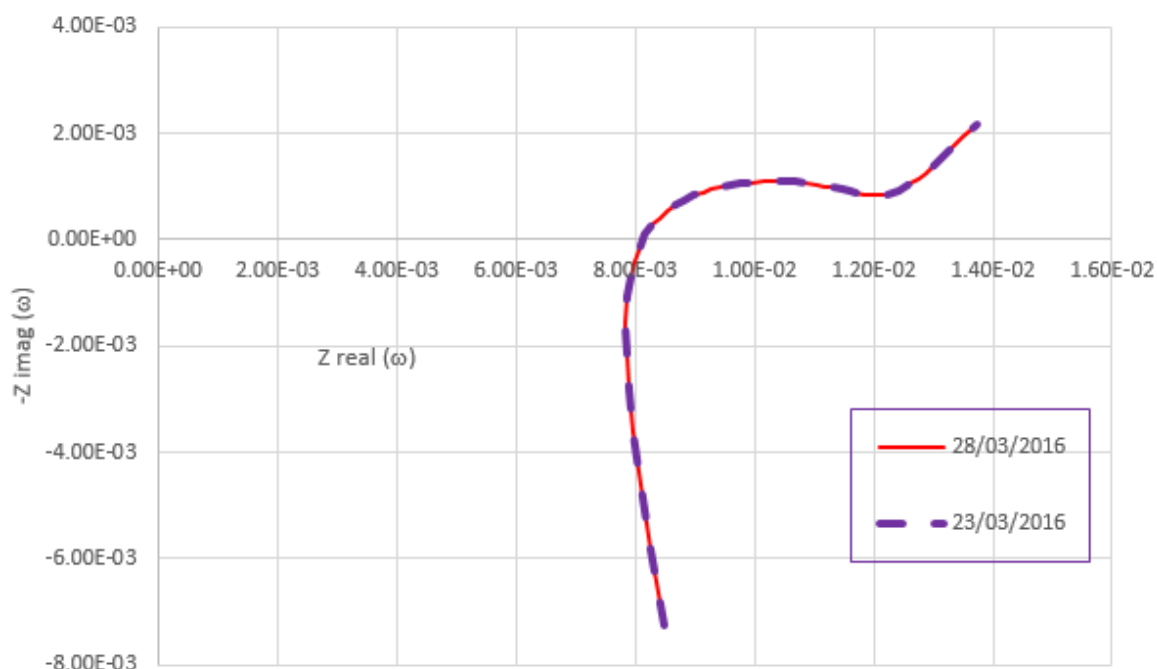
En los diagramas de Nyquist reales correspondientes a diferentes baterías, véanse por ejemplo la **Fig. 6. 10**, la **Fig. 6. 12** (aunque en el capítulo 4 ya se mostró el aspecto de estos diagramas de Nyquist experimentales para una batería de Li, para comodidad

del lector, también se incluye aquí esta **Fig. 4. 5** nombrada aquí como **Fig. 6. 12**) o la **Fig. 6. 9**, se observa que justo por debajo del cruce con el eje de abscisas el diagrama muestra aún una ligera curvatura, no se encuentra de inmediato una recta. Es aún una zona de transición hacia la zona en la que el diagrama de Nyquist es una recta.

Para alcanzar la zona en la que el comportamiento inductivo da lugar a que el diagrama de Nyquist sea una recta y determinar con facilidad el valor de la inductancia equivalente  $L$ , es necesario irse a frecuencias más elevadas.

Para obtener el valor de  $L$ , en la zona en la que el diagrama de Nyquist es una recta vertical se cumpliría que la impedancia de la batería  $Z$  sería la de la inductancia  $L$ , luego

$$Z_{\text{BATERIA}} = \omega L \quad (6.14)$$



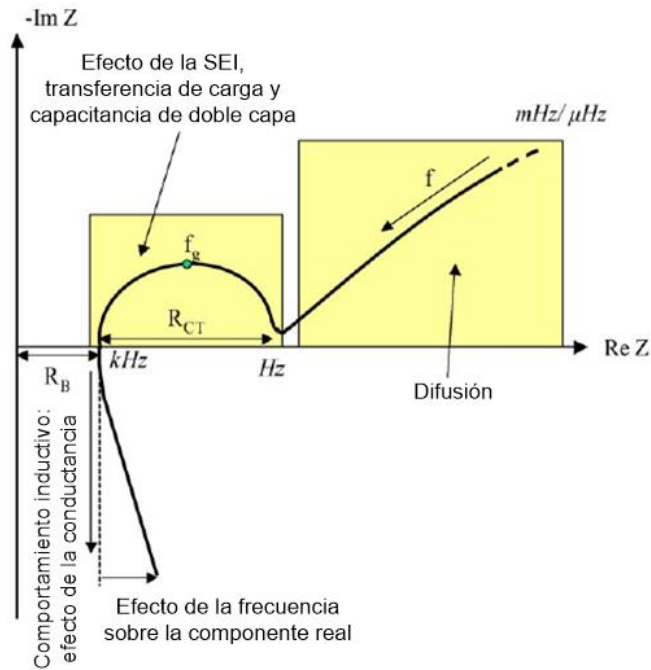
**Fig. 6. 12** Diagramas de Nyquist correspondientes dos ensayos EIS en las mismas condiciones y realizados con un intervalo de cinco días.

Pero en la práctica esto tampoco es así. En los diagramas de Nyquist de la **Fig. 6. 10**, **Fig. 6. 12** y **Fig. 6. 9** se observa otro fenómeno no reflejado en el diagrama de Nyquist teórico de la **Fig. 6. 2**. A partir de una cierta frecuencia el valor de la componente real de la impedancia aumenta y el diagrama de Nyquist no es una recta vertical.

Según [44] este comportamiento se debe al efecto piel que tiene lugar en los contactos metálicos de la batería y la componente resistiva de la impedancia aumenta de forma lineal con la frecuencia dando lugar a una recta inclinada. Ver **Fig. 6. 13**.

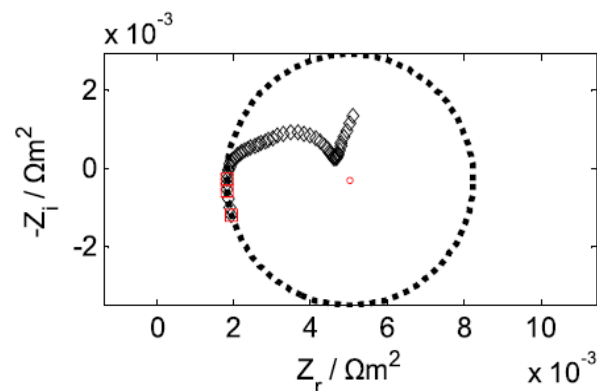
En [23] y [170] suponen también que el causante de esta desviación del comportamiento real es el efecto piel, pero según ellos el diagrama de Nyquist en la zona

inductiva no será una recta inclinada. En [23] se indica que esa zona del diagrama es similar a un bucle abierto, aunque no lo muestra.



**Fig. 6. 13** Efecto de la frecuencia [44] sobre el valor de la impedancia en la sección 1 correspondiente al comportamiento inductivo: por encima de un valor límite la componente real de la impedancia aumentaría de forma lineal con la frecuencia.

En [170] la asimilan a un arco para así poder modelarlo mediante un CPR de carácter inductivo en paralelo con una resistencia R, ver **Fig. 6. 14**, pero esto implicaría extender la influencia del aumento de la resistencia en función de la frecuencia a todo el diagrama de Nyquist, cuando este efecto sólo debería tener influencia en la zona de comportamiento inductivo y solamente en la parte de las frecuencias más altas.



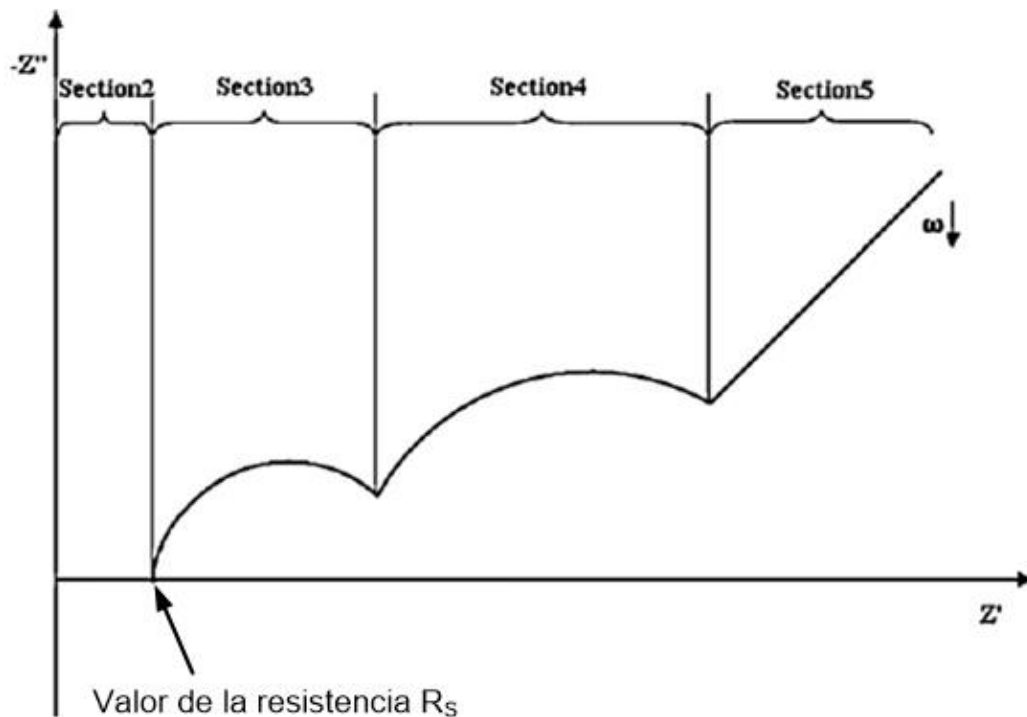
**Fig. 6. 14** Modelado del efecto inductivo y de la influencia de la frecuencia sobre el valor de la componente imaginaria de la impedancia mediante un CPE de carácter inductivo y una resistencia en paralelo [170].



En cualquier caso, lo que ocurriría es que en lugar de cumplirse que la impedancia de la batería es igual a la de una inductancia  $L$ ,  $Z_{BATERIA} = \omega L$ , se tendrá que en la zona de comportamiento inductivo el comportamiento de la componente imaginaria de la impedancia de la batería se corresponde con el de una inductancia  $L$ .

$$Z_{imag} = \omega L \quad (6.15)$$

Una vez obtenido el valor de  $L$  se resta del diagrama de Nyquist el valor de la impedancia generada por comportamiento inductivo de la sección 1. El diagrama de Nyquist resultante tendría un aspecto como el mostrado en la **Fig. 6. 15**.



**Fig. 6. 15** Diagrama de Nyquist teórico una vez se le ha restado la impedancia generada por el comportamiento inductivo de la batería. La intersección del diagrama de Nyquist con el eje de abscisas proporciona el valor de la resistencia serie  $R_s$ .

### 6.3.2 Sección 2: resistencia en serie.

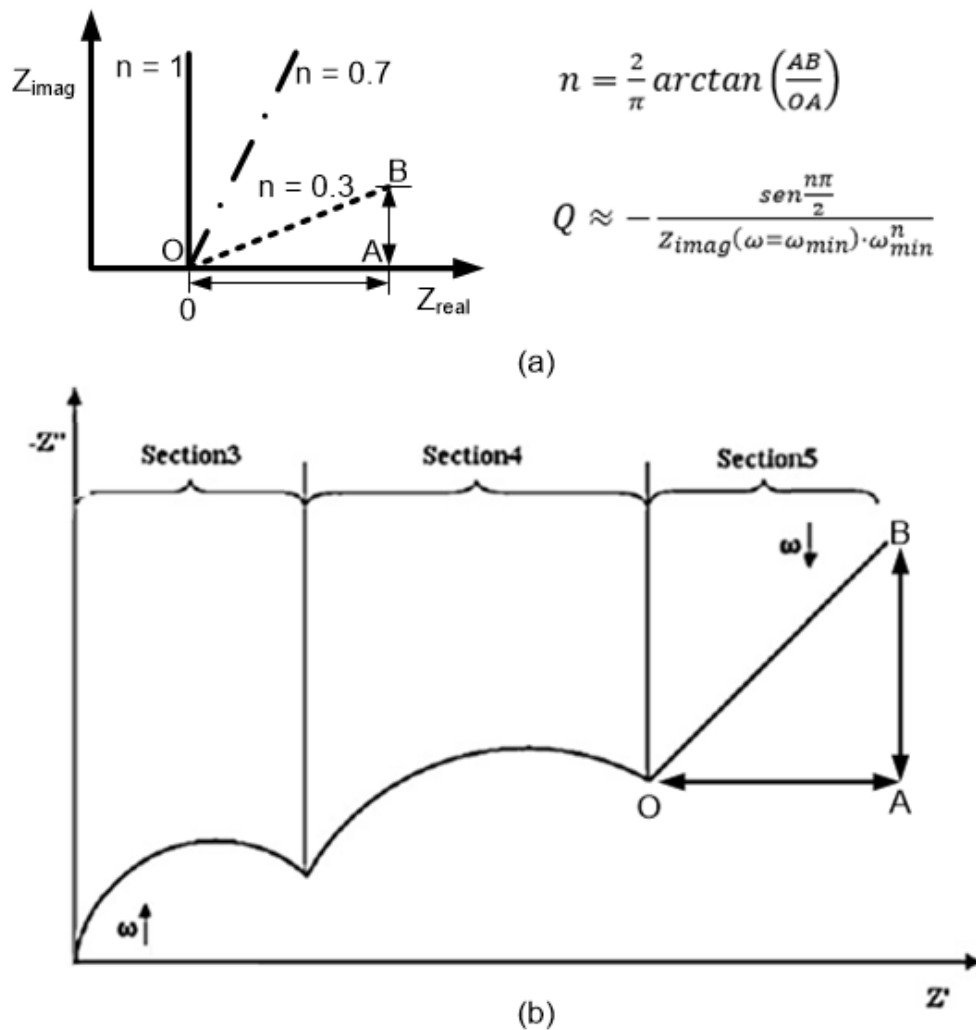
Se considera que la resistencia en serie corresponde al valor que toma el diagrama de Nyquist con el eje de abscisas, esto es, cuando la componente imaginaria de la impedancia toma valor cero, **Fig. 6. 15**.

Obtener el valor inicial de la resistencia en serie después de sustraer la impedancia debida al comportamiento inductivo de las partes metálicas de la batería permite que sea más parecido al valor real, puesto que el efecto del comportamiento inductivo desplaza ligeramente la intersección del diagrama de Nyquist con el eje de abscisas, como se verá más adelante en los resultados experimentales.

### 6.3.3 Sección 5: difusión.

Como se indicó anteriormente lo habitual es modelar sólo la parte del proceso de difusión común a los diferentes tipos de difusión posibles. Esta zona común está representada por una recta de pendiente 45° en el diagrama de Nyquist ideal de la **Fig. 6. 2**. En la práctica, es habitual que los datos experimentales de la impedancia de difusión muestren una recta con un ángulo que se desvía de los 45° [222]. Esto impediría utilizar un elemento de Warburg para modelar esta sección.

En la **Fig. 6. 16**, que muestra el diagrama de Nyquist de CPEs con distintos exponentes, se observa que la pendiente de la recta que representa el CPE es función del exponente. Por tanto, es posible emplear un CPE para representar la difusión en lugar de un elemento de Warburg, que no es más que un caso particular de CPE.



**Fig. 6. 16** a) Diagrama de Nyquist de varios CPE con distintos exponentes. b) OA y AB en un diagrama de Nyquist para el cálculo del CPE correspondiente a la difusión.

Los parámetros de un CPE pueden calcularse a partir de su diagrama de Nyquist [182], [140]. El valor del coeficiente  $n$ , que es función de la pendiente del diagrama de Nyquist, ver **Fig. 6. 16**, es:

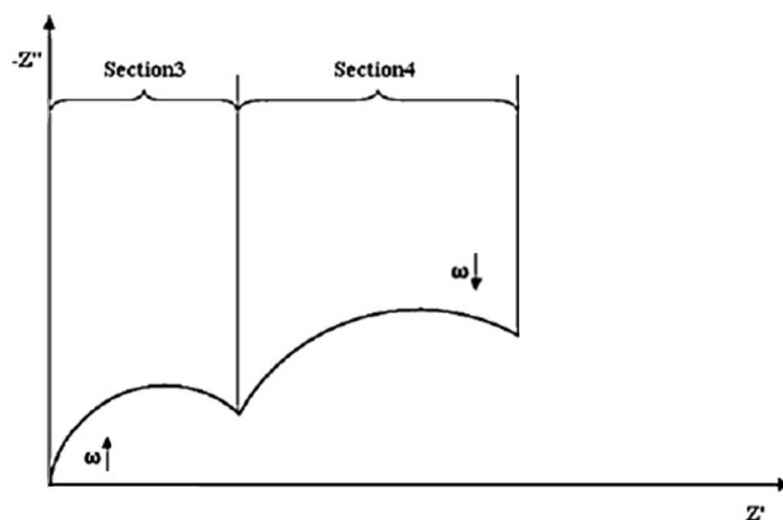
$$n = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{AB}{OA}\right) \quad (6.16)$$

Y conocido el exponente el coeficiente del CPE se puede aproximar por:

$$Q \approx -\frac{\text{sen} \frac{n\pi}{2}}{Z_{\text{imag}}(\omega = \omega_{\text{min}}) \cdot \omega_{\text{min}}^n} \quad (6.17)$$

siendo  $\omega_{\text{min}}$  la frecuencia angular que corresponde a la medida realizada en el punto B. La aplicación al cálculo del CPE correspondiente a la difusión se puede observar en la **Fig. 6. 16 b**.

Una vez obtenidos los parámetros del CPE que modela la difusión y restada su impedancia al diagrama de Nyquist de la **Fig. 6. 16**, el resultado sería el diagrama de Nyquist de la **Fig. 6. 17** que únicamente correspondería a la impedancia de las secciones 3 y 4.



**Fig. 6. 17** Diagrama de Nyquist una vez eliminada la impedancia generada por el comportamiento inductivo de la batería (sección 1), la resistencia serie (sección 2) y la difusión (sección 5).

### 6.3.4 Secciones 3 y 4: SEI, transferencia de carga y capacitancia de doble capa.

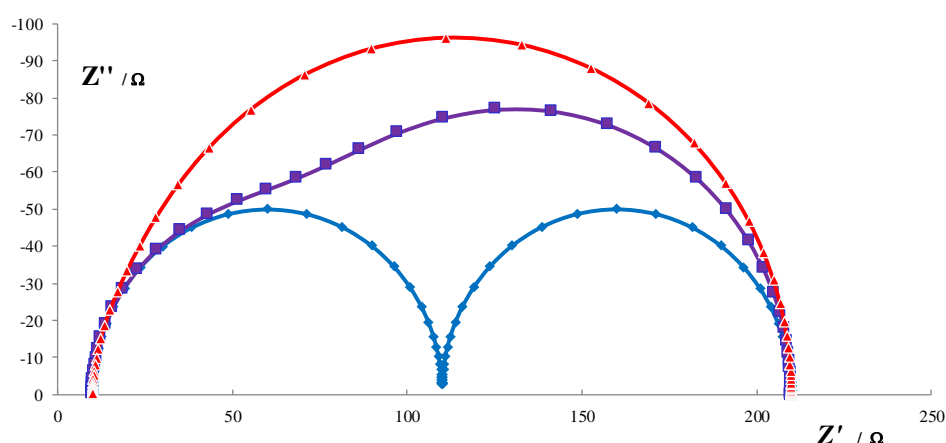
Esta es la zona más problemática de modelar, siendo la principal dificultad determinar el número de CPR//R que forman el circuito equivalente. Se considera que a procesos electroquímicos con diferentes constantes de tiempo les corresponden diferentes CPE//R. Así, las secciones 3 y 4 del diagrama de Nyquist serían el resultado

de sumar los arcos de circunferencia que corresponden a cada uno de los circuitos CPE//R.

El aspecto que toman las secciones 3 y 4 depende de la separación entre las frecuencias características de los CPE//R y del radio de los arcos de circunferencia que les corresponden.

A la vista de la forma del diagrama de Nyquist teórico se puede pensar que los radios más grandes están asociados a las frecuencias características más pequeñas, aunque como se verá a continuación esto no es así.

Cuando las frecuencias características de los CPE//R están suficientemente separadas se obtiene un arco en el diagrama de Nyquist por cada CPE//R, pero en caso contrario un solo arco del diagrama de Nyquist puede enmascarar dos o más CPE//R. En la **Fig. 6. 18** se pueden ver varios diagramas de Nyquist correspondientes a la suma de dos circuitos CPE//R. Si sus frecuencias características están suficientemente separadas, diagrama en azul, se tienen dos arcos prácticamente independientes. Si están suficientemente próximas, diagrama en rojo, el resultado es un solo arco y en el caso intermedio se obtiene una forma similar al diagrama malva. En la práctica las formas que se encuentran en las secciones 3 y 4 son los diagramas en rojo y malva.



**Fig. 6. 18** Diferentes diagramas de Nyquist resultado de la suma dos circuitos CPE//R con distintas frecuencias características.

Como se ha visto en el apartado anterior, cuando las frecuencias características de los circuitos CPE//R en que se descomponen los diagramas de Nyquist de la **Fig. 6. 17** o la **Fig. 6. 18** están muy próximas, los métodos existentes para descomponer estos arcos en la suma de circuitos CPE//R no permiten determinar exactamente la frecuencia característica de los circuitos y llegado un cierto límite no es posible discriminar los circuitos CPE//R.

No determinar exactamente las frecuencias características de los CPE//R no supone un problema grave.

Se trata de obtener valores para el circuito equivalente que luego se emplearán como valores iniciales en un ajuste por mínimos cuadrados no lineales, y las frecuencias estimadas son válidas para esto. Sí sería deseable aumentar la resolución en frecuencia, poder discriminar circuitos CPE//R cuyas frecuencias características estuvieran más próximas, resolución que hasta el momento no baja de media década.

Para conseguir una mejora en la resolución en frecuencia se empleará un nuevo método de descomposición de las secciones 3 y 4 en circuitos CPE//R. El criterio a seguir será aplicar la definición de frecuencia característica de un CPE//R.

La frecuencia característica es aquella a la que la componente imaginaria de la impedancia del CPE//R alcanza su valor máximo.

Así, se considerará que cuando la componente imaginaria del diagrama de Nyquist de la **Fig. 6. 17** alcance un máximo, este corresponderá a la frecuencia característica de un CPE//R.

Estos máximos, debido a la interacción entre distintos CPE//R, no tienen por qué coincidir exactamente con los valores correspondientes a frecuencias características, pero como se ha indicado anteriormente se trata de obtener los valores iniciales del circuito equivalente para usarlos como punto de partida en un ajuste por mínimos cuadrados no lineales.

Una vez determinado el máximo, en su vertical se encontrará el centro de la circunferencia que corresponde a un CPE//R.

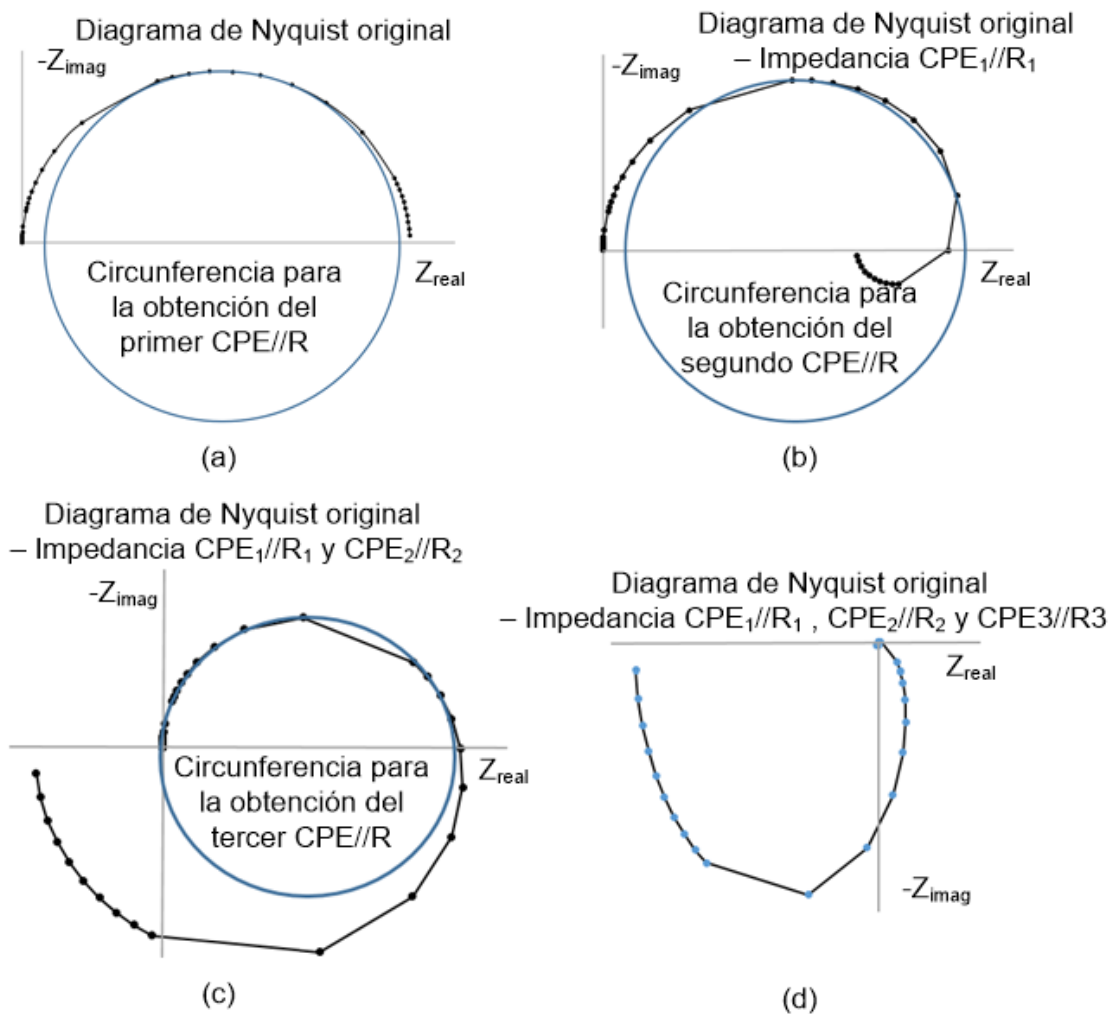
Se trazará la circunferencia de mayor radio posible que se ajuste al arco cuyo máximo se acaba de determinar. Se suele comenzar por los arcos de mayor radio que corresponden a frecuencias menores. Trazada la circunferencia, a partir de las ecuaciones 6.11 a 6.13 se calcula el valor de R, n y Q.

En la **Fig. 6. 19** se muestra la evolución gráfica de un proceso de modelado para un diagrama de Nyquist de un circuito teórico formado por tres CPE//R cuyas frecuencias características se conocen a priori.

Cuando se obtienen los parámetros de un circuito CPE//R se calcula su impedancia y se resta al diagrama de Nyquist. Se repite el proceso con el diagrama de Nyquist resultante.

Se puede ver que a medida que se va restando la impedancia de los sucesivos circuitos CPE//R va apareciendo una “cola” en la parte inferior del diagrama de Nyquist.

Esto es así porque los valores que se obtienen para los CPE//R son aproximados, normalmente su impedancia será mayor que la que en realidad les corresponde, de ahí que al restarla al diagrama de Nyquist aparezcan valores negativos de  $-Z_{imag}$ . Idealmente, el proceso de ajuste se daría por finalizado cuando todos los puntos del diagrama de Nyquist resultante tengan la componente  $-Z_{imag}$  negativa.



**Fig. 6. 19** Proceso de modelado ideal para un diagrama de Nyquist formado por tres circuitos CPE//R, cuyas frecuencias características se conocen de antemano (21.23, 59.83 y 177.43 Hz). Los CPE//R se han extraído por orden de menor a mayor frecuencia característica. a) Diagrama de Nyquist original calculado que muestra aparentemente sólo dos arcos. b) Primer arco extraído. c) Segundo arco extraído. d) Tercer arco extraído y comprobación de fin del proceso. Los valores bajo el eje horizontal tienen todos -Z<sub>imag</sub> negativo.

Para que el proceso de obtención de los parámetros de los CPE//R de las secciones 3 y 4 tenga un aspecto como el de la **Fig. 6. 19** es necesario que los CPE//R sean obtenidos en orden consecutivo atendiendo al valor de sus frecuencias características, de menor a mayor frecuencia característica o viceversa.

En la **Tabla 6. 1** se muestran los valores de los circuitos CPE//R que componen las secciones 3 y 4 de una batería del Nyquist de un circuito teórico. En el caso de la **Fig. 6. 19** se han obtenido los CPE//R de menor a mayor frecuencia característica. Sin embargo, en la práctica puede que la obtención de los CPE//R no siga estrictamente este orden.

**Tabla 6. 1** Valores de los circuitos CPE//R que componen las secciones 3 y 4 de una batería teórica.

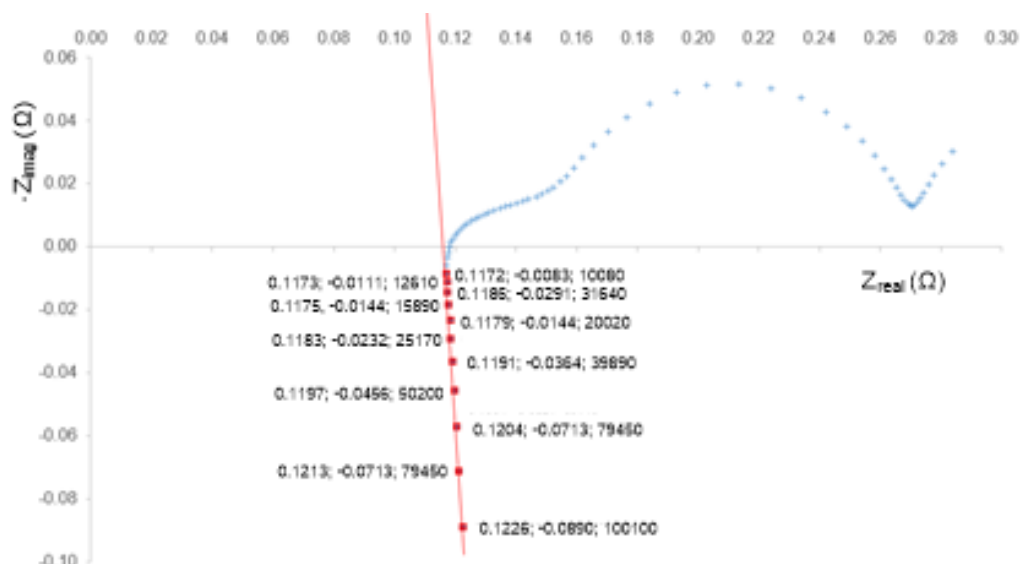
$(CPE//R)_i$	1	2	3
$R_i (\Omega)$	$3.259 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$6.407 \cdot 10^{-4}$
$n_i$	1	1	1
$Q_i (Ss^n)$	23	1.4	1.4
$f_{ci} (Hz)$	21	60	177

## 6.4 Resultados experimentales.

Para ilustrar sección por sección los resultados experimentales del método de modelado propuesto se empleará la Batería 1 de tecnología LCO. Para ello se utilizará un diagrama de Nyquist correspondiente a una medida realizada a 23°C y al 50% del SOC. El resto de los ajustes para otras baterías y SOC's se presentarán al final de esta sección sin incluir los detalles del proceso de modelado.

### 6.4.1 Sección 1: comportamiento inductivo.

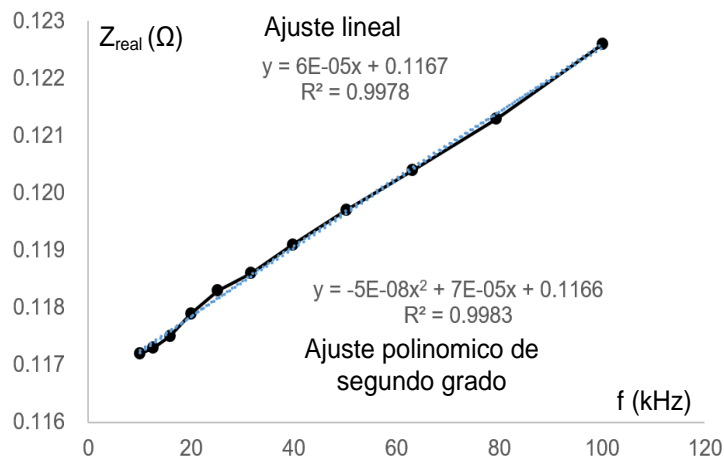
Se ha estudiado cómo varía tanto la componente real como la imaginaria de la impedancia de la batería para comprobar: a) cómo varía la componente real en función de la frecuencia, b) que por debajo de una frecuencia límite la componente real de la impedancia no sufre este efecto y por tanto no afectará al resto del diagrama de Nyquist y c) que la frecuencia no afecta al valor de la L del circuito equivalente que se emplea para modelar el comportamiento inductivo.



**Fig. 6. 20** Al lado de cada punto de la zona inductiva que se corresponde con una recta inclinada se muestra el valor de las componentes real e imaginaria de la impedancia y la frecuencia que le corresponde. En este caso es a partir de los 10000 Hz cuando empieza a hacerse patente el aumento de la resistencia con la frecuencia.

En los diagramas de Nyquist procedentes de medidas propias, la parte de la zona de comportamiento inductivo donde se observa que la componente real de la impedancia aumenta parece una recta inclinada y no un bucle o arco. Para comprobarlo se ha analizado en detalle esa zona, ver **Fig. 6. 20**. Se han hecho dos ajustes del valor de la componente real de la impedancia en función de la frecuencia en esa zona: uno lineal y otro mediante un polinomio de segundo grado, siendo el resultado prácticamente el mismo en ambos casos, véase **Fig. 6. 21**, por lo que se asume que la variación de la resistencia varía linealmente con la frecuencia en ese intervalo y que por debajo de él no tiene efecto alguno.

Si se descontara el efecto de la frecuencia sobre la resistencia de los contactos se obtendría la recta vertical como se indica en el diagrama de Nyquist teórico de la **Fig. 6. 2**.



**Fig. 6. 21** Relación entre componente real de la impedancia y la frecuencia.

Volviendo a los diagramas de Nyquist reales, en la zona en que el comportamiento inductivo da lugar a que el diagrama sea una recta inclinada el efecto de la frecuencia sobre la impedancia de la batería se puede descomponer en dos efectos independientes entre sí: el efecto sobre la componente real y el efecto sobre la componente imaginaria.

Como consecuencia, para determinar el valor de L que modela el comportamiento inductivo sólo es necesario trabajar con los datos de la componente imaginaria. Se ha determinado el valor de esta L de dos formas distintas y el resultado ha sido prácticamente el mismo en ambos casos.

Puesto que la impedancia de una inductancia es  $X_L = 2\pi fL = \omega L$ , para comprobar que la L atribuible a los contactos no varía debe cumplirse que para cualquier valor de impedancia medida  $L = \frac{X_L}{\omega}$  se ha calculado el valor de L para cada punto de la recta.

En la **Tabla 6. 2** se muestran los resultados obtenidos para cada valor de la frecuencia. Si se halla el valor medio de todos los valores obtenidos para L se obtiene que  $L = 1.429 \cdot 10^{-7}$  H.

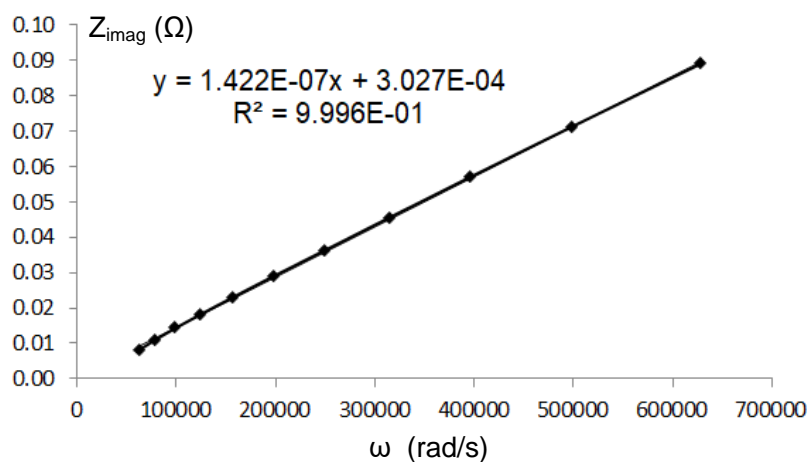


**Tabla 6. 2** Cálculo de L para cada uno de los puntos de la recta correspondiente al comportamiento inductivo.

$\omega$ (rad/s)	$X_L$ ( $\Omega$ )	L (H)
628946.85	0.0890	$1.415 \cdot 10^{-7}$
499199.07	0.0713	$1.427 \cdot 10^{-7}$
396720.32	0.0571	$1.438 \cdot 10^{-7}$
315415.90	0.0456	$1.447 \cdot 10^{-7}$
250636.26	0.0364	$1.454 \cdot 10^{-7}$
198799.98	0.0291	$1.463 \cdot 10^{-7}$
158147.77	0.0232	$1.466 \cdot 10^{-7}$
125789.37	0.0184	$1.462 \cdot 10^{-7}$
99839.81	0.0144	$1.442 \cdot 10^{-7}$
79230.97	0.0111	$1.395 \cdot 10^{-7}$
63334.51	0.0083	$1.310 \cdot 10^{-7}$

En la **Fig. 6. 22** se representa la componente imaginaria de la impedancia, que se corresponde con  $X_L$ , en función de la frecuencia angular  $\omega$ . Si se hace un ajuste lineal el coeficiente de la variable independiente proporciona el valor de L que es  $1.422 \cdot 10^{-7}$ , valor que prácticamente coincide con el calculado anteriormente.

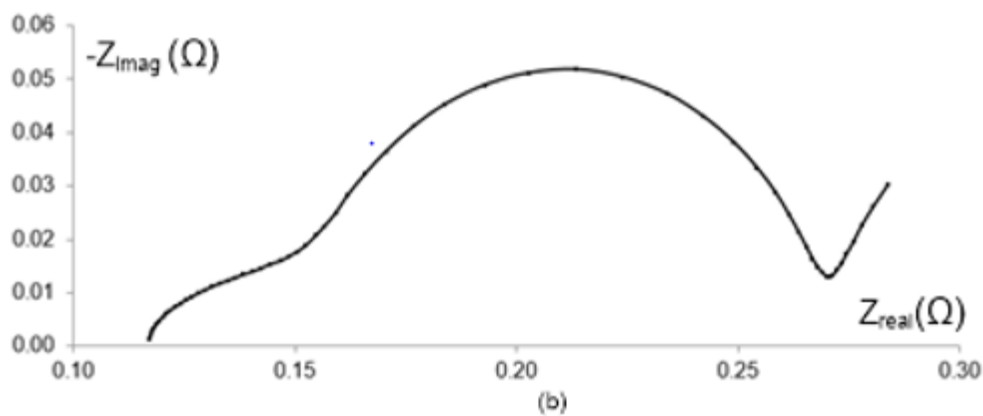
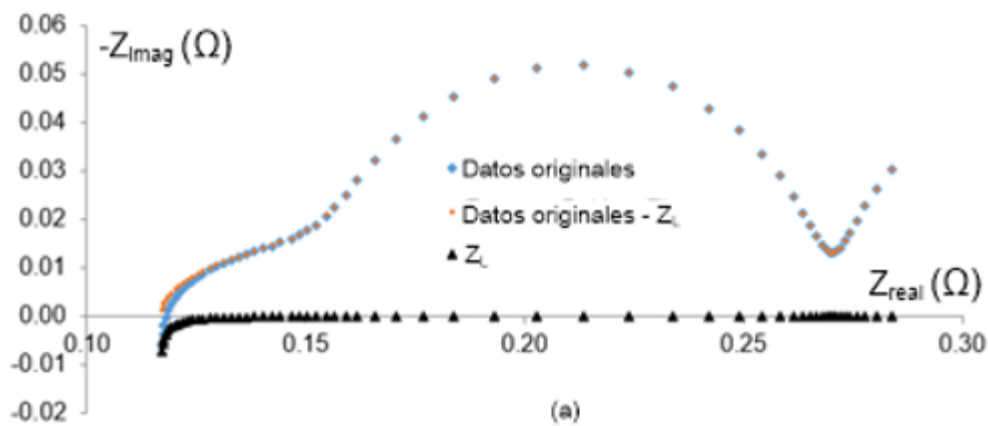
Para eliminar la impedancia debida al comportamiento inductivo de la batería a frecuencias altas hay dos opciones: a) trabajar con el diagrama de Nyquist original y eliminar primero el aumento de la componente real debida a la frecuencia y a continuación sustraer la impedancia  $\omega L$  debida al comportamiento inductivo; b) desprestigiar la parte del diagrama de Nyquist en la que el efecto de la frecuencia hace aumentar la componente real de la impedancia y sustraer la impedancia  $\omega L$ .



**Fig. 6. 22** Cálculo de L mediante un ajuste lineal.

Se ha optado por la opción b porque: a) no suele ser de interés modelar el comportamiento de la batería a frecuencias tan altas como para que se aprecie el efecto de la frecuencia sobre la componente real de la impedancia b) se ha llegado a tales frecuencias sólo porque era necesario para obtener cómodamente el valor de L.

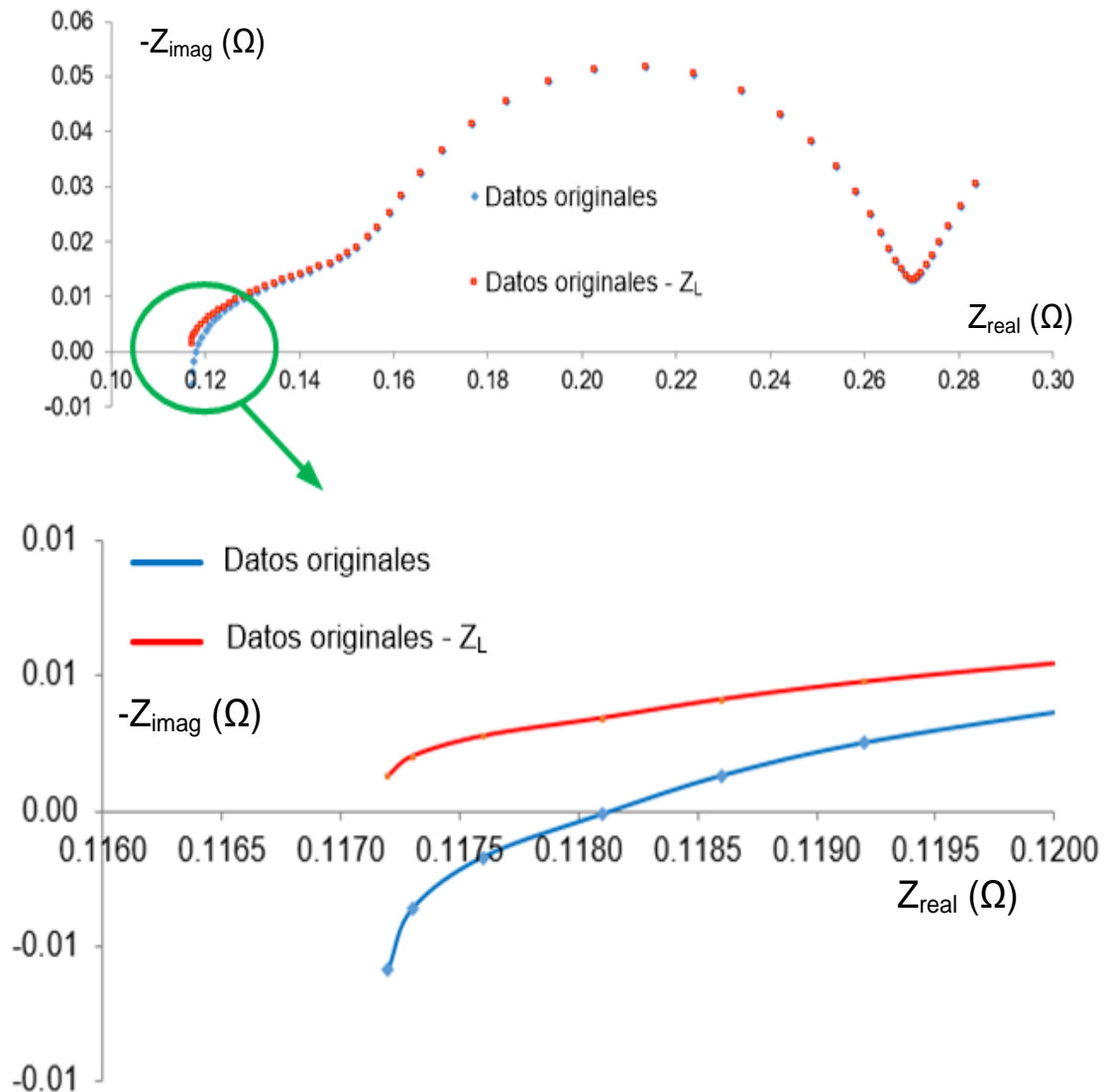
En la **Fig. 6. 23** se puede ver el diagrama de Nyquist original despreciando la parte de la sección 1 donde la resistencia aumentaba por efecto de la frecuencia, el diagrama de Nyquist generado por la inductancia L y el resultado de restar el segundo al primero. Se observa que, en este último, al descontarse el efecto inductivo la componente imaginaria, no toma valores negativos.



**Fig. 6. 23** a) Diagramas de Nyquist superpuestos de los datos originales, de  $Z_L$  y del resultado de sustraer  $Z_L$  a los datos originales. b) Diagrama de Nyquist una vez sustraída la impedancia  $Z_L$ .

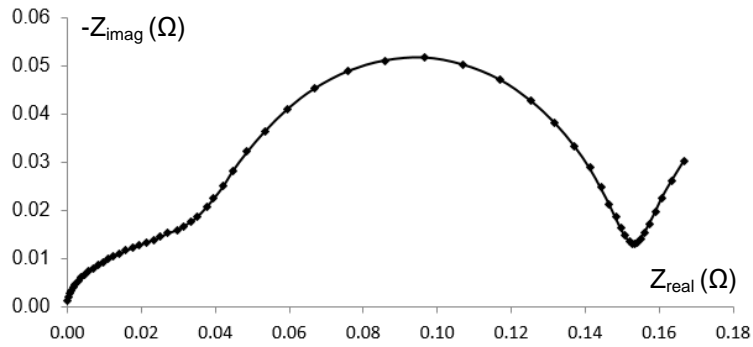
### 6.4.2 Sección 2: resistencia en serie.

Si este valor se toma a partir del diagrama original, diagrama de datos originales de la **Fig. 6. 24**, se obtiene que  $R_s = 0.1181 \Omega$ . Si se obtiene después de sustraer la impedancia debida al comportamiento inductivo, entonces  $R_s = 0.1171 \Omega$ .



**Fig. 6. 24** Detalle de la determinación de  $R_s$ . En la figura superior se muestran dos diagramas de Nyquist, uno con los datos originales y otro con los datos originales  $-Z_L$ . En la figura inferior se muestra un detalle de la zona que permite determinar con más precisión la  $R_s$ .

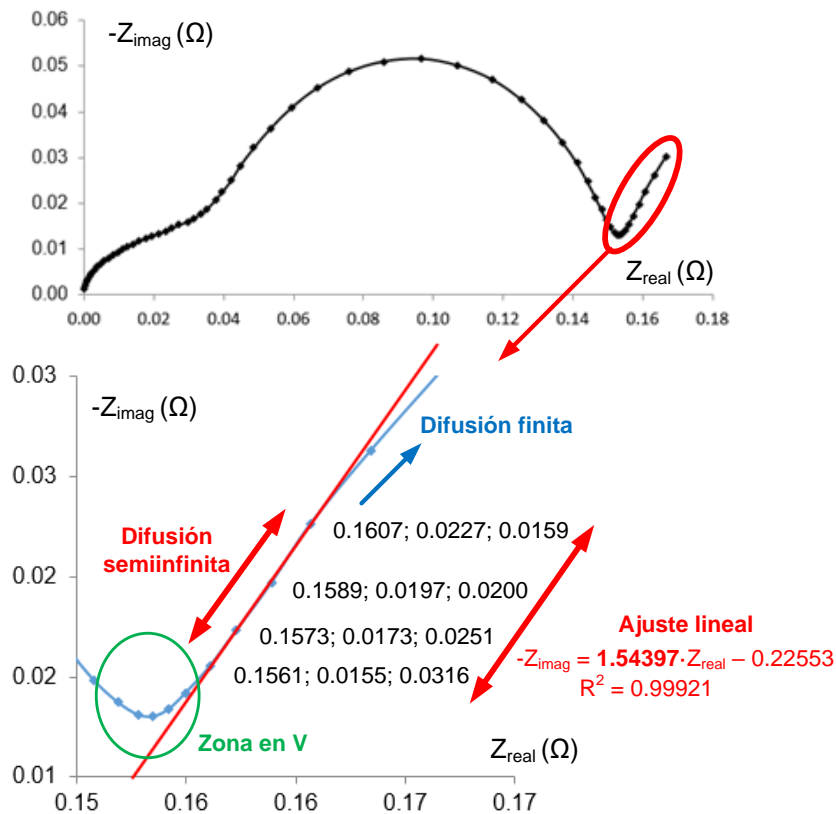
Una vez se ha determinado el valor de  $R_s$  se procede a sustraer su valor del diagrama de Nyquist de la **Fig. 6. 23b**. El resultado se puede ver en la **Fig. 6. 25**. Ahora el diagrama de Nyquist resultante se cortaría con el eje de abscisas para  $Z_{real} = 0$ .



**Fig. 6. 25** Diagrama de Nyquist después de eliminar la impedancia debida a la componente inductiva de las partes metálicas de la batería y la resistencia serie.

### 6.4.3 Sección 5: difusión.

Cuando se trabaja con datos reales se hace un ajuste lineal mediante mínimos cuadrados en la zona de difusión, **Fig. 6. 26**, pero sin tomar en consideración los puntos que se desvían de la recta inclinada correspondiente al CPE: a) puntos que se alejan de la línea recta al comenzar a curvarse ésta indicando la presencia de algún tipo de difusión finita, cuando la frecuencia se hace demasiado baja; b) puntos de la zona en V donde un arco de un CPE//R de la sección 4 vecina (transferencia de carga y capacitancia de doble capa) distorsiona la recta del CPE.

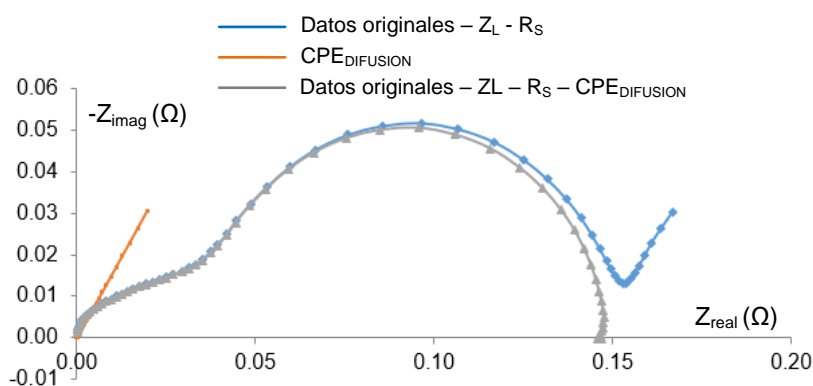


**Fig. 6. 26** Detalle de la sección 5 correspondiente a la difusión. Para cada uno de los puntos seleccionados para realizar el ajuste lineal se indica el valor de la componente real y la componente imaginaria de la impedancia, así como la frecuencia en Hz a la que se realizó la medida.

En la **Fig. 6. 26** se indican los datos numéricos de los puntos que se han utilizado para realizar el ajuste lineal, aquellos que corresponden a una recta no deformada por la influencia de la difusión finita ni por los CPE//R de las secciones 3 y 4 vecinas. A la derecha de estos puede verse el resultado del ajuste lineal, con un coeficiente de correlación de 0.99921. En la ecuación de la recta de ajuste se resalta en el valor de la pendiente a partir de la que se obtendrá el valor del exponente del CPE.

Aplicando a esta recta las ecuaciones (6.16) y (6.17) se obtienen los siguientes valores  $n$  y  $Q$  del CPE que modela la difusión:  $n_{dif} = 0.634$  y  $Q = 159$ . Señalar que el CPE sólo representa el comportamiento de difusión a frecuencias superiores a la frecuencia característica. Si se desea determinar el valor de los parámetros de difusión  $Z_D$  y  $f_D$  para caracterizar el proceso de difusión completo, ver **Fig. 6. 11**, lo que no es habitual en aplicaciones de ingeniería, en el ensayo debe alcanzarse una frecuencia inferior a la frecuencia característica de difusión  $f_D$ .

Una vez obtenidos los valores del CPE sólo hay que restar su valor al diagrama de Nyquist de la **Fig. 6. 25**. En la **Fig. 6. 27** se muestran todos los diagramas de Nyquist implicados en esta operación. El diagrama de Nyquist resultante, en gris en la **Fig. 6. 27** corresponde sólo a la impedancia de las secciones 3 y 4, esto es, a la SEI, la transferencia de carga y la capacitancia de doble capa.



**Fig. 6. 27** Diagramas de Nyquist superpuestos de (azul) los datos originales menos la impedancia  $Z_L$  y la resistencia serie, (naranja) del CPE de la difusión y (gris) el resultado de sustraer el segundo al primero.

#### 6.4.4 Secciones 3 y 4: SEI, transferencia de carga, capacidad de doble capa.

Estas son las zonas más difíciles de modelar y en las que se plantea el debate, entre expertos en electroquímica y ciencia de los materiales [223], de cuántos procesos electroquímicos hay involucrados, o en términos de circuito equivalente, cuántos CPE//R corresponden a los arcos del diagrama de Nyquist. Para determinar estos CPE//R se asume que un máximo en el diagrama de Nyquist de las secciones 3 y 4 corresponde a la frecuencia característica de un CPE//R. Para obtener el CPE//R se procede a trazar una circunferencia del mayor radio posible, cuyo centro se encuentre en la vertical del máximo del diagrama, y que se ajuste a éste lo mejor posible. Una vez obtenido el

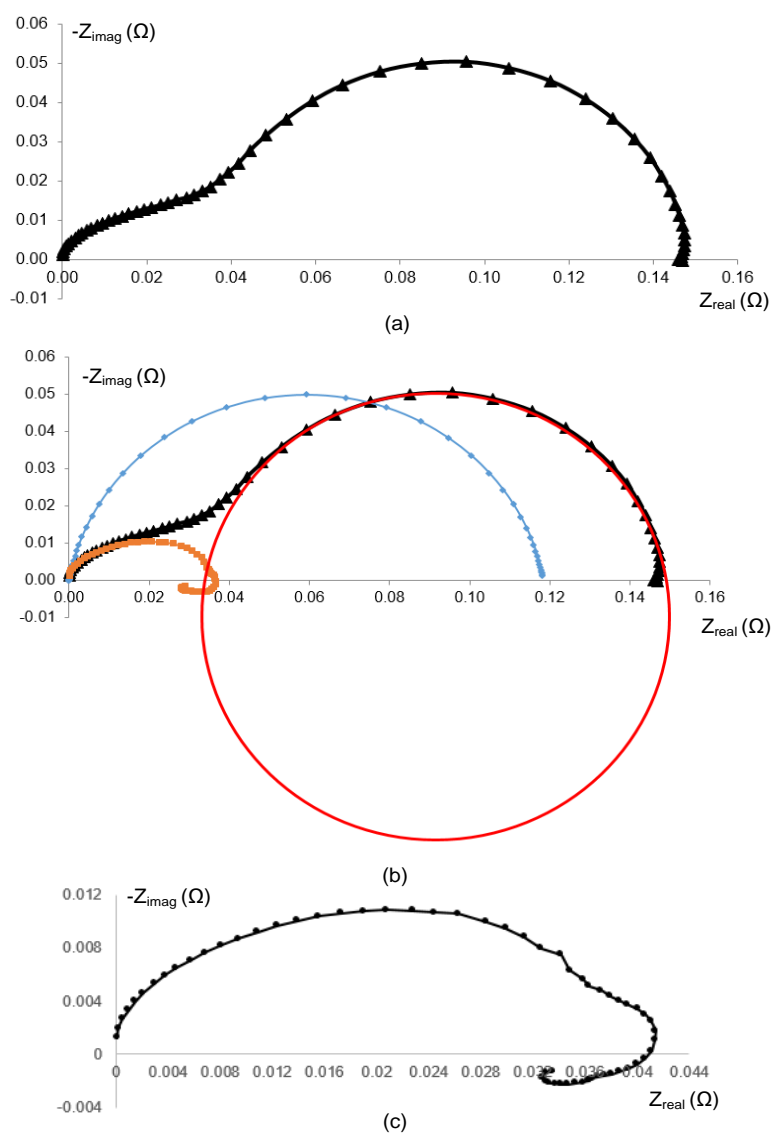
CPE//R se resta su impedancia al diagrama de Nyquist y se repite el proceso hasta extraer todos los CPE//R. Habitualmente se empieza trazando la circunferencia de mayor tamaño posible que suele corresponder al CPE//R de menor frecuencia característica. Recuérdese que la frecuencia crece de izquierda a derecha en el diagrama de Nyquist, por lo que cuanto más a la derecha está el arco al que se ajusta la circunferencia menor es su frecuencia característica. A continuación lo ideal sería, de entre los restantes CPE//R que quedan, extraer el CPE//R de menor frecuencia característica, no saltarse ningún CPE//R. Pero, por otro lado, cuanto mayor sea el arco del diagrama de Nyquist al que se ajusta la circunferencia más fácil resulta trazar ésta y no siempre el arco de menor frecuencia característica es el mayor.

En la **Fig. 6. 28a** se muestra el diagrama de Nyquist de partida para analizar esta sección, el mismo que estaba dibujado en gris en la **Fig. 6. 27**. En la **Fig. 6. 28b** se muestra en rojo la circunferencia trazada con el centro en la vertical del máximo del diagrama de Nyquist, éste en color negro. A partir de la frecuencia característica del CPE//R y de las coordenadas del centro de la circunferencia, empleando las ecuaciones (6.9 a 6.13), se determinan los valores de  $n$ ,  $R$  y  $Q$  que definen el primer CPE//R extraído, cuya frecuencia característica resulta ser 1.585 Hz. El diagrama de Nyquist de este CPE//R se muestra, en azul, en la **Fig. 6. 28b**. El siguiente paso es restar esta impedancia al diagrama de Nyquist negro de partida. Cuando se hace esta operación el resultado es el diagrama de Nyquist color naranja de la **Fig. 6. 28b**. Este último diagrama naranja se muestra ampliado en la **Fig. 6. 28c**.

Se repite el proceso con el diagrama resultante, ver **Fig. 6. 29**. El diagrama que resulta de restar la impedancia de este segundo CPE//R cuya frecuencia característica es 100.4 Hz se muestra en la **Fig. 6. 29b**. Así, el siguiente CPE//R extraído, ver **Fig. 6. 30**, tiene una frecuencia característica de 315.5 Hz, superior a la del CPE//R extraído en segundo lugar. En la **Fig. 6. 30b** se observa que todos los puntos del diagrama de Nyquist resultante tienen la componente  $-Z_{\text{imag}}$  negativa, con lo que, de acuerdo con el criterio adoptado en el apartado 6.3.4 y en la **Fig. 6. 19**, se da por finalizado el proceso de extracción del modelo, así como la obtención de sus valores iniciales.

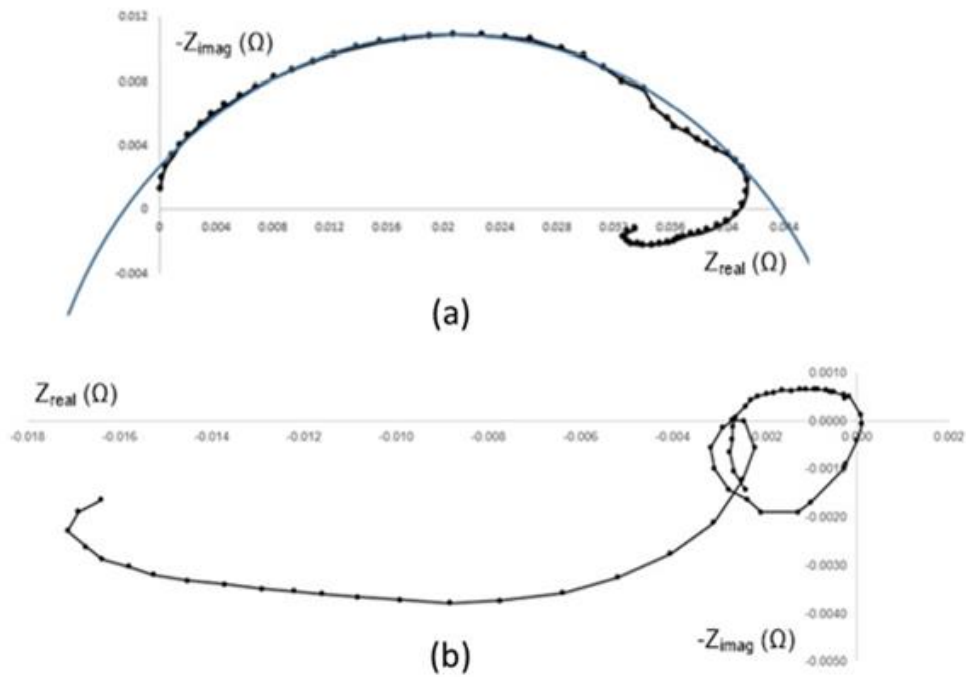
Los valores de  $-Z_{\text{imag}}$  negativos, con los que se cierra el proceso de modelado, implican componente imaginaria positiva, es decir, una impedancia de tipo inductivo. Existe un debate en torno al significado de estos valores. Esta impedancia inductiva aparece a valores medios y bajos de frecuencia y no puede asociarse físicamente a la impedancia de alta frecuencia de la sección 1. Algunos autores han asociado estos lazos inductivos de media y baja frecuencia a la presencia de adsorción de Li sobre el electrodo de grafito [185], [224], [225], [226], y [227]. En todos estos casos la impedancia que muestra estos lazos inductivos de baja y media frecuencia se ha medido usando celdas de tres electrodos, uno de ellos actuando de electrodo de referencia. En [163] se argumenta que el comportamiento inductivo de baja y media frecuencia es un artefacto originado por la posición del electrodo de referencia. En [228] también se interpreta como un error consecuencia de la violación de las condiciones estacionarias. En [170] se considera un error residual originado por la incertidumbre en el trazado de los arcos

de circunferencia durante el proceso de extracción de los CPE//R. En esta tesis nos adherimos a esta última interpretación. La razón se puede explicar mediante la **Fig. 6. 19**: cuando se calcula la impedancia de un circuito teórico que consta de tres CPE//R conocidos a priori y de frecuencias características parecidas, la **Fig. 6. 19a** muestra que las secciones 3 y 4 dejan ver aparentemente sólo dos arcos. Sin embargo, el proceso de resta de arcos se puede realizar hasta tres veces, momento en el que todos los valores de impedancia tienen  $-Z_{imag}$  negativa, esto es, son impedancias inductivas, **Fig. 6. 19d**. Al tratarse de un diagrama de Nyquist teórico que se construyó con tres CPE//R conocidos, la aparición de las impedancias inductivas tras las restas de tres arcos sólo puede indicar residuos, errores o artefactos del procedimiento. Nuestra hipótesis es que cuando se aplica el procedimiento de resta de arcos a datos de impedancia experimentales los residuos de  $-Z_{imag}$  negativos son también artefactos y carecen de significado físico.

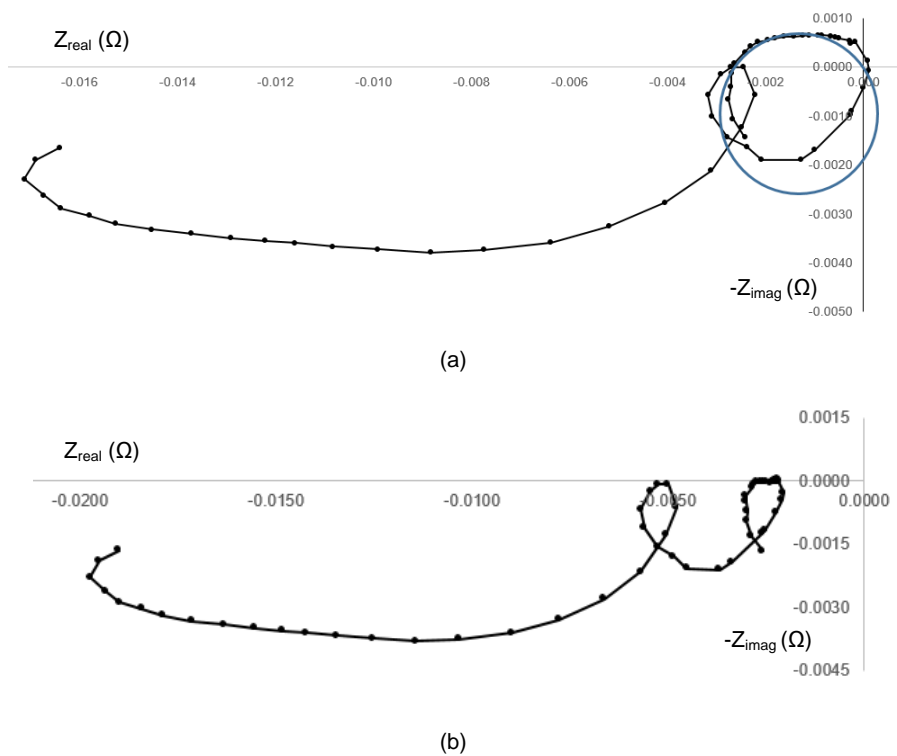


**Fig. 6. 28** Proceso de obtención del primer CPE//R y sustracción de su impedancia. a) Diagrama de Nyquist sobre el que trazar el círculo. b) Mayor

círculo posible trazado. c) Nyquist resultante tras la sustracción del círculo trazado.



**Fig. 6. 29** Proceso de obtención del segundo CPE//R. a) Trazado de la circunferencia. b) Diagrama de Nyquist resultante al restar la impedancia del CPE//R.



**Fig. 6. 30** Proceso de extracción del tercer CPE//R. a) Trazado de la circunferencia. b) Detalle de la circunferencia. c) Diagrama de Nyquist resultante al restar la impedancia del CPE//R.



Los valores correspondientes a los CPE//R extraídos son los de la **Tabla 6. 3**

**Tabla 6. 3** Valores de los circuitos CPE//R que componen las secciones 3 y 4 de la batería.

(CPE//R) <sub>i</sub>	1	2	3
R <sub>i</sub> (Ω)	0.1183 Ω	0.0456 Ω	0.003946 Ω
n <sub>i</sub>	0.8933	0.5590	0.5354
Q <sub>i</sub> (Ss <sup>n</sup> )	1.0842	0.59629	0.0434
f <sub>ci</sub> (Hz)	1.585 Hz	100.4 Hz	315.5 Hz

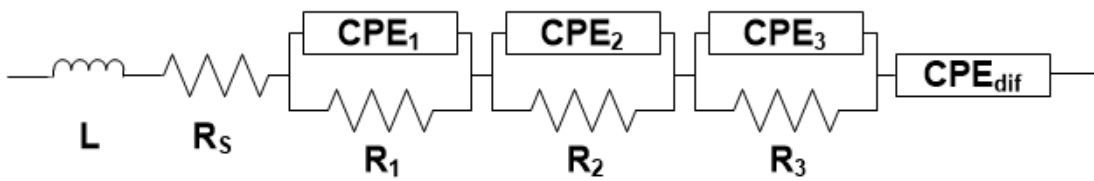
### 6.4.5 Ajuste por mínimos cuadrados.

Llegados a este punto se ha determinado el tipo y número de componentes que forman el circuito equivalente. En la **Fig. 6. 31** se muestra el tipo de circuito equivalente que ajusta a la batería.

También se han obtenido un conjunto de valores iniciales para este circuito. El último paso es la obtención de los valores finales para los componentes del circuito de forma que el diagrama de Nyquist del modelo se ajuste al diagrama de Nyquist real de la batería. Además, para cuantificar la bondad del ajuste se emplea el parámetro definido en la ecuación (4.5) que para comodidad del lector se vuelve a traer de nuevo aquí como ecuación (6.18).

$$S^2 = \sum_{i=1}^M W_i \left( [Z_{re,i} - Z_{re}(\omega_i)]^2 + [Z_{im,i} - Z_{im}(\omega_i)]^2 \right) \quad (6.18)$$

Donde  $W_i$  es un factor estadístico que se definía como  $W_i = \left( [Z_{re,i}]^2 + [Z_{im,i}]^2 \right)^{-1}$



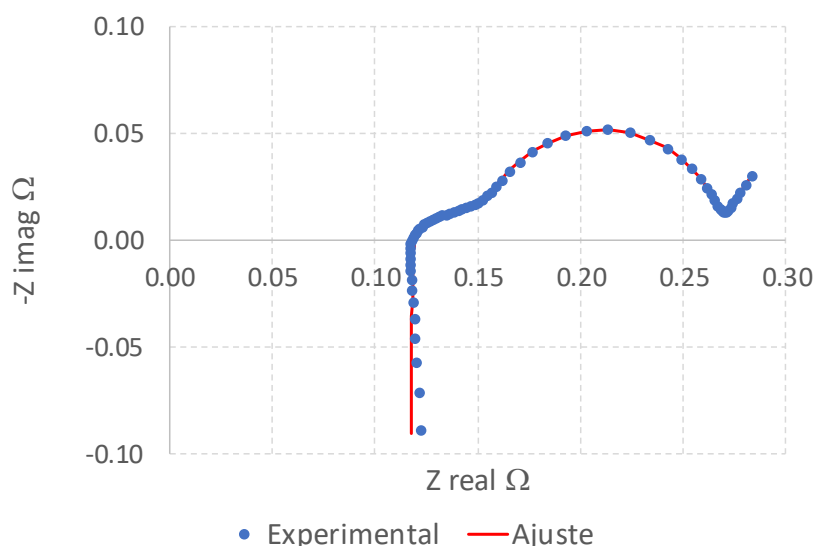
**Fig. 6. 31** Tipo y número de componentes del circuito equivalente para la batería LCO a T=23 °C y SOC = 50%.

La **Tabla 6. 4** muestra los valores iniciales y finales de cada componente del circuito equivalente, así como la bondad del ajuste. La **Fig. 6. 32** muestra los diagramas de Nyquist de la batería y del modelo.

**Tabla 6. 4** Valores de los componentes del circuito equivalente y bondad de ajuste para la celda LCO a 50% SOC y T=23°C.

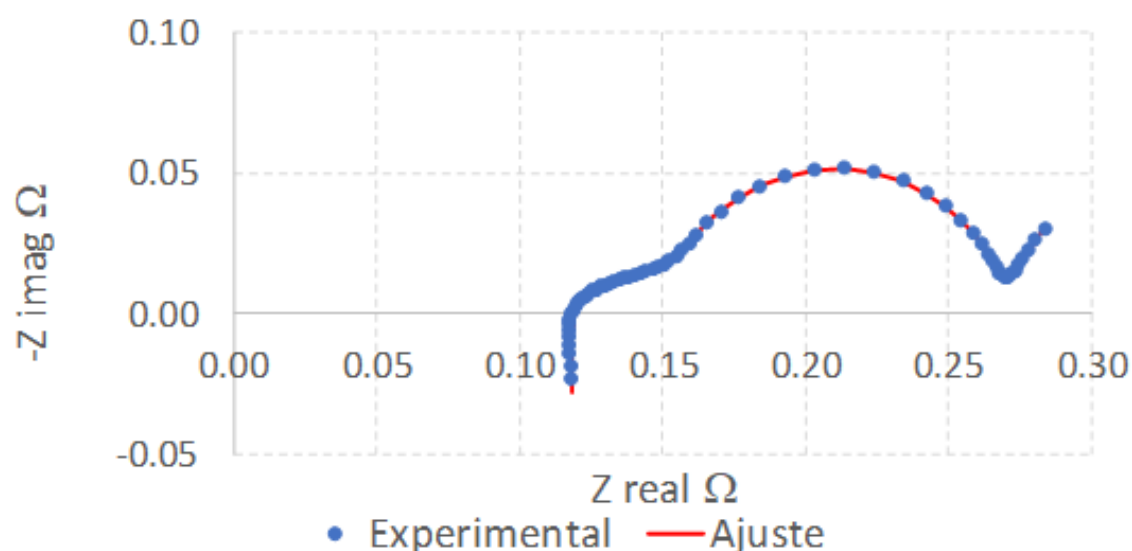
Elemento	Valor inicial	Valor final
L (H)	$1.4200 \cdot 10^{-7}$	$1.4500 \cdot 10^{-7}$
Rs ( $\Omega$ )	$1.1710 \cdot 10^{-1}$	$1.1760 \cdot 10^{-1}$
QCPE1 ( $Ss^n$ )	1.0843	1.0450
nCPE1	$8.9340 \cdot 10^{-1}$	$9.0580 \cdot 10^{-1}$
RCPE1 ( $\Omega$ )	$1.1832 \cdot 10^{-1}$	$1.1460 \cdot 10^{-1}$
QCPE2 ( $Ss^n$ )	$5.9630 \cdot 10^{-1}$	$2.7430 \cdot 10^{-1}$
nCPE2	$5.5907 \cdot 10^{-1}$	$6.8540 \cdot 10^{-1}$
RCPE2 ( $\Omega$ )	$4.5625 \cdot 10^{-2}$	$3.7550 \cdot 10^{-2}$
QCPE3 ( $Ss^n$ )	$4.3491 \cdot 10^{-2}$	$2.9970 \cdot 10^3$
nCPE3	$5.3544 \cdot 10^{-1}$	$8.5040 \cdot 10^{-1}$
RCPE3 ( $\Omega$ )	$3.9460 \cdot 10^{-3}$	$1.4620 \cdot 10^{-1}$
QCPEW ( $Ss^n$ )	$1.5900 \cdot 10^2$	$7.6440 \cdot 10^4$
nCPEW	$6.3411 \cdot 10^{-1}$	$3.4400 \cdot 10^{-1}$
<b>Bondad del ajuste</b>		$7.03510^{-5}$

Se observa en la Fig. 6. 32 que, salvo en la zona de frecuencias altas, la coincidencia es prácticamente total entre ambos diagramas. Este resultado es lógico, puesto que el aumento de la parte real de la impedancia con la frecuencia en la sección 1, la que corresponde a las frecuencias más altas del diagrama de Nyquist, no se ha modelado.



**Fig. 6. 32** Diagramas de Nyquist de la batería LCO y del modelo para T = 23 °C y SOC = 50% en todo el rango de frecuencias del diagrama de Nyquist original.

Se puede observar que la inmensa mayoría de los diagramas de Nyquist que se encuentran en la bibliografía relacionada con el empleo del EIS como herramienta de estudio de las baterías llegan sólo hasta el valor de frecuencia a partir del cual ésta influye en el valor de la parte real de la impedancia de la batería. Siguiendo este criterio, en la **Fig. 6. 33** se representan los diagramas de Nyquist de la batería y del modelo del circuito equivalente, criterio que se aplicará de aquí en adelante para todos los diagramas de Nyquist que se representen.



**Fig. 6. 33** Diagramas de Nyquist de la batería LCO y del modelo para  $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $\text{SOC} = 50\%$  hasta el valor de frecuencia a partir del cual ésta influye en el valor de la parte real de la impedancia de la batería.

#### 6.4.6 Otros resultados experimentales

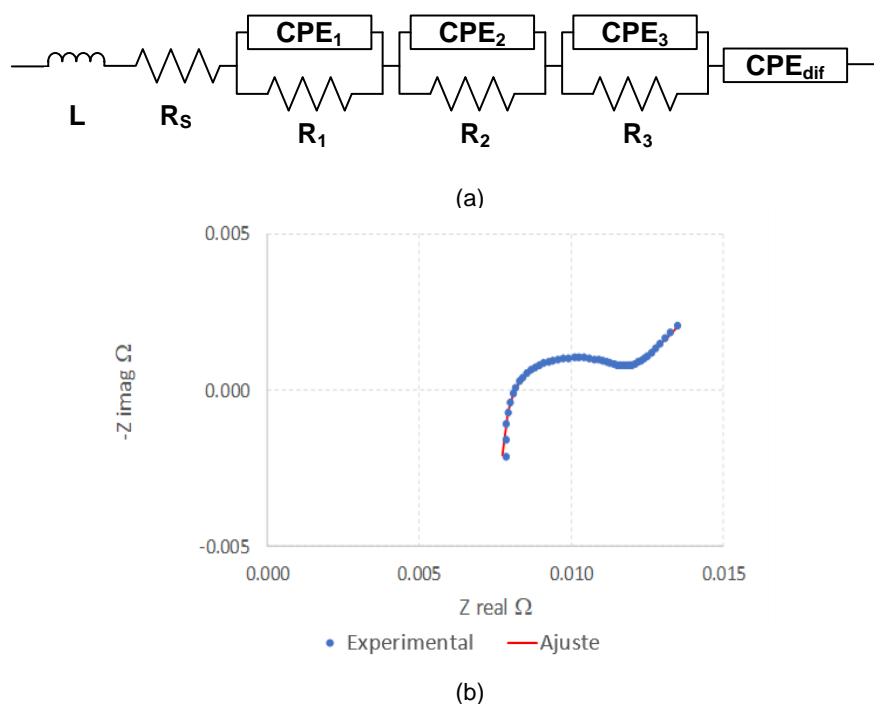
El proceso de modelado se ha repetido para la batería de tecnología LFP modelo ANR26650m1-B de la marca A123. Los diagramas de Nyquist de impedancia de las baterías de Li-ion de tecnología LFP se caracterizan por tener un arco en lugar de dos a frecuencias medias, como se ha visto en figuras de capítulos anteriores. Esto no tiene ninguna influencia en el proceso de modelado, la metodología es exactamente igual a la descrita.

Así, el tipo de circuito equivalente que se obtiene para esta batería a  $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $\text{SOC} = 50\%$  se muestra en la **Fig. 6. 34a** es el mismo que el de la **Fig. 6. 31**, a pesar de la diferencia de forma entre los diagramas de Nyquist de las dos baterías. En la **Fig. 6. 34b** se pueden observar los diagramas de Nyquist de la batería LFP y del circuito equivalente. La **Tabla 6. 5** muestra los valores iniciales y finales de los componentes del circuito equivalente, así como la bondad del ajuste.

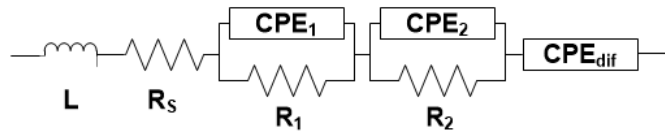
**Tabla 6. 5** Valores de los parámetros del circuito del análisis gráfico y valores del ajuste del modelo usando las estimaciones a partir del análisis gráfico y bondad del ajuste para la batería LFP al 50% del SOC.

Elemento	Valor inicial	Valor final
L (H)	$1.16100 \cdot 10^{-7}$	$1.23700 \cdot 10^{-7}$
$R_s$ ( $\Omega$ )	$7.80000 \cdot 10^{-3}$	$7.37000 \cdot 10^{-1}$
QCPE1 ( $Ss^n$ )	6.38138	$5.38500 \cdot 10^2$
nCPE1	$6.31635 \cdot 10^{-1}$	$5.71000 \cdot 10^{-1}$
RCPE1 ( $\Omega$ )	$3.57211 \cdot 10^{-3}$	3.08600
QCPE2 ( $Ss^n$ )	1.0271	7.11600
nCPE2 ( $\Omega$ )	$9.38295 \cdot 10^{-1}$	$5.64000 \cdot 10^{-1}$
RCPE2	$4.11393 \cdot 10^{-4}$	$4.00700 \cdot 10^{-3}$
QCPE3 ( $Ss^n$ )	$4.77917 \cdot 10^1$	$4.80300 \cdot 10^2$
nCPE3	$8.79923 \cdot 10^{-1}$	$4.01300 \cdot 10^{-1}$
RCPE3 ( $\Omega$ )	$2.99357 \cdot 10^{-5}$	$8.10000 \cdot 10^{-4}$
QCPEW ( $Ss^n$ )	$3.58000 \cdot 10^2$	$1.42700 \cdot 10^3$
nCPEW ( $\Omega$ )	$4.49049 \cdot 10^{-1}$	$4.67400 \cdot 10^{-1}$
<b>Bondad del ajuste</b>	$2.02110 \cdot 10^{-5}$	

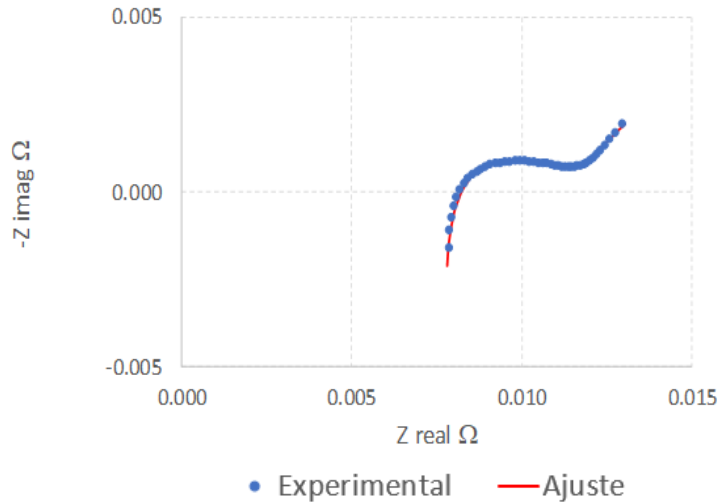
En la Fig. 6. 35 se muestran los resultados del proceso de modelado correspondientes a la batería A123 modelo ANR26650m1-B para  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  y SOC = 20 %.



**Fig. 6. 34** Batería A123 modelo ANR26650m1-B. a) circuito equivalente para  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  y SOC = 50%. b) Diagramas de Nyquist de la batería y el circuito equivalente para  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  y SOC = 50%.



(a)



(b)

**Fig. 6. 35** Batería A123 modelo ANR26650m1-B. a) circuito equivalente para  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{SOC} = 20\%$ . b) Diagramas de Nyquist de la batería y el circuito equivalente para  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{SOC} = 20\%$ .

Y en la **Tabla 6. 6** se muestra los valores iniciales y finales de los componentes del circuito equivalente, así como la bondad del ajuste.

**Tabla 6. 6** Valores de los parámetros del circuito del análisis gráfico y valores del ajuste del modelo usando las estimaciones a partir del análisis gráfico y bondad del ajuste para la batería LFP al 20% del SOC.

Elemento	Valor inicial	Valor final
L (H)	$1.16700 \cdot 10^{-7}$	$1.24800 \cdot 10^{-7}$
$R_s$ ( $\Omega$ )	$8.00000 \cdot 10^{-3}$	$7.30000 \cdot 10^{-3}$
QCPE1 ( $Ss^n$ )	5.94200	$2.44000 \cdot 10^2$
nCPE1	$6.25000 \cdot 10^{-1}$	$7.99000 \cdot 10^{-1}$
RCPE1 ( $\Omega$ )	$3.99000 \cdot 10^{-3}$	$1.02600 \cdot 10^{-2}$
QCPE2 ( $Ss^n$ )	2.17840	$1.17900 \cdot 10^1$
nCPE2	$9.42000 \cdot 10^{-1}$	$4.88200 \cdot 10^{-1}$
RCPE2 ( $\Omega$ )	$2.30000 \cdot 10^{-4}$	$7.30000 \cdot 10^{-3}$
QCPEW ( $Ss^n$ )	$3.48000 \cdot 10^2$	$7.55600 \cdot 10^4$
nCPEW	$4.57000 \cdot 10^{-1}$	$4.75700 \cdot 10^{-1}$
<b>Bondad del ajuste</b>		$4.49210 \cdot 10^{-5}$

## 6.5 Resumen.

Se ha desarrollado una metodología que permite la extracción sistemática de un modelo de circuito equivalente eléctrico con significado físico a partir de los datos obtenidos, de forma que el resultado final no dependa de la experiencia del investigador en este campo ni sea necesario que sea un especialista en electroquímica o ciencia de los materiales.

Partiendo del diagrama de Nyquist de la impedancia de la batería se obtiene el circuito equivalente de la batería y sus valores iniciales. Este proceso se realiza sección por sección del diagrama de Nyquist, de forma que a medida que se modela una sección se resta al diagrama de Nyquist la impedancia de su circuito equivalente antes de pasar a modelar la siguiente sección, quedando siempre para el final las secciones 3 y 4.

En el modelado de la sección 1 se ha comprobado la influencia de la frecuencia en el valor de la impedancia y tanto en esta sección como en la sección 5 se han empleado ajustes estadísticos para una mayor fiabilidad en la obtención de los valores iniciales de sus circuitos equivalentes.

Para el modelado de las secciones 3 y 4 se ha empleado un nuevo criterio para la identificación de los circuitos CPE//R, derivado directamente de la definición de frecuencia característica de un CPE//R. Este criterio permite mejorar la resolución en frecuencia de otros métodos similares, permitiendo discriminar CPE//R cuyas frecuencias características estén separadas por la tercera parte de una década, frente a los métodos existentes en los que en el mejor de los casos esa resolución no bajaba de media década.

Ante la inexistencia de un patrón de batería, se ha comprobado la validez del método utilizando datos simulados. Posteriormente se ha aplicado el método a baterías reales, obteniendo buenos resultados en lo que se refiere a la bondad del ajuste.

Para trabajos futuros quedará la asignación de los elementos CPE//R de las secciones 3 y 4 a los distintos componentes de la celda, SEI, ánodo y cátodo, lo que permitirá el seguimiento preciso del envejecimiento en aquellos casos en los que se vean más fuertemente afectadas las zonas de transferencia de carga. Para realizar esas asignaciones será conveniente realizar el ajuste del modelo de circuito equivalente a los diagramas de Nyquist de baja temperatura ya que en tales condiciones suelen aparecer más arcos [163].

## **7. Conclusiones, aportaciones y futuros trabajos**

### **Conclusiones**

Esta tesis se ha centrado en la aplicación de la técnica EIS al estudio y caracterización del envejecimiento de las baterías.

Este trabajo ha conllevado la utilización por primera vez, dentro de la línea de investigación de almacenamiento energético del grupo de investigación SIME de la Universidad de Oviedo, de la técnica EIS aplicada al estudio de baterías de Li-ion. Ha sido necesario, por tanto, la puesta en marcha de esta técnica y su implantación como herramienta de trabajo del grupo de investigación.

En todo momento se ha aplicado un enfoque multidisciplinar en el desarrollo de las tareas llevadas a cabo, desde el diseño de metodologías y protocolos hasta el análisis de datos y la validación de las metodologías desarrolladas, conjugando disciplinas de ámbito científico, como la electroquímica aplicada a baterías, y tecnológico, como es la instrumentación electrónica.

Se han desarrollado herramientas que facilitan la correcta aplicación del EIS al estudio de las baterías y el análisis de los resultados obtenidos. Una característica que se ha perseguido al desarrollar estas herramientas es que pudieran ser utilizadas por investigadores sin necesidad de un elevado grado de especialización ni conocimientos profundos de electroquímica, los procesos internos de la batería o instrumentación.

Lo primero que se observó cuando se empezó a trabajar con la técnica EIS fue la falta de un método para obtener una buena medida de la impedancia de la batería. En toda la bibliografía empleada no se encontró descripción de sistema alguno que permitiera la obtención de una medida válida sin necesidad de recurrir a un proceso de prueba y error. Todo lo que se logró encontrar fueron algunas recomendaciones aisladas de tipo general para llevar a cabo los ensayos EIS.

Así, el primer paso para avanzar fue el desarrollo de una herramienta o metodología que asegurase la obtención de medidas válidas mediante un conjunto de pruebas sistemáticas que, empleando criterios claros, permitiese determinar la bondad de las condiciones necesarias para la obtención de una medida válida.

Solventada la cuestión de cómo obtener una medida válida, se pasó a la aplicación de la técnica EIS para analizar el envejecimiento de dos grupos de baterías LFP. Cada grupo de baterías compuesto por varias unidades de una versión distinta de un mismo modelo de la marca A123, siendo la característica diferenciadora entre ambas versiones la capacidad de la batería, 2.3 Ah para el primer grupo y 2.5 Ah para el segundo. Según el fabricante, también debería haber habido diferencias de valor en la impedancia medida a 1 kHz, pero las medidas realizadas mediante la técnica EIS no han corroborado tal diferencia en el valor de la impedancia.

El primer grupo de baterías había sido ciclado en trabajos previos realizados en el grupo de investigación, analizado empleando la capacidad de la batería como parámetro indicador de su grado de envejecimiento y finalmente almacenadas. Como complemento a los análisis ya realizados, este grupo de baterías se sometió a un estudio empleando la técnica EIS, pero al no disponer de ensayos EIS realizados a lo largo del proceso de envejecimiento, ni de ensayos EIS de celdas nuevas de idéntico modelo, los resultados del análisis deben considerarse limitados. A pesar de ello, los resultados parecen indicar que existen condiciones de SOC y temperatura de operación de las celdas envejecidas en las que su impedancia es cercana a la de celdas nuevas de un modelo similar. Esta sugerencia será validada en trabajos futuros.

El segundo grupo de baterías se cicló y envejeció como parte de esta tesis, con el objeto de estudiar el efecto del frenado regenerativo sobre el envejecimiento de las baterías en función de los márgenes de SOC de la batería en los que se permite la presencia de frenado regenerativo. Para cuantificar el grado de envejecimiento se usaron como indicadores, simultáneamente, la capacidad y la impedancia de la batería, esta última medida con la técnica EIS. Desafortunadamente, una serie de averías en los equipos de ciclado y las cámaras térmicas asociadas impidieron la finalización del proceso de ciclado y envejecimiento, permitiendo sólo la obtención de resultados preliminares que, eso sí, parecen confirmar las previsiones iniciales acerca de que el frenado regenerativo puede ser nocivo a altos SOC's a la vez que se proporcionaron explicaciones sobre los fenómenos que habrían tenido lugar en la batería y que serían coherentes con el comportamiento observado.

Por último, se ha desarrollado una herramienta de modelado gráfico que permite obtener un modelo de batería del tipo circuito equivalente. Este modelo no sólo reproduce matemáticamente el comportamiento de la batería durante los ensayos EIS, sino que también permite relacionar los procesos físicos que tienen lugar en la batería con los diferentes elementos del circuito equivalente. Aunque los envejecimientos observados en la impedancia de las baterías estudiadas en el capítulo 5 están dominados por el aumento de la resistencia óhmica, la obtención de un modelo para la impedancia permitirá determinar con mayor precisión la contribución de los diferentes electrodos al envejecimiento de la misma.

## **Resumen de las aportaciones de este trabajo**

Revisión actualizada del estado del arte de las baterías de Li-ion. Se presentan los principios y fundamentos de esta tecnología de baterías.

Revisión actualizada de los fundamentos de la técnica EIS aplicada al estudio de las baterías.

Diseño y validación de una metodología para la obtención de medidas fiables en ensayos EIS realizados con baterías de Li-ion. La metodología establece criterios cualitativos y cuantitativos para la determinación de los parámetros que regulan la



ejecución de los ensayos. Se ha validado la metodología empleando diferentes tipos de baterías, tanto nuevas como usadas.

Estudio de la influencia del frenado regenerativo sobre el envejecimiento en las baterías de un vehículo eléctrico en función de rangos de SOC de la batería. Se han diseñado diferentes protocolos de ciclado para simular el efecto de los picos de corriente debidos al frenado regenerativo cuando este tiene lugar a diferentes SOC's de la batería. Los parámetros para monitorizar el envejecimiento de la batería han sido la capacidad y la impedancia de la batería, ésta última mediante el empleo de la técnica EIS.

Averías en los equipos de ensayo no han permitido envejecer suficientemente las baterías para obtener conclusiones definitivas acerca del efecto del frenado regenerativo sobre el envejecimiento de las baterías. No obstante, los resultados preliminares obtenidos apuntan a que el frenado regenerativo sólo produce un envejecimiento prematuro en la impedancia, pero no en la capacidad, cuando tiene lugar a altos SOC's.

Propuesta de mecanismos electroquímicos de LAM oculta y de estrés compresor que son compatibles con las observaciones de degradación en las celdas sometidas a los diferentes protocolos de frenado regenerativo. Los mecanismos deben ser validados en trabajos futuros.

Desarrollo de un método de modelado gráfico a partir del diagrama de Nyquist de una batería de Li-ion obtenido mediante un ensayo EIS. Mediante el empleo de datos simulados se ha demostrado la validez del método y se ha cuantificado la mejora conseguida frente a otros métodos de modelado del mismo tipo ya existentes. El modelo obtenido posee significado físico, por lo que permite relacionar los cambios de impedancia de la batería con sus procesos internos.

Validación del método de modelado gráfico empleando distintos tipos de batería de Li-ion. Se ha aplicado la técnica de modelado a dos baterías de tecnologías, la LCO y la LFP, con características distintas.

Para finalizar esta sección de aportaciones, mencionar que hasta el momento, fruto de los resultados obtenidos en este trabajo, se han generado las siguientes publicaciones: "Determination of suitable parameters for Battery Analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy" en la revista Measurement (que tiene 34 citas, 5 de ellas no han sido indexadas por Google Scholar, pero sí las ha recogido Researchgate) y la publicación "Effect of aging on C/LFP battery impedance: Operating conditions to which the impedance has minimal variations" publicado en 2017 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2017 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe (EEEIC / I&CPS Europe) (que tiene 2 citas, recogidas en Google Scholar).

## **Futuros trabajos**

Publicación del método de modelado gráfico desarrollado.

Validación de los pronósticos de segunda de vida de potencia de celdas envejecidas mediante ensayos de pulsos.

Finalización del estudio de frenado regenerativo con los protocolos diseñados cuando la disponibilidad de los equipos lo permita.

Determinación precisa del límite de SOC por encima del cual el frenado regenerativo acelera el envejecimiento de la batería de forma que no compense su uso.

Estudio combinado del envejecimiento de las baterías empleando ICA y EIS. La técnica EIS permite monitorizar los cambios de impedancia que se producen en la batería, cambios que a su vez es posible relacionar con modificaciones en la estructura de la batería. Por su parte, la técnica ICA permite establecer qué mecanismos de degradación (pérdida de litio, pérdida de material activo en los electrodos, electrodepósito) son los causantes de la pérdida de capacidad de la batería. Combinar ambas técnicas proporcionará una visión integral del proceso de envejecimiento de la batería y es de esperar que permita establecer la relación entre la pérdida de capacidad y el aumento de la impedancia.

En particular, la técnica ICA se empleará para la validación del mecanismo de LAM latente que puede estar actuando durante los picos de recarga regenerativa en la zona de muy alto SOC.

Validación del mecanismo de estrés compresor mediante cálculos con el programa de primeros principios COMSOL Multiphysics®.

Incorporación del conocimiento adquirido en esta tesis al desarrollo de modelos semifísicos. El grupo SIME ha venido desarrollando, en colaboración con el grupo de investigación “Metrología y Modelos” de la Universidad de Oviedo, modelos de batería adaptativos semifísicos, modelos intermedios entre un modelo de caja negra y un modelo de primeros principios. Este tipo de modelo, partiendo de una base teórica similar a los modelos de primeros principios ajusta los parámetros del modelo a partir de datos experimentales de forma parecida a los modelos de caja negra.

## Anexo: equipos y materiales empleados.

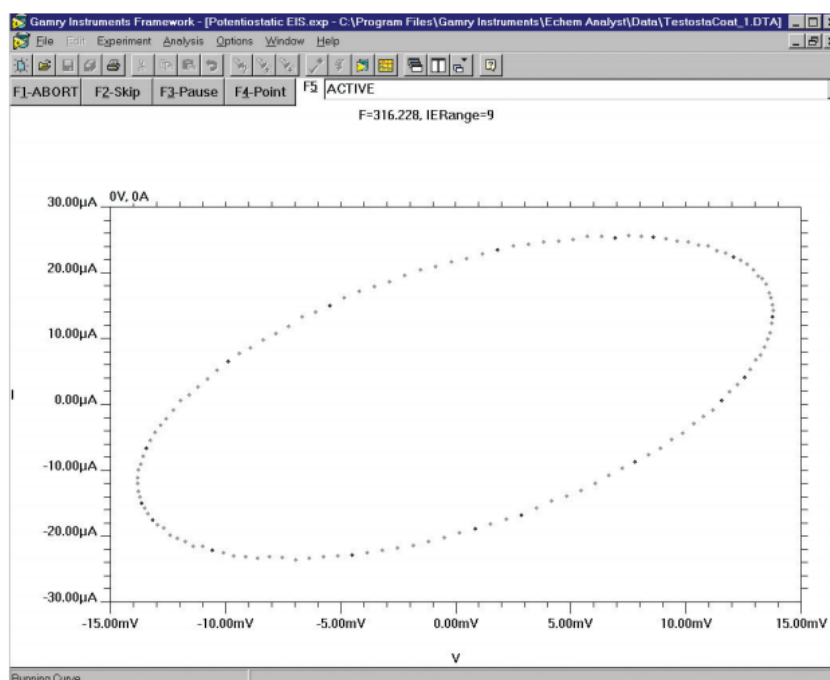
### Gamry Reference 3000.

El Gamry Reference 3000 es el potencióstato/galvanostato empleado para realizar los ensayos EIS. Una foto de dicho instrumento se muestra en la **Fig. Anexo 1**.



**Fig. Anexo 1** partes frontal y trasera del Gamry Reference 3000.

El Reference 3000 es un potencióstato de alta corriente y alto rendimiento que lleva asociado un software de control que incluye un módulo especial para baterías, pilas de combustible o supercondensadores. Una captura de su interfaz de funcionamiento se muestra en la **Fig. Anexo 2**.



**Fig. Anexo 2** Curva de Lissajous de adquisición de datos durante el ensayo EIS.

El Gamry Reference 3000 no sólo permite realizar los ensayos EIS, sino también cargar y descargar la batería para llevarla al estado de carga deseado.

Las principales características del Gamry Reference 3000, que permite una corriente máxima de 3 A, barridos de frecuencia desde 10  $\mu$ Hz hasta 1 MHz y un máximo de datos por ensayo de 32000 puntos, se resumen en las **Tabla. Anexo 1** y **Tabla. Anexo 2**.

En la **Tabla. Anexo 1** se muestran las características en las medidas de potencial del Gamry Reference 3000.

**Tabla. Anexo 1** Características en medidas de potencial del Gamry Reference 3000.

<b>Potencial</b>	
Precisión aplicada	$\pm 1$ mV $\pm 0.2\%$ de ajuste
Resolución aplicada	12.5 $\mu$ V, 50 $\mu$ V, 200 $\mu$ V/bit
Precisión de medida	$\pm 1$ mV $\pm 0.2\%$ de lectura
Resolución de medida	Alta resolución del electrómetro
	400.5 $\mu$ V, 10 $\mu$ V, 100 $\mu$ V/bit
	Alto voltaje del electrómetro
	1.6 $\mu$ V, 400 $\mu$ V, 40 $\mu$ V, 4 $\mu$ V/bit

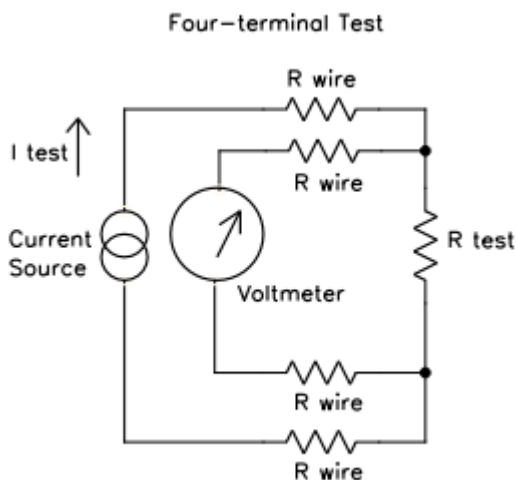
En la **Tabla. Anexo 2** se muestran las características en las medidas de corriente del Gamry Reference 3000.

**Tabla. Anexo 2** Características en medidas de corriente del Gamry Reference 3000.

<b>Corriente</b>	
Precisión aplicada/medida	$\pm 5$ pA $\pm 0.05\%$ de alcance
	$\pm 0.2\%$ del valor
Resolución aplicada medida	O bien $\pm 0.5\%$ del valor (300 pA)
	0.0033% escala-completa/bit
Banda ancha	$>10$ MHz (3 A – 3 mA)
	$>0.15$ MHz (30 $\mu$ A)

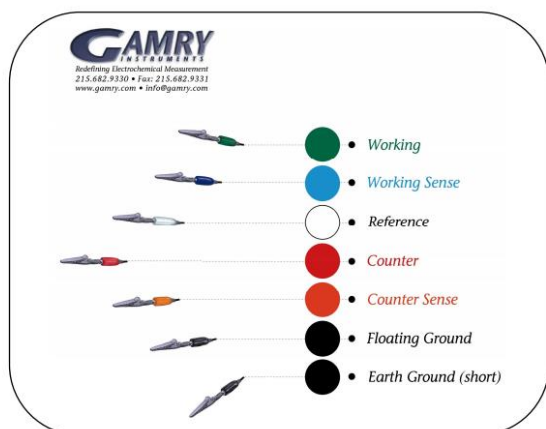
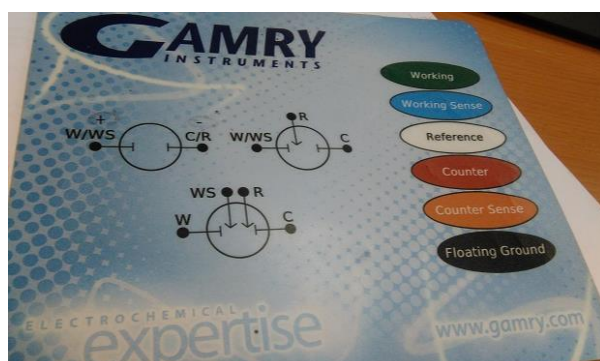
El Gamry Reference 300 realiza las medidas de impedancia a 4 hilos para eliminar de la medida realizada la resistencia de los cables, esto es, se conectan cuatro cables para medir la impedancia. Los cables rojo y verde son los que llevan la corriente y los cables

blanco y azul miden la tensión. Además, hay un cable para la toma de tierra. En la **Fig. Anexo 3** se muestra un esquema del circuito de medida del Gamry Reference 3000.



**Fig. Anexo 3** Medida a 4 hilos realizada por el Gamry Reference 3000.

La forma de conexión consiste en conectar cuatro cables para medir la impedancia. Los cables rojo y verde son los que llevan la corriente y los cables blanco y azul miden la tensión. En la **Fig. Anexo 4** se puede ver un esquema de cómo se deben hacer las conexiones.



Mouse Pad with Color Coding for Leads



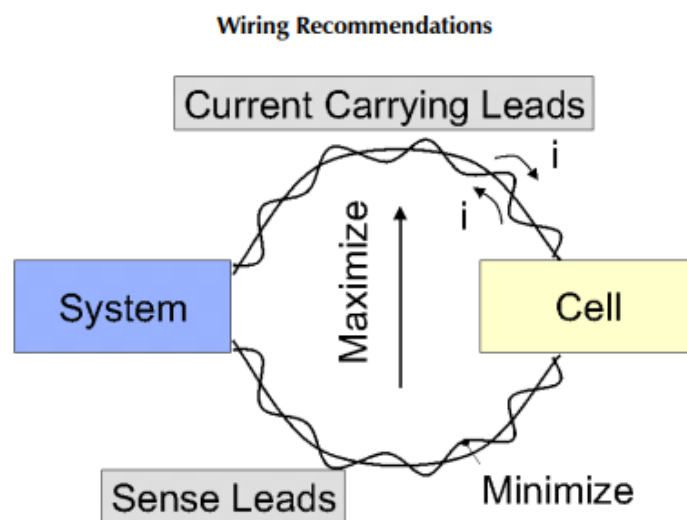
**Fig. Anexo 4** Forma de conexión de Gamry Reference 3000.

Los cables de corriente actúan como el primario de un transformador y los cables que miden la tensión como el secundario del transformador. La corriente alterna que circula por el primario crea un campo electromagnético que se acopla al secundario, generando una tensión de alterna.

El término inductancia mutua describe el efecto del campo electromagnético generado por la corriente en los cables que miden la tensión.

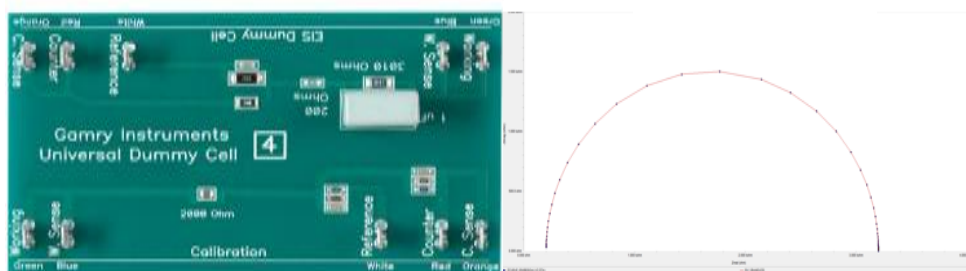
Para minimizar este efecto no deseado la disposición de los cables debe ser la siguiente: entrelazar los cables de corriente (Current Carrying Leads), entrelazar los cables de tensión (Sense Leads) y separar los cables de tensión y corriente.

En la **Fig. Anexo 5** se muestra el modo de conexión para minimizar los efectos de la inductancia mutua.



**Fig. Anexo 5** Figura del manual Gamry Reference 3000 con las recomendaciones para minimizar los efectos de la inductancia mutua.

Una vez dispuestos los cables adecuadamente y antes de proceder a la realización de ensayos con las baterías es necesario ejecutar un proceso de calibración empleando una tarjeta de circuito impreso que viene con el equipo denominada “*dummy cell*”, que es un circuito que contiene una resistencia y un condensador en paralelo. En la **Fig. Anexo 6** se muestra una foto de la “*dummy cell*” y una captura del ensayo de EIS generado para esa “*dummy cell*”.



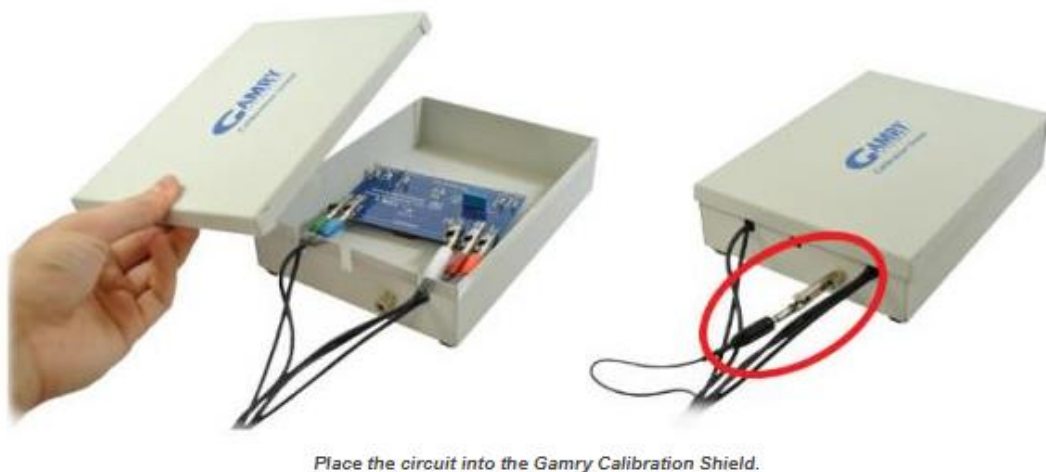
**Fig. Anexo 6** Foto de la “*dummy cell*” del Gamry Reference 3000 y espectro de EIS de dicha “*dummy cell*”.

En la **Tabla. Anexo 3** se muestran las características de la “*dummy cell*”.

**Tabla. Anexo 3** Parámetros de la “*dummy cell*”.

Elemento	Valor	Error	Unidades
<b>R<sub>tc</sub></b>	3.00 10 <sup>3</sup>	13.11	Ohms
<b>R<sub>s</sub></b>	199.8	1.738	Ohms
<b>CDL</b>	1.02 10 <sup>-6</sup>	7.90 10 <sup>-9</sup>	F
<b>Goodness of fit</b>	1.86 10 <sup>-8</sup>		

Para evitar interferencias de sistemas externos la batería a medir está dentro de una caja metálica que actúa como jaula de Faraday. En el caso de la **Fig. Anexo 7**, en lugar de la batería se puede ver la “*dummy cell*”.



**Fig. Anexo 7** “*Dummy cell*” para calibración del Gamry Reference 3000 conectada e introducida en la jaula de Faraday.

Una vez calibrado el aparato se procede a la realización del ensayo EIS que mide la impedancia de la batería en las condiciones indicadas. Estos son los principales parámetros, detallados en el capítulo 4, que se deben suministrar al software: tipo de ensayo, en este caso EIS, nombre del archivo, notas que se quieran añadir, frecuencia inicial de barrido, frecuencia final de barrido, puntos por década, corriente AC y corriente DC.

El resto, son una serie de parámetros a los que se les asignará un valor por defecto de la siguiente manera:

Área de la celda: este dato es útil cuando se hace corrosión, si no es el caso se usa el valor 1 por defecto.

Acondicionamiento: este sólo se realiza si se activa. Sirve cuando se quiere aplicar a la celda un potencial concreto durante un tiempo para llevarla a un estado concreto. Si previamente se ha llevado la celda al estado deseado mediante ensayos de carga o descarga y tiempo de espera adecuados, no es necesario activar esta opción.

Retardo inicial: este sólo se realiza si se activa. Sirve, en el caso de que se haya activado el paso anterior y se haya aplicado un potencial durante un determinado tiempo, para dejar la celda en reposo durante el tiempo adecuado para constatar que esté estabilizada. De nuevo, igual que en el punto anterior, si previamente se había llevado la celda al SOC deseado y esperado el tiempo suficiente para su estabilización, no es necesario activarlo.

Z estimada: se debe indicar el valor de Z que tiene la celda cuando es fresca según las especificaciones del fabricante.

Y por último debe seleccionarse el modo de operación como rápido, normal o de bajo ruido. Se activa por defecto el modo normal.

En la **Fig. Anexo 8** se muestra una captura de la pantalla que debe ser cumplimentada con los parámetros anteriores para llevar a cabo un ensayo EIS con Gamry Reference 3000.

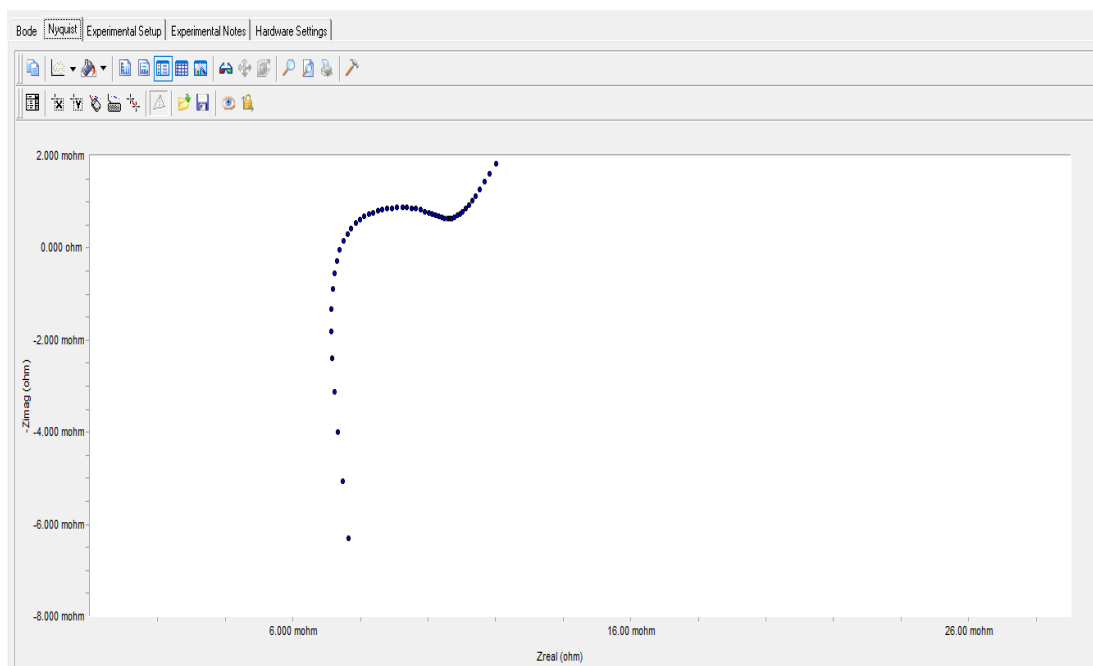
The screenshot shows the 'Galvanostatic EIS' configuration window. At the top, there are buttons for 'Default', 'Save', 'Restore', 'OK', and 'Cancel'. The main area contains the following parameters and settings:

- Pstat:**  GLOBAL
- Test Identifier:** Galvanostatic EIS
- Output File:** DESCARGANDO 60%.DTA
- Notes...** (empty text box)
- Initial Freq. (Hz):** 1
- Final Freq. (Hz):** 1
- Points/decade:** 10
- AC Current (A rms):** 0
- DC Current (A):** -0,34
- Area (cm<sup>2</sup>):** 1
- Conditioning:**  Off, Time (s) 15, E (V) 0
- Init. Delay:**  On, Time (s) 3600, Stab. (mV/s) 0
- Estimated Z (ohms):** 2
- Optimize For:**  Fast,  Normal,  Low Noise

**Fig. Anexo 8** Parámetros necesarios para llevar a cabo un ensayo EIS en el potencióstato Gamry Reference 3000.

Los datos obtenidos se pueden representar de varias formas, pero para el propósito de este trabajo la más útil es el diagrama de Nyquist de la impedancia de la batería. En la **Fig. Anexo 9** se muestra el aspecto de un diagrama de Nyquist realizado con el Gamry Reference 3000.





**Fig. Anexo 9** Diagrama de Nyquist llevado a cabo con el instrumento Gamry Reference 3000.

Para determinar la validez de los datos experimentales obtenidos (ausencia de ruido significativo y errores sistemáticos) el software utiliza las relaciones de Kramers-Kronig.

Además de la obtención del diagrama de Nyquist el software asociado al Gamry Reference 3000 permite la obtención de un circuito eléctrico equivalente de la batería a partir de las medidas de impedancia realizadas.

Este proceso exige indicar qué componentes forman el circuito eléctrico equivalente y dar un conjunto de valores iniciales. A partir de aquí, el programa ajusta el circuito mediante un algoritmo del tipo Simplex Method y calcula la bondad del ajuste [229].

En realidad, el instrumento permite dos tipos de métodos de ajuste, el Simplex Method y el Lineweaver Burk. El método de Lineweaver Burk es el que se emplea en el ajuste de reacciones enzimáticas, de ahí que en este trabajo se use el Simplex Method, que consiste en que se busca el máximo de una función lineal sobre un conjunto de variables que satisfaga un conjunto de inecuaciones lineales.

El método Simplex fue descrito por primera vez por Nelder y Mead [230]. Ellos describieron el método Simplex como un método que se adapta a los puntos experimentales y converge hacia un mínimo. Una de las ventajas del método Simplex sobre otras técnicas de minimización es que no requiere derivadas, sólo evalúa funciones.

La bondad del ajuste es el “Chi” al cuadrado. El “Chi” al cuadrado es la suma calculada de los residuos ponderados. Se define como lo siguiente: “ChiSq” (sq

abreviatura del inglés *squared*) es igual a la suma ponderada de los cuadrados de los residuos como se muestra en la ecuación (A.1)

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^M W_i \left( [Z_{meas,i,real} - Z_{fit,i,real}]^2 + [Z_{meas,i,imag} - Z_{fit,i,imag}]^2 \right) \quad (\text{A.1})$$

La ponderación se calcula de la siguiente manera: se basa en los puntos experimentales de  $Z_{meas}$  (impedancia medida, del inglés *measured impedance*) y se muestra en la ecuación (A.2):

$$W_i = \frac{1}{Z_{meas,i,real}^2 + Z_{meas,i,imag}^2} \quad (\text{A.2})$$

Cuanto más pequeño sea el valor de  $w_i$  más correcto será el ajuste, como se pudo comprobar con las bondades del ajuste mostradas en los ejemplos experimentales llevados a cabo en el capítulo 6, cuya bondad del ajuste estaba en torno a  $10^{-5}$ .

### **Arbin BT-2000.**

Las pruebas para el ciclado continuo y los RPTs excepto los ensayos EIS se llevaron a cabo en un sistema multicanal de pruebas de baterías Arbin BT-2000 ( $\pm 20$  A), con cuatro canales. Una foto del instrumento se ve en la **Fig. Anexo 10**.



**Fig. Anexo 10** Instrumento Arbin BT-2000.

Las temperaturas en la cámara climática y en las celdas se miden con termopares de cobre-constantán tipo T y se registran en el sistema Arbin. Las principales características técnicas de la máquina se muestran en la **Tabla. Anexo 4**.

**Tabla. Anexo 4** Principales características del Arbin BT-2000.

Características	Arbin BT-2000
Número de canales	4
Especificaciones de corriente	Alto de -5 A a 5 A Medio de -0.1 A a 0.1 A
Rango de voltaje en carga/descarga	-10 V a 10 V
Impedancia de entrada	10 GΩ
Tasa de muestreo	< 1 segundo por escaneo
Precisión de salida	0.1% de FSR <sup>1</sup>
Resolución de salida	0.05% de FSR
Precisión de la medición de la tensión	0.1% de FSR
Precisión de la medición de la corriente	0.1% de FSR
Resolución de medida	±0.006% FSR (transmisión de 14 bits) <sup>2</sup>

### **Cámaras térmicas: Memmert ICP-500 e ICP 800.**

Los ensayos de ciclado a largo plazo y todos los RPTs menos los EIS, se llevaron a cabo a una temperatura constante de 23°C±0,5°C. Las celdas se ubicaron en una cámara climática ICP-500 del fabricante Memmert. Las principales características técnicas son: potencia 500 W, volumen 100 L y rango de temperatura de 0°C a 60°C. La **Fig. Anexo 11** muestra el instrumento de ensayo de baterías Arbin (arriba a la izquierda), la cámara climática de Memmert usada durante los ensayos (abajo a la derecha) y las baterías dentro de la cámara térmica (abajo a la izquierda).

Para llevar a cabo los ensayos EIS, junto al Gamry Reference 3000 se utilizó una cámara ICP 800, también de la marca Memmert, para fijar las distintas temperaturas a las que se realizaron los ensayos EIS. Las principales características técnicas de esta cámara térmica son: potencia 800 W, volumen 750 L y rango de temperatura de -12°C a 60°C. En la **Fig. Anexo 12** se muestra una celda conectada al Gamry Reference 3000 dentro de la jaula de Faraday y dentro de la cámara térmica ICP 800 (arriba) y una foto de la cámara térmica ICP 800 (abajo).

Ambas cámaras son muy fiables ya que la temperatura marcada en el display coincide casi exactamente con la temperatura mostrada por los termómetros de mercurio

<sup>1</sup> FSR de inglés full scale range, de escala completa en español, el rango total de valores analógicos que corresponden a la línea recta ideal.

<sup>2</sup> Bits por segundo o b/s, en una transmisión de datos, es el número de impulsos elementales (1 o 0) transmitidos en cada segundo.

que fueron introducidos en ambas cámaras como medida de comprobación adicional de la temperatura.



**Fig. Anexo 11** Instrumento Arbin BT-2000 (arriba a la izquierda), cámara usada durante los ensayos de ciclado a largo plazo (abajo a la derecha) y baterías ensayadas conectadas al Arbin BT-2000.



**Fig. Anexo 12** Arriba una batería dentro de la jaula de Faraday conectada al equipo Gamry Reference 3000, dentro de una cámara Memmert ICP-800, abajo, la cámara Memmert ICP-800.

## Baterías.

En este trabajo se han empleado dos tecnologías de baterías de ion litio diferentes, la tecnología Óxido de Litio y Cobalto, (LCO) y la tecnología Litio-Hierro-Fosfato, (LFP). Dentro de la tecnología LFP se han empleado dos baterías de características ligeramente diferentes, el modelo A123 ANR26650m1-A y su sucesor el modelo A123 ANR26650m1-B.

### Batería LCO.

Hay que indicar que la batería de tecnología LCO era una batería utilizada en un móvil ya obsoleto. Esta batería se utilizó en un primer momento, y hasta que llegaron las primeras unidades de la batería de tecnología LFP modelo A123 ANR26650m1-B, para familiarizarse con el funcionamiento del potencióstato/galvanostato Gamry Reference 300. Más adelante se empleó también para comprobar que los desarrollos del capítulo 4 y el capítulo 6 eran aplicables a tecnologías distintas de la LFP.

En la **Fig. Anexo 13** se muestra un ejemplo de las celdas probadas.



**Fig. Anexo 13** Batería LCO utilizada en este trabajo.

En la **Fig. Anexo 14** se muestra la batería con los cables que se han tenido que soldar para poder conectarla al Gamry Reference 3000.



**Fig. Anexo 14** Batería LCO con cables soldados en los terminales.

Y en la **Fig. Anexo 15** se muestra la batería conectada al instrumento dentro de la jaula de Faraday.



**Fig. Anexo 15** Batería conectada al instrumento dentro de la jaula de Faraday.

### **Celdas LFP.**

Se han empleado celdas LFP de la marca A123 modelos ANR26650-m1-A y ANR26650-m1-B, siendo esta última una versión más avanzada de la ANR26650-m1-A. Son celdas de nanofosfato de alta potencia, GIC||LFP con capacidad para realizar carga rápida. Su precio no es elevado y su uso es adecuado para diversas aplicaciones, entre ellas el uso en sistemas de almacenamiento eléctrico (EESs, del inglés electrical energy storage), dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos [231]. En la **Fig. Anexo 16** se muestra un ejemplo de las celdas que se han usado para realizar estos ensayos.



**Fig. Anexo 16** Celdas GIC||LFP de alta potencia de 2.5 Ah del fabricante A123 System modelo ANR26650-m1B.

Se han seleccionado estas baterías porque ofrecen las siguientes ventajas:

**Potencia:** el uso del nanofosfato como electrodo positivo incrementa considerablemente la capacidad de suministrar potencia. Las series de alta potencia pueden incluso entregar pulsos de 100C con una relación de potencia por peso o volumen elevada. Estos factores hacen posible que las baterías puedan llegar a descargarse de manera continua a índices tan elevados como 35C, lo que supone un enorme avance sobre otros fabricantes.

**Seguridad:** la seguridad viene implícita en el tipo de química empleada. Los nanofosfatos son sustancias químicas estables, lo que evita peligro de incendio o explosión incluso ante demandas exigentes. Además, existen múltiples niveles de protección en la química y los materiales de fabricación, lo que les permitiría tolerar abusos que otro tipo de tecnologías no admiten.

Vida útil: la tecnología empleada exhibe una larga vida cíclica. A bajos índices de descarga se pueden superar los miles de ciclos, un hito hasta ahora nunca alcanzado por ningún otro fabricante de baterías de esta tecnología. Incluso con ciclos de descarga completa hasta a 10C, la celda es capaz de superar los 1000 ciclos. Además de conservar la capacidad, la batería es capaz de seguir suministrando altos índices de potencia.

Energía: aunque la densidad de energía de una batería de A123 no es tan elevada como la de otras tecnologías, en términos globales la cantidad total de energía y potencia que pueden suministrar durante toda su vida útil es destacable.

Estas características sumadas a un precio contenido hacen que estas baterías se hayan venido utilizando ampliamente, existiendo abundante información bibliográfica acerca de su comportamiento.

En la **Tabla. Anexo 5** se muestran las principales características de estas celdas, utilizadas en los ensayos. Estos datos se han obtenido de la *datasheet* de la celda.

**Tabla. Anexo 5** Principales características de las celdas seleccionadas del fabricante *A123 Systems* (modelo ANR26650m1-B).

A13 Systems	Características
Modelo	ANR26650m1
Tecnología	LFP
Capacidad nominal C	2.6Ah
Corriente máxima de descarga	70 A (27 C)
Corriente máxima de carga	10 A (4 C)
Peso de la batería	74.34 g
Geometría de la batería	Cilíndrica
DC Internal Resistance (10 A, 1s)	10 mΩ
Impedancia interna (1 kHz)	6 mΩ
Tensión nominal	3.3 V
Tensión de corte en descarga	2 V
Tensión de corte en carga	3.6 V
Ciclos de carga y descarga de vida	1000 ciclos
Temperatura de funcionamiento	-30 a 55°C
País	E.E.U.U.
Aplicaciones	Vehículos Eléctricos

## Lista de tablas.

**Tabla 2. 1** Intercalación de Li en Grafito [63]

**Tabla 2. 2** Características de materiales positivos comercializados [55].

**Tabla 2. 3** Resumen de mecanismos y modos de envejecimiento que afectan al ánodo de una celda LIB, los factores que los incrementan y la degradación final de capacidad o potencia que provocan. LLI = pérdida de litio, LAM = pérdida de material activo, RI = incremento de impedancia o resistencia. Adaptado de [94].

**Tabla 2. 4** Resumen de mecanismos y modos de envejecimiento que afectan al cátodo de una celda LIB, los factores que los incrementan y la degradación final de capacidad o potencia que provocan. LLI = pérdida de litio, LAM = pérdida de material activo, RI = incremento de impedancia o resistencia. Adaptado de [94]

**Tabla 3. 1** Características de la batería ANR26650m1-B de A123.

**Tabla 3. 2** Batería EBattery 42 Ah de European Batteries.

**Tabla 4 1** Principales características de las baterías ensayadas

**Tabla 4 2** Valores de corriente de alterna ensayados para las Baterías 1 y 2 con sus correspondientes bondades de ajuste de K-K.

**Tabla 4 3** Intervalos de barrido de frecuencia ensayados para las Baterías 1 y 2 con sus correspondientes bondades de ajuste de K-K.

**Tabla 4 4** Puntos medidos por década ensayados con sus correspondientes bondades de ajuste de K-K

**Tabla 4 5** Tiempos de reposo ensayados después del cambio de SOC con sus correspondientes bondades de ajuste de K-K

**Tabla 4 6** Bondad de ajuste de K-K para distintos tiempos de reposo después de un cambio de la temperatura ambiente.

**Tabla 5. 1** Historial de las celdas cicladas y almacenadas. Inicialmente todas son de 2.3 Ah y 0.008 Ohm (1kHz AC), según la hoja de especificaciones.

**Tabla 5. 2** Protocolo de ciclado mixto de la Celda 10

**Tabla 5. 3** Primeros ensayos EIS realizados a las celdas envejecidas. La impedancia óhmica medida a 23°C y 50% de SOC.

**Tabla 5. 4** Intervalos de SOC en los que se permite el frenado regenerativo en los diferentes protocolos de descarga



**Tabla 5. 5** Pasos del protocolo DST estándar y sin frenado regenerativo expresados en función de la potencia máxima que entrega el DST, y corriente equivalente a esa potencia en este trabajo.

**Tabla 5. 6** Objetivos de la USABC de la tecnología de baterías

**Tabla 5. 7** Capacidad en descarga a C/25 y resistencia serie u óhmica, medidas a 23°C y SOC del 50%, durante los RPTs iniciales.

**Tabla 5. 8** Asignación de las cuatro celdas con mejor reproducibilidad a los cuatro protocolos con diferentes intervalos de frenado regenerativo.

**Tabla 5. 9** Capacidad descargada de las celdas (en Ah) a C/25 medida en los ensayos RPT.

**Tabla 5. 10** Pérdida de capacidad absoluta (Ah) medida en descarga a C/25 durante los ensayos RPT.

**Tabla 5. 11** Pérdida de capacidad en valores porcentuales medida en descarga a C/25 durante los ensayos RPT.

**Tabla 5. 12** Evolución (en Ohmios) de los valores de la resistencia serie  $R_s$

**Tabla 6. 1** Valores de los circuitos CPE//R que componen las secciones 3 y 4 de una batería teórica.

**Tabla 6. 2** Cálculo de L para cada uno de los puntos de la recta correspondiente al comportamiento inductivo

**Tabla 6. 3** Valores de los circuitos CPE//R que componen las secciones 3 y 4 de la batería

**Tabla 6. 4** Valores de los componentes del circuito equivalente y bondad de ajuste para la celda LCO a 50%SOC y T=23°C

**Tabla 6. 5** Valores de los parámetros del circuito del análisis gráfico y valores del ajuste del modelo usando las estimaciones a partir del análisis gráfico y bondad del ajuste para la batería LFP al 50% del SOC.

**Tabla 6. 6** Valores de los parámetros del circuito del análisis gráfico y valores del ajuste del modelo usando las estimaciones a partir del análisis gráfico y bondad del ajuste para la batería LFP al 20% del SOC.

**Tabla. Anexo 1** Características en medidas de potencial del Gamry Reference 3000

**Tabla. Anexo 2** Características en medidas de corriente del Gamry Reference 3000

**Tabla. Anexo 3** Parámetros de la “dummy cell

**Tabla. Anexo 4** Principales características del Arbin BT-2000

**Tabla. Anexo 5** Principales características de las celdas seleccionadas del fabricante *A123 Systems* (modelo ANR26650m1-B)

## Lista de figuras.

**Fig.1. 1** Esta tesis busca aportar conocimientos en el nivel de la batería, que incluyen ciencia fundamental de la batería y la ingeniería electrónica.

**Fig.2. 1** Toneladas de baterías de ion litio según sus aplicaciones de mercado. POM es la abreviatura en inglés de Put On Market.

**Fig.2. 2** Millones de dólares generados por las baterías de ion litio

**Fig.2. 3** Energía y potencia específicas para varios tipos de baterías.

**Fig.2. 4** Evolución del coste de las baterías de ion litio. Fuente: *Bloomberg New Energy Finance*

**Fig.2. 5** Distintas disciplinas y modelos para caracterizar las baterías de ion litio.

**Fig.2. 6** Componentes y flujos de electrones e iones durante el proceso de descarga de la batería de ion-litio Grafito||LFP.

**Fig.2. 8** Esquema del mecanismo de la reacción  $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$  sobre la superficie activa de un material grafitico. Los electrones llegan desde el colector por los contactos (no representados) entre partículas y sólo en la superficie de la partícula existe contacto con el electrolito para producirse la transferencia de carga. Después de ella, los átomos de litio difunden en el interior de la partícula hasta sus lugares de intercalación.

**Fig.2.9** Representación de la intercalación de Li en una celda LIB con un cátodo de  $\text{LiFePO}_4$  y un ánodo de grafito.

**Fig.2. 10** Configuración típica de la LIB ANR26650m1 utilizada en este trabajo

**Fig.2. 11** Potenciales de electrodo (relativos al litio) para la inserción del litio en varios ánodos y cátodos típicos de celdas de ion litio

**Fig.2. 12** Descargas de la celda Grafito||LFP ANR26650m1 de 2.3Ah. La descarga de 25 h mediante una corriente constante de 0.092 A es la aproximación a  $E_{\text{Cell}} \approx E_{C/25}$ . La descarga etiquetada 1C emplea 2.3 A y aproximadamente 1h. La descarga 4C es a corriente de 9.2 A y aproximadamente 15 minutos

**Fig.2. 13** Efecto de la corriente sobre las contribuciones de polarización en una celda genérica [27]

**Fig.2. 14** Voltaje vs capacidad específica para los materiales de electrodos positivos y negativos que se utilizan frecuentemente para baterías de ion litio [54]

**Fig.2. 15** Disposición de las láminas de grafeno en el grafito hexagonal (izquierda) y romboédrico (derecha)

**Fig.2. 16** Etapas de intercalación de litio en el grafito. Tomada de [60] que fue modificada a partir de la figura de [64]. En la figura a) se muestra la estructura por etapas de los GICs y en la figura b) se muestra en el plano la estructura de la etapa 1Li-GIC

**Fig.2. 17** Proceso de deslitiación de  $\text{Li}_x\text{C}_6$  a C/25. Los números (1–5) identifican los tramos. Las correspondientes estructuras GIC se muestran arriba.

**Fig.2. 18** (a) Estructura de los estados deslitiado y litiado del LTO y (b) Imagen SEM del LTO nanoestructurado con partículas secundarias micrométricas y partículas primarias nanométricas.

**Fig.2. 19** Aumento de volumen de Si motivado por la aleación con Li [58]

**Fig.2. 20** Perfiles comparados de carga y descarga a muy baja corriente de varios materiales anódicos representativos [58]

**Fig.2. 21** Estructuras cristalinas de cátodos de intercalación(a)Laminar, propia de LCO, NCA y NMC, (b)espinela, LMO y (c) olivino, LFP [58]

**Fig.2. 22** Esquema del recubrimiento con carbón, que mejora la conductividad electrónica, de las nanopartículas de LFP, cuyo pequeño tamaño del orden de 50 nm mejora la difusividad de Li en su interior y aumenta el área para la transferencia de carga ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ).

**Fig.2. 23** Diagramas de características relativas promedio

**Fig.2. 24** Evolución de los cátodos comerciales de las LIBs en el mercado

**Fig.2. 25** Perfiles comparados de descarga Li|EP a muy baja corriente de varios materiales catódicos representativos [58]

**Fig.2. 26** Ventana de estabilidad de los electrolitos orgánicos usados en las LIB frente al rango de voltajes típicos de los electrodos en la operación de una celda Grafito|LCO [85]

**Fig.2. 27** Presentación esquemática del mecanismo de formación de la SEI sobre grafito en la escala química (izq) y morfología en escala nanométrica con predominio de fases inorgánicas en el interior y de fases orgánicas en el exterior de la SEI (dcha) [96]

**Fig.2. 28** (a) Capas de grafeno con especies preadsorbidas y rodeadas de moléculas de sal (catión  $\text{Li}^+$  solvatado y anión) y disolvente por encima de 1.4 V vs Li| $\text{Li}^+$  (grafito prístino, no hay reacción) (b) Por debajo de 0.9V la SEI formada con PC es inestable por cointercalación, exfoliación y desprendimiento de gas que destruye parte de la masa activa gráfica (c) Por debajo de 0.9V la SEI formada con EC es estable y más espesa sobre los planos borde que sobre los planos basales

**Fig.2.29** Características en descarga (intercalación) y carga (desintercalación) del polvo de grafito natural NG-7 para el primer ciclo de la celda Li|Grafito en 1M LiClO<sub>4</sub>/EC+DEC 1:1 en volumen [47]

**Fig.2. 30** SEM de un composite SFG6 (90% de grafito y 10% de aglutinante PVDF-HFP): (a)electrodo prístino y (b) electrodo después de un ciclo vs Li metal en 1M LiPF<sub>6</sub>, EC:DMC (1:1) ciclado a C/10 [99]

**Fig.2. 31** Balance de electrodos de una celda Grafito|LFP de 2.30 Ah de capacidad. La curva roja representa la descarga experimental C/25 de la celda Las curvas azul y negra representan los voltajes inferidos (ver texto) que deben tener el electrodo positivo de LFP y negativo de grafito, respectivamente, para que su diferencia coincida con la curva roja. El ajuste es óptimo cuando la LR es de 0.95 y el OFS asociado a la formación de SEI previa tiene el valor de 12.5% de la capacidad del EP

**Fig.2. 32** Modelo de depósitos de una celda Grafito|LFP para explicar (a) las cantidades estimadas de materiales activos que se utilizaron en su fabricación (b) el proceso de carga en fábrica que produce pérdida de litio y de material gráfitico y (c) la operación cíclica posterior que intercambia el litio entre los electrodos sin llegar a llenarlos nunca

**Fig.2. 33** Evolución de (a) la capacidad nominal C/25 normalizada a su valor inicial de 2.3 Ah y de (b) la resistencia interna medida en carga y descarga 1C al 50% SOC y temperatura de 23°C, de una celda sometida al protocolo de ciclado 4C-C-CV/DST. Se observa también en (a) una reducida autodescarga inicial. Adaptado de [106]

**Fig.2. 34** Mecanismos de degradación relacionados con el deterioro de la SEI sobre ánodos de grafito. Ver texto. Adaptado de [94]

**Fig.2. 35** (a) Esquema de crecimiento de dendritas de Li metal hasta provocar (b) un cortocircuito electrónico entre electrodos Cortesía del Dr Quinn Horn, Exponent Inc. (c) Incremento del electrodeposición debido a las bajas temperaturas, altas C-rate de carga y alto EOCV [123] (d) Simulación de una celda Grafito|LFP mostrando la posibilidad de electrodeposición inducida por LAM previa de grafito y la señal de oxidación de la parte reversible del depósito de Li metal al realizar la descarga posterior adaptado de [106]

**Fig.2. 36** Electrodo de grafito con SEI estable (no representada) y mecanismos de reducción de la porosidad de la fase electrolito (5), pérdida de contactos entre partículas (6) y corrosión del colector de cobre (7).

**Fig.2. 37** Mecanismos de degradación en cátodos de baterías LIB. Ver texto. Adaptado de [94]

**Fig.2. 38** Modelo del modo de degradación LLI en una celda Grafito|LFP. Si sólo está presente este modo la curva de tensión C/25 de la celda completa (rojo) evoluciona

con la pérdida de litio ciclable como consecuencia de que las curvas C/25 de los electrodos se desplazan a mayor OFS mientras mantienen su capacidad (anchura) [106]

**Fig.2. 39** Modelo del modo de degradación LAM en una celda Grafito|LFP. La pérdida de materiales activos se representa por un acortamiento de las curvas C/25 de los electrodos (azul, EP; negro EN) que puede empezar por uno u otro extremo y que conduce a la disminución de la capacidad C/25 de celda completa (rojo). Adaptado de [106]

**Fig.2. 40** Modelo simulado de (a) incremento de resistencia óhmica en una celda Grafito|LFP descargando a C/2 y (b) incremento de degradación faradaica en un electrodo de LFP descargando a C/5. Ver texto. Adaptado de [103]

**Fig.2. 41** Curvas de los electrodos Grafito|LMO y la ubicación sobre ellas de varios mecanismos de degradación. Zona de sobrecarga a la izquierda. Adaptado de [102]

**Fig.2. 42** Un posible mecanismo que explica el fenómeno de autodescarga o pérdida recuperable de capacidad durante el almacenamiento en LIBs. Ver [134]

**Fig.2. 43** Esquema de una celda LIBs que muestra los mecanismos y los modos de degradación [117]

**Fig. 3. 1** Circuito equivalente suponiendo la impedancia interna de la batería puramente resistiva. La batería vendría representada por una fuente de tensión que representaría su fuerza electromotriz ( $F_{em}$ ) y por su resistencia interna.

**Fig. 3. 2** a) Respuesta de una batería ante un escalón de corriente si su impedancia interna fuera puramente resistiva. b) Respuesta real de una batería ante un escalón de corriente.

**Fig. 3. 3** Diferentes modelos eléctricos para baterías útiles para reproducir su comportamiento dinámico. Cualquiera de estos modelos tiene un significado físico subyacente, de forma que puede establecerse una relación entre sus componentes y los procesos electroquímicos que tienen lugar en la batería.

**Fig. 3. 4** Circuito equivalente tipo EIS de una batería

**Fig. 3. 5** Respuesta de una corriente lineal en un sistema sinusoidal

**Fig. 3. 6** Equivalencia entre representación en el dominio del tiempo y la representación fasorial en el dominio de la frecuencia. En la representación fasorial todos los fasores giran a la misma velocidad angular.

**Fig. 3. 7** Resistencia en serie con elemento Voigt o combinación  $R_s-(R||C)$ .

**Fig. 3. 8** Diagrama de Nyquist calculado para representar la impedancia del circuito  $R_s-(R||C)$ . Los valores de las resistencias y de la capacidad se indican en la parte superior. El barrido de frecuencias utilizado ha sido 0.1 mrad/s a 1 Mrad/s. Obsérvese

que el valor de la parte compleja de la impedancia se multiplica por -1 para representarla. El resultado es una semicircunferencia cuyo centro se encuentra sobre el eje de abscisas.

**Fig. 3. 9** Diagramas de Bode (a) de magnitud y (b) de ángulo de fase de la impedancia del circuito  $R_s-(R||C)$ . Los valores de las resistencias y de la capacidad se indican en la parte superior. El barrido de frecuencias utilizado ha sido 0.1 mrad/s a 1 Mrad/s.

**Fig. 3. 10** Diagramas de Nyquist de: (a) una resistencia, (b) un condensador, (c) una resistencia en serie con un condensador y (d) una resistencia en serie con una bobina.

**Fig. 3. 11** Diagrama de Nyquist experimental óptimo de una celda LCO que muestra los cinco procesos característicos de una batería de Li-ion. Se ha añadido en la parte de bajas frecuencias de la zona 4 la observación de que en otras celdas puede aparecer un pequeño hombro [147], [150].

**Fig. 3. 12** Capacitancia de doble capa formada en la interfase electrodo/electrolito. A la izquierda el modelo clásico de Gouy, Chappmann y Stern con iones específicamente adsorbidos según Grahame. Imagen tomada de [160]. IHP y OHP son los planos interior y exterior de Helmholtz, respectivamente. A la derecha, un esquema de la posible ubicación de la doble capa sobre la inmediata superficie de una partícula de material de electrodo de una celda de iones de litio.

**Fig. 3. 13** Procesos de transferencia de carga cuando la batería se descarga. En la superficie del electrodo negativo los átomos de Li se oxidan y en la superficie del electrodo positivo los iones de  $Li^+$  y los electrones se recombinan en la semirreacción de reducción. En el caso de que la batería se estuviera cargando los procesos de ionización y recombinación se intercambiarían.

**Fig. 3. 14** Representación esquemática del comportamiento de una celda electroquímica en régimen (a) lineal o de pequeña señal y (b) no lineal o de gran señal

**Fig. 3. 15** Difusión de iones de  $Li^+$  del electrolito hacia la zona de interfase electrodo-electrolito cuando en la superficie de las partículas de material activo del electrodo, debido a la transferencia de carga, se combinan los iones de  $Li^+$  provenientes del electrolito con los electrones que llegan a través del material activo para dar lugar a átomos de Li

**Fig. 3. 16** Distribución espacial aproximada de los procesos de la batería y escalas de tamaño de las zonas en que se producen. Las distintas zonas en las que tienen lugar los procesos no están dibujadas a escala y los grosores indicados son orientativos, pues pueden variar con las condiciones de trabajo de la batería. Como material del electrodo en este caso se ha tomado el grafito.

**Fig. 3. 17** Modelo de circuito equivalente sin significado físico para el ajuste matemático de los datos de impedancia experimental.

**Fig. 3. 18** Diagrama de Nyquist ideal de una batería de Li-ion [165]

**Fig. 3. 19** Diagrama de Nyquist de una batería de Li-ion y circuito equivalente propuesto empleando circuitos RC paralelo.

**Fig. 3. 20** La heterogeneidad de los electrodos da lugar a infinidad de circuitos equivalentes en paralelo. Cada uno de ellos representa localmente diferentes capacidades de doble capa y transferencias de carga.

**Fig. 3. 21** Diagramas de Nyquist de los circuitos: (a)  $R||C$ , (b) CPE y (c)  $R||CPE$

**Fig. 3. 22** Aproximación de la zona de frecuencias medias de un diagrama real de Nyquist de una batería de Li-ion por un arco de circunferencia con el centro situado por debajo del eje horizontal.

**Fig. 3. 23** Modelo clásico de Randles para representar la impedancia de un electrodo. La impedancia de difusión aparece como la línea recta de bajas frecuencias, se conoce como impedancia de Warburg y corresponde a la expresión  $Z_w$  indicada. El diagrama se ha calculado para los valores de los parámetros señalados

**Fig. 3. 24** a) La línea de transmisión infinita de elementos  $r$  y  $c$  uniformemente distribuidos y constantes es un circuito equivalente que reproduce el proceso de difusión lineal semiinfinita. b) La impedancia de esta línea de transmisión se llama Elemento de Warburg equivalente y aparece como una línea recta inclinada  $-45^\circ$  en un diagrama de Nyquist.

**Fig. 3. 25** a) Diagramas de Nyquist y expresiones de las impedancias de Warburg del tipo FSW, FLW y FRW.  $Z_0$  es la impedancia de difusión a frecuencia cero y  $f_D$  es la frecuencia característica de difusión b) Detalle del diagrama de Nyquist de las impedancias de Warburg anteriores a frecuencias altas: esta zona corresponde a una recta de pendiente  $-45^\circ$  en los tres casos.

**Fig. 3. 26** Diagrama de Nyquist real de una batería de Li-ion. En marcador grueso se muestra la parte del espectro con la que se trabaja y que para la zona de difusión incluye sólo las frecuencias más altas, que puede aproximarse por una recta inclinada  $-45^\circ$  correspondiente a una impedancia de Warburg lineal semiinfinita

**Fig. 3. 27** Modelo de batería empleando CPEs y elementos de Warburg

**Fig. 4. 1** Diagrama de Nyquist experimental óptimo de una celda LCO que muestra los cinco procesos característicos de una batería de Li-ion. Se ha añadido en la parte de bajas frecuencias de la zona 4 la observación de que en otras celdas puede aparecer un pequeño hombro [147], [150].

**Fig. 4. 2** Modelo de circuito equivalente sin significado físico para el ajuste matemático de los datos de impedancia experimental

**Fig. 4. 3** Errores sistemáticos grandes.



**Fig. 4. 4** Errores sistemáticos y aleatorios pequeños correspondientes a un ensayo EIS cuyos datos son válidos.

**Fig. 4. 5** Diagramas de Nyquist correspondientes a dos ensayos EIS en las mismas condiciones y realizados con un intervalo de cinco días.

**Fig. 4. 6** Diagrama de flujo para la realización de ensayos EIS

**Fig. 4. 7** (a) Corrientes de AC inadecuadas (en Amperios rms) probadas en la Celda 1, (b) El mejor espectro obtenido y otros dos con dos corrientes de AC válidas. Los valores de corriente indicados en las gráficas corresponden a valores eficaces.

**Fig. 4. 8** Diagramas de Nyquist de algunas de las corrientes AC (en Amps rms) en la batería 2

**Fig. 4. 9** Diagramas de Nyquist de barrido de frecuencias (en Hz) ensayados para la celda 1

**Fig. 4. 10** Diagramas de Nyquist de barridos de frecuencia ensayados con la Batería 2.

**Fig. 4. 11** Diagramas de Nyquist correspondientes a diferentes puntos por década para la Batería 1.

**Fig. 4. 12** Diagramas de Nyquist correspondientes a diferentes puntos por década para la Batería 2.

**Fig. 4. 13** Diagramas de Nyquist correspondientes a algunos tiempos (en minutos) de reposos después de un cambio de estado de carga de la Batería 1

**Fig. 4. 14** Diagramas de Nyquist correspondientes a algunos tiempos de reposo (en minutos) después de un cambio de estado de carga de la Batería 2.

**Fig. 4. 15** Diagramas de Nyquist correspondientes a algunos tiempos (en minutos) de reposo después de un cambio de la temperatura ambiente de 12 °C a 0 °C para la Batería 1.

**Fig. 4. 16** Diagramas de Nyquist correspondientes a algunos tiempos (en minutos) de reposos después de un cambio de la temperatura ambiente de 23 °C a 10 °C para la Batería 2

**Fig. 5. 1** Pérdida de capacidad/nº de ciclos, relativa al estado fresco de 2.3 Ah, para celdas A123 cicladas con diferentes protocolos.

**Fig. 5. 2** Resistencia de las celdas A123, medida justo después de los diferentes protocolos del primer ciclado sufrido por cada una. Sólo la Celda 10 ha modificado significativamente su resistencia de pulso.

**Fig. 5. 3** Pérdida de capacidad/meses de almacenamiento a 23°C para cuatro celdas A123.

**Fig. 5. 4** Pérdida de capacidad/1200 ciclos a 23°C, para cuatro celdas A123 sometidas al mismo protocolo de ciclado.

**Fig. 5. 5** Diagramas de Nyquist, medidos a 23°C y 50% de SOC, de cuatro celdas C/LFP envejecidas por diferentes protocolos.

**Fig. 5. 6** Resistencia óhmica ( $m\Omega$ ) medida por EIS tras el envejecimiento completo y resistencia interna medida por pulsos (IR Arbin) tras la primera etapa de ciclado, distinto para cada una de las cuatro celdas envejecidas.

**Fig. 5. 7** La impedancia de las cuatro celdas envejecidas, medida a 23°C y SOC=50%, corregida con sus respectivos valores de resistencia óhmica. Los arcos y las colas son muy similares.

**Fig. 5. 8** Impedancia total  $Z$  de la Celda 1, al SOC= 50%, a varias temperaturas. Se indica también la posición de la frecuencia 0.1 Hz, que define un punto característico de la impedancia, que incluye efectos óhmicos, de transferencia de carga y de difusión. En el resto de las curvas y de celdas, la frecuencia 0.1 Hz se encuentra en posición similar.

**Fig. 5. 9** Impedancia total  $Z$  de la Celda 9, al SOC= 50%, a varias temperaturas.

**Fig. 5. 10** a)  $R_{ohm}$  ( $m\Omega$ ) vs  $T$  (°C) y b)  $Z_{0.1}$ ( $m\Omega$ ) vs  $T$  (°C), para las celdas C1 y C9.**Fig. 5. 10** a)  $R_{ohm}$  ( $m\Omega$ ) vs  $T$  (°C) y b)  $Z_{0.1}$ ( $m\Omega$ ) vs  $T$  (°C), para las celdas C1 y C9.

**Fig. 5. 11** Ajuste de a)  $R_{ohm}$  ( $m\Omega$ ) y b)  $Z_{0.1}$  ( $m\Omega$ ) al modelo de Arrhenius.

**Fig. 5. 12** Impedancia total  $Z$  de la Celda 10, al SOC= 50%, a varias temperaturas. Obsérvese el comportamiento excepcional a 23°C.

**Fig. 5. 13** Impedancia total  $Z$  de la Celda 7, al SOC= 50%, a varias temperaturas

**Fig. 5. 14** Impedancia de las celdas a) Celda 1, b) Celda 7, c) Celda 9, d) Celda 10 a 23°C y SOC's 30, 50 y 80%

**Fig. 5. 15** Impedancias, a 23°C y SOC de 50%, de las celdas frescas C/LFP de los modelos m1-A (obtenido de la literatura), m1-B (medido, Celda 2) y de la Celda 1 modelo m1-A envejecida.

**Fig. 5. 16** Impedancia al SOC= 50% de la Celda 2 fresca en función de la temperatura.

**Fig. 5. 17** Impedancia a 23°C de la Celda 2 fresca en función del SOC.

**Fig. 5. 18** Herramienta que compara las impedancias medidas, representadas mediante diagramas de Nyquist, de las celdas envejecidas Celda 1 (azul), Celda 7

(verde), Celda 9 (naranja), Celda 10 (rojo) y de la Celda 2 fresca (negro), en función de la temperatura (en vertical) y el SOC (en horizontal).

**Fig. 5. 19** Diagramas de Nyquist de la envejecida Celda 10 y la fresca de referencia Celda 2 mostrando los efectos extremos del envejecimiento en impedancia en la celda: a) SOC 30% y 40°C b) SOC 100% y 10°C

**Fig. 5. 20** a) Perfil de potencia de la secuencia de descarga estándar DST, definida por la USABC [53] b) Perfil de la secuencia de descarga DST, modificada para este trabajo, en la que se han eliminado los picos de corriente de recarga correspondientes al frenado regenerativo.

**Fig. 5. 21** Método de carga rápida 2C-1C-CV empleado. Evolución frente al tiempo de carga, de a) Corriente, b) Tensión y c) SOC.

**Fig. 5. 22** a) Perfil de la descarga estándar DST empleada escalado en corriente b) Perfil de la descarga DST modificada, en la que se han eliminado los picos de corriente de recarga correspondientes al frenado regenerativo, escalado en corriente.

**Fig. 5. 23** Diagrama de flujo de los ensayos realizados

**Fig. 5. 24** Resultados de los RPTs de las celdas ensayadas, valores de la capacidad en descarga a C/25 y a 1C

**Fig. 5. 25** Tensión y corriente de una celda durante el proceso de carga rápida

**Fig. 5. 26** Tensión y corriente de la batería durante la descarga de las baterías a) CY8, con frenado regenerativo de 0 a 100% SOC, b) CY14 con frenado regenerativo del 60% al 100% SOC, c) CY15, con frenado regenerativo del 0 al 98% SOC y d) CY16 con frenado regenerativo del 60 al 98% del SOC. Obsérvese que durante el proceso de descarga mediante DST estándar desde el 100% SOC hasta el 0% SOC hay picos de corriente positiva y negativa. Obsérvese que cuando no hay frenado regenerativo las corrientes son siempre negativas, no hay picos de corriente positivos.

**Fig. 5. 27** a) Final de la carga rápida y el inicio de la descarga de la celda CY15 en la que el frenado regenerativo se permite del 0 al 98 % del SOC b) Detalle del valor de la corriente correspondiente al período de reposo entre carga rápida y comienzo de la descarga. Puede observarse cómo una vez que comienza la descarga no hay picos de corriente positivos correspondientes al frenado regenerativo.

**Fig. 5. 28** a) Final de la carga rápida y el inicio de la descarga de la celda CY16 en la que el frenado regenerativo se evita del 100 al 98 % del SOC y del 60% al 0% del SOC b) Detalle del valor de la corriente correspondiente al período de reposo entre carga rápida y comienzo de la descarga

**Fig. 5. 29** Tensión y corriente correspondientes a un ciclo completo de ciclado de la batería CY8, con frenado regenerativo del 0 al 100% SOC

**Fig. 5. 30** a) Evolución de la capacidad de las celdas medida en los RPT b) Pérdida de capacidad en porcentaje de capacidad nominal de las celdas

**Fig. 5. 31** Diagramas de Nyquist de las baterías CY8, CY14, CY15 y CY16 para a) 0 ciclos b) 1000 ciclos

**Fig. 5. 32** Diagramas de Nyquist menos la resistencia serie u óhmica de las baterías CY8, CY14, CY15 y CY16 para a) 0 ciclos b) 1000 ciclos

**Fig. 5. 33** Evolución del valor de la resistencia serie de las baterías CY8, CY14, CY15 y CY16 con el número de ciclos.

**Fig. 5. 34** Evolución del diagrama de Nyquist de impedancia de a) CY8 b) CY14 c) C 15 d) CY16 con el número de ciclos.

**Fig. 5. 35** Evolución del diagrama de Nyquist de impedancia, corregido con las respectivas resistencias serie, de a) CY8 b) CY14 c) C 15 d) CY16.

**Fig. 5. 36** a) Balance de curvas del desplazamiento de los electrodos en las celdas C/LFP y b) Curvas de estrés de la litación y deslitación en el grafito

**Fig. 6. 1** Modelo de batería empleando CPEs y elementos de Warburg.

**Fig. 6. 2** Diagrama de Nyquist ideal de una batería de Li-ion [23]

**Fig. 6. 3** Proceso de validación de los métodos de obtención de un modelo equivalente.

**Fig. 6. 4** Método del ángulo de fase. a) Diagrama de Bode del ángulo de fase correspondiente a un circuito  $R_S-(CPE_1//R_1)-(CPE_2//R_2)$  cuyas frecuencias características están suficientemente separadas. b) Diagramas de Bode del ángulo de fase para varios circuitos  $R_S-(CPE_1//R_1)$ . Influencia del valor de la relación entre  $R_S$  y  $R_1$  en la aparición de picos en el diagrama. c) Influencia de la separación entre frecuencias características en la aparición de picos en el diagrama de Bode del ángulo de fase para un circuito  $R_S-(CPE_1//R_1)-(CPE_2//R_2)$ .

**Fig. 6. 5** a) representación del exponente efectivo del CPE para circuitos equivalentes con uno, dos y tres CPE//R diferentes. b) Aspecto de la representación del exponente efectivo del CPE para circuitos equivalentes con distintas relaciones entre frecuencias características.

**Fig. 6. 6** Método del ángulo de fase derivado respecto a la frecuencia. Se muestra un gráfico correspondiente a un circuito con tres CPE//R, cuyas frecuencias características son 6 Hz, 21 Hz y 123 Hz. En este caso el método detecta los CPE//R cuyas frecuencias corresponden a 6 Hz y 123 Hz.

**Fig. 6. 7** Gráfico  $\hat{\beta} = f(\log f)$  de un circuito con tres CPE//R cuyas frecuencias características son 21 Hz, 60 Hz y 177 Hz. La curva marca un pico a 80 Hz.

**Fig. 6. 8** Método de la derivada del ángulo de fase corregido aplicado a datos reales.

**Fig. 6. 9** Aproximación de la zona de frecuencias medias de un diagrama real de Nyquist de una batería de Li-ion por una circunferencia con el centro situado por debajo del eje horizontal.

**Fig. 6. 10** Diagrama de Nyquist experimental óptimo de una celda LCO que muestra los cinco procesos característicos de una batería de Li-ion. Se ha añadido en la parte de bajas frecuencias de la zona 4 la observación de que en otras celdas puede aparecer un pequeño hombro [147], [150].

**Fig. 6. 11** a) Diagramas de Nyquist y expresiones de las impedancias de Warburg del tipo FSW, FLW y FRW.  $Z_0$  es la impedancia de difusión a frecuencia cero y  $f_D$  es la frecuencia característica de difusión b) Detalle del diagrama de Nyquist de las impedancias de Warburg anteriores a frecuencias altas: esta zona corresponde a una recta de pendiente  $45^\circ$  en los tres casos.

**Fig. 6. 12** Diagramas de Nyquist correspondientes dos ensayos EIS en las mismas condiciones y realizados con un intervalo de cinco días.

**Fig. 6. 13** Efecto de la frecuencia [44] sobre el valor de la impedancia en la sección 1 correspondiente al comportamiento inductivo: por encima de un valor límite la componente real de la impedancia aumentaría de forma lineal con la frecuencia.

**Fig. 6. 14** Modelado del efecto inductivo y de la influencia de la frecuencia sobre el valor de la componente imaginaria de la impedancia mediante un CPE de carácter inductivo y una resistencia en paralelo [170]

**Fig. 6. 15** Diagrama de Nyquist teórico una vez se le ha restado la impedancia generada por el comportamiento inductivo de la batería. La intersección del diagrama de Nyquist con el eje de abscisas proporciona el valor de la resistencia serie  $R_s$

**Fig. 6. 16** a) Diagrama de Nyquist de varios CPE con distintos exponentes. b) OA y AB en un diagrama de Nyquist para el cálculo del CPE correspondiente a la difusión.

**Fig. 6. 17** Diagrama de Nyquist una vez eliminada la impedancia generada por el comportamiento inductivo de la batería (sección 1), la resistencia serie (sección 2) y la difusión (sección 5)

**Fig. 6. 18** Diferentes diagramas de Nyquist resultado de la suma dos circuitos CPE//R con distintas frecuencias características.

**Fig. 6. 19** Proceso de modelado ideal para un diagrama de Nyquist formado por tres circuitos CPE//R, cuyas frecuencias características se conocen de antemano (21.23, 59.83 y 177.43 Hz). Los CPE//R se han extraído por orden de menor a mayor frecuencia característica.

**Fig. 6. 20** Al lado de cada punto de la zona inductiva que se corresponde con una recta inclinada se muestra el valor de las componentes real e imaginaria de la impedancia y la frecuencia que le corresponde. En este caso es a partir de los 10000 Hz cuando empieza a hacerse patente el aumento de la resistencia con la frecuencia.

**Fig. 6. 21** Relación entre componente real de la impedancia y la frecuencia

**Fig. 6. 22** Cálculo de L mediante un ajuste lineal

**Fig. 6. 23** a) Diagramas de Nyquist superpuestos de los datos originales, de  $Z_L$  y del resultado de sustraer  $Z_L$  a los datos originales. b) Diagrama de Nyquist una vez sustraída la impedancia  $Z_L$

**Fig. 6. 24** Detalle de la determinación de  $R_s$ .

**Fig. 6. 25** Diagrama de Nyquist después de eliminar la impedancia debida a la componente inductiva de las partes metálicas de la batería y la resistencia serie.

**Fig. 6. 26** Detalle de la sección 5 correspondiente a la difusión. Para cada uno de los puntos seleccionados para realizar el ajuste lineal se indica el valor de la componente real y la componente imaginaria de la impedancia, así como la frecuencia en Hz a la que se realizó la medida

**Fig. 6. 27** Diagramas de Nyquist superpuestos de (azul) los datos originales menos la impedancia  $Z_L$  y la resistencia serie, (naranja) del CPE de la difusión y (gris) el resultado de sustraer el segundo al primero.

**Fig. 6. 28** Proceso de obtención del primer CPE//R y sustracción de su impedancia.

**Fig. 6. 29** Proceso de obtención del segundo CPE//R. a) Trazado de la circunferencia. b) Diagrama de Nyquist resultante al restar la impedancia del CPE//R.

**Fig. 6. 30** Proceso de extracción del tercer CPE//R. a) Trazado de la circunferencia. b) Detalle de la circunferencia. c) Diagrama de Nyquist resultante al restar la impedancia del CPE//R

**Fig. 6. 31** Tipo y número de componentes del circuito equivalente para la batería LCO a  $T=23\text{ °C}$  y  $\text{SOC} = 50\%$

**Fig. 6. 32** Diagramas de Nyquist de la batería LCO y del modelo para  $T = 23\text{ °C}$  y  $\text{SOC} = 50\%$  en todo el rango de frecuencias del diagrama de Nyquist original.

**Fig. 6. 33** Diagramas de Nyquist de la batería LCO y del modelo para  $T = 23\text{ °C}$  y  $\text{SOC} = 50\%$  hasta el valor de frecuencia a partir del cual ésta influye en el valor de la parte real de la impedancia de la batería.

**Fig. 6. 34** Batería A123 modelo ANR26650m1-B. a) circuito equivalente para  $T = 23\text{ °C}$  y  $\text{SOC} = 50\%$ . b) Diagramas de Nyquist de la batería y el circuito equivalente para  $T = 23\text{ °C}$  y  $\text{SOC} = 50\%$ .

**Fig. 6. 35** Batería A123 modelo ANR26650m1-B. a) circuito equivalente para  $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$  y SOC = 20%. b) Diagramas de Nyquist de la batería y el circuito equivalente para  $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$  y SOC = 20%

**Fig. Anexo 1** partes frontal y trasera del Gamry Reference 3000

**Fig. Anexo 2** Curva de Lissajous de adquisición de datos durante el ensayo EIS

**Fig. Anexo 3** Medida a 4 hilos realizada por el Gamry Reference 3000

**Fig. Anexo 4** Forma de conexión de Gamry Reference 3000

**Fig. Anexo 5** Figura del manual Gamry Reference 3000 con las recomendaciones para minimizar los efectos de la inductancia mutua

**Fig. Anexo 6** Foto de la “dummy cell” del Gamry Reference 3000 y espectro de EIS de dicha “dummy cell

**Fig. Anexo 7** “Dummy cell” para calibración del Gamry Reference 3000 conectada

**Fig. Anexo 8** Parámetros necesarios para llevar a cabo un ensayo EIS en el potencióstato Gamry Reference 3000.

**Fig. Anexo 9** Diagrama de Nyquist llevado a cabo con el instrumento Gamry Reference 300

**Fig. Anexo 10** Instrumento Arbin BT-2000

**Fig. Anexo 11** Instrumento Arbin BT-2000 (arriba a la izquierda), cámara usada durante los ensayos de ciclado a largo plazo (abajo a la derecha) y baterías ensayadas conectadas al Arbin BT-2000

**Fig. Anexo 12** Arriba una batería dentro de la jaula de Faraday conectada al equipo Gamry Reference 3000, dentro de una cámara Memmert ICP-800, abajo, la cámara Memmert ICP-800.

**Fig. Anexo 13** Batería LCO utilizada en este trabajo

**Fig. Anexo 14** Batería LCO con cables soldados en los terminales

**Fig. Anexo 15** Batería conectada al instrumento dentro de la jaula de Faraday

**Fig. Anexo 16** Celdas GIC||LFP de alta potencia de 2.5 Ah del fabricante A123 System modelo ANR26650-m1

## Referencias.

- [1] J. S. Neubauer and E. Wood, "Will Your Battery Survive a World With Fast Chargers?," *SAE Int.*, no. April, pp. 21–23, 2015.
- [2] R. Chen, J.; Yang, F.; Lai, C.; Hwang, Y.; Lee, "A high-efficiency multimode Li-ion battery charger with variable current source and controlling previous-stage supply voltage," 2009, pp. 56, 2469–2478.
- [3] B. Dunn, H. Kamath, and J.-M. Tarascon, "Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices," *Science (80-. )*, vol. 334, no. 6058, pp. 928–935, 2011.
- [4] Bloomberg, "Bloomeberg NEF 2019 Electric Vehicel Outlook." 2019.
- [5] R. Weyhe and X. Yang, "Investigation about Lithium-Ion Battery Market Evolution and future Potential of Secondary Raw Material from Recycling," pp. 1–21, 2018.
- [6] S. R. Oyama and P. Analyst, "IHS iSuppli Rechargeable Battery Special Report," p. 4007, 2011.
- [7] R. Mukherjee, R. Krishnan, T. Lu, and N. Koratkar, "Nanostructured electrodes for high-power lithium ion batteries," *Nano Energy*, vol. 1, no. 4, pp. 518–533, 2012.
- [8] I. Markit, "Lithium-Ion Battery Market Set for Boom Courtesy of Hybrid and Electric Vehicles." 2011.
- [9] D. Wang, F. Yang, K. Tsui, Q. Zhou, and S. J. Bae, "Remaining Useful Life Prediction of Lithium-Ion Batteries Based on Spherical Cubature Particle Filter," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 65, no. 6, pp. 1–10, 2016.
- [10] I. Carrilero, D. Anseán, J. C. Viera, Fernández Yoana, G. Manuela, and P. G. Pereirinha, "in LiFePO 4 Batteries for Electric Bus Applications," pp. 0–5, 2017.
- [11] A. Pruteanu, B. V. Florean, G. M. Moraru, P. Romeo, and C. Ciobanu, "Development of a thermal simulation and testing model for a superior lithium-ion-polymer battery," pp. 947–952, 2012.
- [12] A. M. Bernardes, D. C. R. Espinosa, and J. A. S. Tenório, "Recycling of batteries: A review of current processes and technologies," *J. Power Sources*, vol. 130, no. 1–2, pp. 291–298, 2004.
- [13] H. Lund; *Recycling Handbook*, 2nd ed. New York, NY, USA., 2001.
- [14] et al. Means J.L., "The Application of Solidication/Stabilization to Waste Materials," 1995.
- [15] Y. Fernández Pulido, E. Suárez, R. López, and M. I. Menéndez, "The role of CuCl on the mechanism of dibenzo-p-dioxin formation from poly-chlorophenol precursors: A computational study," *Chemosphere*, vol. 145, 2016.
- [16] T. european parliament and the council of the E. Union, "Regulation (EC) No 443/2009 of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 setting emission performance standards for new passenger cars as part of the Community's integrated approach to reduce CO 2 emissions from light-duty vehicles (Text." pp. 1–12, 2009.
- [17] E. Cars, "Focus Batteries for Electric Cars," in "Batteries for electric cars; Challenges, opportunities and the outlook to 2020," 2011.
- [18] T. H. Kim, J. S. Park, S. K. Chang, S. Choi, J. H. Ryu, and H. K. Song, "The current move of lithium ion batteries towards the next phase," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 7, pp. 860–872, 2012.
- [19] and C. C. Jianwu Wen, Yan Yu, "A Review on Lithium-Ion Batteries Safety Issues: Existing Problems and Possible Solutions," vol. 2, no. 3, pp. 197–212, 2012.
- [20] R. Schmuck, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke, and M. Winter, "lithium-based rechargeable automotive batteries," *Nat. Energy*, vol. 3, no. April, 2018.
- [21] Y. Ding, Z. P. Cano, A. Yu, J. Lu, and Z. Chen, "Automotive Li - Ion Batteries : Current Status and Future Perspectives," *Electrochem. Energy Rev.*, no. 0123456789, 2019.
- [22] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, and K. Miyashita, "Recent development of carbon



- materials for Li ion batteries,” vol. 38, pp. 183–197, 2000.
- [23] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, C. Wimmer, T. Soczka-guth, and D. U. Sauer, “Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy . I . Experimental investigation,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 12, pp. 5334–5341, 2011.
- [24] J. Zhu, T. Wierzbicki, and W. Li, “Review article A review of safety-focused mechanical modeling of commercial lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 378, no. December 2017, pp. 153–168, 2018.
- [25] L. Yang Liu, Zehang Sun, Ke Tan, Dienguila Kionga Denis, Jinfeng Sun and L. H. and C. Y. Liang, “Recent progresses in flexible non-lithium based rechargeable batteries,” *J. Mater. Chem. A*, pp. 1–97, 2019.
- [26] C. A. V. and B. Scrosati, *Modern batteries An Introduction Electrochemical to Power Sources*, Second. Oxford, 1997.
- [27] D. Linden and T. B. Reddy, *HANDBOOK OF BATTERIES*, Fourth. 2011.
- [28] American Chemical Society, “Química,” in *Química*, Reverté, Ed. 2005, p. 680.
- [29] A. Khaligh, S. Member, Z. Li, and S. Member, “Battery , Ultracapacitor , Fuel Cell , and Hybrid Energy Storage Systems for Electric , Hybrid Electric , Fuel Cell , and Plug-In Hybrid Electric Vehicles : State of the Art,” vol. 59, no. 6, pp. 2806–2814, 2010.
- [30] J. Jiang *et al.*, “Recent Advances in Metal Oxide-based Electrode Architecture Design for Electrochemical Energy Storage,” pp. 5166–5180, 2012.
- [31] Y. Yue and H. Liang, “3D Current Collectors for Lithium-Ion Batteries : A Topical Review,” vol. 1800056, pp. 1–20, 2018.
- [32] B. S. K. M. A. W. V. S. J. Hassoun, *Lithium batteries Advanced Technologies and Applications*, First. 2013 John Wiley & Sons, Inc. Published, 2013.
- [33] D. . Abraham, R. . Twesten, M. Balasubramanian, I. Petrov, J. McBreen, and K. Amine, “Surface changes on LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> particles during testing of high-power lithium-ion cells,” *Electrochem. commun.*, vol. 4, no. 8, pp. 620–625, Aug. 2002.
- [34] J. Li *et al.*, “An electrochemical–thermal model based on dynamic responses for lithium iron phosphate battery,” *J. Power Sources*, vol. 255, pp. 130–143, Jun. 2014.
- [35] M. Safari and C. Delacourt, “Modeling of a Commercial Graphite/LiFePO<sub>4</sub> Cell,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 5, p. A562, 2011.
- [36] J. Su *et al.*, “Journal of Solid State Chemistry A general solution-chemistry route to the synthesis Li M PO<sub>4</sub> ( M  $\frac{1}{4}$  Mn , Fe , and Co ) nanocrystals with [ 010 ] orientation for lithium ion batteries,” *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 11, pp. 2909–2919, 2011.
- [37] G.-A. N. and G. Pistoia, *Lithium Batteries*, 1st ed. US, 2003.
- [38] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu, and B. Y. Liaw, “Incremental Capacity Analysis and Close-to-Equilibrium OCV Measurements to Quantify Capacity Fade in Commercial Rechargeable Lithium Batteries,” pp. 454–457, 2006.
- [39] D. Anseán, M. González, J. C. Viera, V. M. García, C. Blanco, and M. Valledor, “Fast charging technique for high power lithium iron phosphate batteries: A cycle life analysis,” *J. Power Sources*, vol. 239, pp. 9–15, Oct. 2013.
- [40] J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. New York, 1987.
- [41] A. J. Bard, L. R. Faulkner, E. Swain, and C. Robey, *Fundamentals and Applications*. .
- [42] J. A. V. Butler, “Studies in heterogeneous equilibria. Part II.—The kinetic interpretation of the nernst theory of electromotive force,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 19, no. March, pp. 729–733, 1924.
- [43] J. Newman and W. Tiedemann, “Porous-electrode theory with battery applications,” *AIChE J.*,

- vol. 21, no. 1, pp. 25–41, Jan. 1975.
- [44] A. Jossen, “Fundamentals of battery dynamics,” *J. Power Sources*, vol. 154, no. 2, pp. 530–538, Mar. 2006.
- [45] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Second Edi. New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2005.
- [46] J. N. karen E. Thomas-Ayey, *Electrochemical Systems*, Third. 2004.
- [47] A. Nyman, T. G. Zavalis, R. Elger, M. Behm, and G. Lindbergh, “Analysis of the Polarization in a Li-Ion Battery Cell by Numerical Simulations,” pp. 1236–1246, 2010.
- [48] J. Huang and J. Zhang, “Theory of Impedance Response of Porous Electrodes: Simplifications, Inhomogeneities, Non-Stationarities and Applications,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 9, pp. A1983–A2000, Jul. 2016.
- [49] D. Ansean, V. M. Garcia, M. Gonzalez, J. C. Viera, C. Blanco, and J. L. Antuna, “DC internal resistance during charge: Analysis and study on LiFePO<sub>4</sub> batteries,” in *2013 World Electric Vehicle Symposium and Exhibition (EVS27)*, 2013, pp. 1–11.
- [50] J. Newman and K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*. 2004.
- [51] B. V. Ratnakumar, M. C. Smart, L. D. Whitcanack, and R. C. Ewell, “The impedance characteristics of Mars Exploration Rover Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 159, no. 2, pp. 1428–1439, 2006.
- [52] J E B Randles, “Kinetics of rapid electronic reaction,” *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 1, p. 11, 1947.
- [53] USABC, “Electric Vehicle Battery Test Procedures - Rev. 2,” *United States Advanced Battery Consortium*, no. January. p. 129, 1996.
- [54] D. Liu and G. Cao, “Engineering nanostructured electrodes and fabrication of film electrodes for efficient lithium ion intercalation,” *Energy Environ. Sci.*, pp. 1218–1237, 2010.
- [55] G. E. Blomgren, “The Development and Future of Lithium Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 1, pp. A5019–A5025, Dec. 2017.
- [56] B. M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, and P. Novak, “Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries,” no. 10, pp. 725–763, 1998.
- [57] J. M. Tarascon and M. Armand, “Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries,” *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 359–367, 2001.
- [58] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, “Li-ion battery materials: present and future,” *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, Jun. 2015.
- [59] I. T. de la Energía, “INFORME E-2-RESULTADOS DEL DESARROLLO DE LOS COMPONENTES. Estudio y desarrollo de componentes para microbaterías y biopilas MICROBATERIAS,” Paterna (Valencia), 2015.
- [60] J. M. D. Tascón, “Materiales de carbono : estructuras y formas Carbon materials : their structures and types,” vol. 40, no. 1997, pp. 149–159, 2007.
- [61] F. Cirkel, *Graphite: its properties, occurrence, refining and uses*. Ottawa, Canada, 1907.
- [62] Herold A., “Bulletin de la Société Chimique de France,” vol. 187, p. 999.
- [63] J. R. Dahn, “Phase diagram of Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 17, pp. 9170–9177, Nov. 1991.
- [64] D. Van Schalkwijk, W.A.; Scrosati, B.; Aurbach, *Advances in lithium-ion batteries*. New York, NY, USA., 2002.
- [65] Z. Chen, I. Belharouak, Y.-K. Sun, and K. Amine, “Titanium-Based Anode Materials for Safe Lithium-Ion Batteries,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 8, pp. 959–969, Feb. 2013.
- [66] A. S. Aricò *et al.*, “Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices,”

vol. 4, no. May, 2005.

- [67] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, "Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials," *Science* (80-. ), vol. 270, no. 5236, pp. 590–593, Oct. 1995.
- [68] N. A. Kaskhedikar and J. Maier, "Lithium Storage in Carbon Nanostructures," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 25–26, pp. 2664–2680, Jul. 2009.
- [69] J. Xu, Y. Dou, Z. Wei, J. Ma, Y. Deng, and Y. Li, "Recent Progress in Graphite Intercalation Compounds for Rechargeable Metal ( Li , Na , K , Al ) -Ion Batteries," vol. 1700146, 2017.
- [70] A. E. Authority and P. E. F. Lefevour, "United States Patent (19)," no. 19, 1982.
- [71] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, "Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density," *Mater. Res. Bull.*, vol. 15, no. 6, pp. 783–789, Jun. 1980.
- [72] S. Tobishima, "A consideration of lithium cell safety," pp. 882–886, 1999.
- [73] C. Doh *et al.*, "Thermal and electrochemical behaviour of C / Li x CoO 2 cell during safety test," vol. 175, pp. 881–885, 2008.
- [74] N. Williard, W. He, C. Hendricks, and M. Pecht, "Lessons Learned from the 787 Dreamliner Issue on Lithium-Ion Battery Reliability," *Energies*, vol. 6, no. 9, pp. 4682–4695, Sep. 2013.
- [75] M. M. Thackeray, "Manganese oxides for lithium batteries," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 25, no. 1–2, pp. 1–71, Jan. 1997.
- [76] "Battery University." [Online]. Available: [https://batteryuniversity.com/learn/article/types\\_of\\_lithium\\_ion](https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion).
- [77] J. B. G. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, "Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, 1997.
- [78] L. Laffont *et al.*, "Study of the LiFePO<sub>4</sub> /FePO<sub>4</sub> Two-Phase System by High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 23, pp. 5520–5529, Nov. 2006.
- [79] P. V. Braun, J. Cho, J. H. Pikul, W. P. King, and H. Zhang, "High power rechargeable batteries," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 16, no. 4, pp. 186–198, Aug. 2012.
- [80] M. Dubarry and A. Devie, "Fast charging technique for high power LiFePO<sub>4</sub> batteries: A mechanistic analysis of aging Fast charging technique for high power LiFePO<sub>4</sub> batteries: A mechanistic analysis of aging," no. July, 2016.
- [81] T. Bibienne, "Les différentes chimies des batteries lithium-ion et leurs usages industriels," Université de Montréal, 2016.
- [82] O. Li, S. Li, R. Younesi, G. M. Veith, P. Johansson, and D. K. Edstro, "Environmental Science Lithium salts for advanced lithium batteries :," no. II, pp. 1905–1922, 2015.
- [83] "Wenige.Liquid electrolyte systems for advanced lithium batteries.pdf." .
- [84] P. B. B. Y. Wang, *Lithium-ion batteries solid-electrolyte interphase*. London: University of South Carolina, 2004.
- [85] B. Scrosati and J. Garche, "Lithium batteries : Status , prospects and future," vol. 195, pp. 2419–2430, 2010.
- [86] N. Choi *et al.*, "Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors Angewandte," pp. 9994–10024.
- [87] Y. M. Lee, Y. Lee, Y. Kang, and K. Young, "Nature of Tris ( pentafluorophenyl ) borane as a Functional Additive and Its Contribution to High Rate Performance in Lithium-Ion Secondary Battery," pp. 198–201, 2010.
- [88] J. C. Burns *et al.*, "Impedance Reducing Additives and Their Effect on Cell Performance," vol. 159, no. 7, 2012.

- [89]S. S. Zhang, "A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries," vol. 162, no. July, pp. 1379–1394, 2006.
- [90]D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, and M. Schmidt, "On the use of vinylene carbonate ( VC ) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries," vol. 47, pp. 1423–1439, 2002.
- [91]Y. Hu, W. Kong, H. Li, X. Huang, and L. Chen, "Experimental and theoretical studies on reduction mechanism of vinyl ethylene carbonate on graphite anode for lithium ion batteries," vol. 6, pp. 126–131, 2004.
- [92]R. Petibon *et al.*, "Comparative study of electrolyte additives using electrochemical impedance spectroscopy on symmetric cells," *J. Power Sources*, vol. 251, pp. 187–194, 2014.
- [93]Q. Li, J. Chen, L. Fan, X. Kong, and Y. Lu, "ScienceDirect Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond," 2016.
- [94]J. Vetter *et al.*, "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 147, no. 1–2, pp. 269–281, 2005.
- [95]E. Peled and S. Menkin, "Review—SEI: Past, Present and Future," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 7, pp. A1703–A1719, Jun. 2017.
- [96]E. Peled, D. Golodnitsky, and J. Penciner, "The Anode/Electrolyte Interface," in *Handbook of Battery Materials*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, pp. 419–456.
- [97]S. Jin, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, and D. L. Wood, "The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase ( SEI ) and its relationship to formation cycling \*," *Carbon N. Y.*, vol. 105, pp. 52–76, 2016.
- [98]M. Dubarry, C. Truchot, and B. Y. Liaw, "Cell degradation in commercial LiFePO<sub>4</sub> cells with high-power and high-energy designs," *J. Power Sources*, vol. 258, pp. 408–419, 2014.
- [99]P. Verma, P. Maire, and P. Novák, "A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 22, pp. 6332–6341, Sep. 2010.
- [100]S.-H. Lee, H.-G. You, K.-S. Han, J. Kim, I.-H. Jung, and J.-H. Song, "A new approach to surface properties of solid electrolyte interphase on a graphite negative electrode," *J. Power Sources*, vol. 247, pp. 307–313, Feb. 2014.
- [101]V. A. Agubra and J. W. Fergus, "The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode," *J. Power Sources*, vol. 268, pp. 153–162, Dec. 2014.
- [102]P. Arora, "Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 10, p. 3647, 1998.
- [103]M. Dubarry, C. Truchot, and B. Y. Liaw, "Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model," *J. Power Sources*, vol. 219, pp. 204–216, 2012.
- [104]A. Gajjar, A. Kulkarni, A. Ekad, T. Pawar, and A. Taksale, "Battery Electric Vehicles : Review and," pp. 1154–1163, 2018.
- [105]"Lithium Battery Ageing," *WOS*, 2020. [Online]. Available: <https://apps.webofknowledge.com>.
- [106]A. David, "HIGH POWER Li-ION BATTERY PERFORMANCE: A MECHANISTIC ANALYSIS OF AGING," 2015.
- [107]M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kaszlejna, K. Nechev, and R. . Staniewicz, "Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions," *J. Power Sources*, vol. 97–98, pp. 13–21, Jul. 2001.
- [108]M. Broussely *et al.*, "Main aging mechanisms in Li ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 146, no. 1–2, pp. 90–96, 2005.
- [109]V. Agubra and J. Fergus, "Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms," *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 4, pp. 1310–1325, Mar. 2013.

- [110]J. G. M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, “Aging mechanisms of lithium cathode materials,” *J. Power Sources*, vol. 127, pp. 58–4, 2004.
- [111]K. Uddin, S. Perera, W. Widanage, L. Somerville, and J. Marco, “Characterising Lithium-Ion Battery Degradation through the Identification and Tracking of Electrochemical Battery Model Parameters,” *Batteries*, vol. 2, no. 2, p. 13, Apr. 2016.
- [112]M. R. Palacín, “Understanding ageing in Li-ion batteries: a chemical issue,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 13, pp. 4924–4933, 2018.
- [113]T. Waldmann *et al.*, “Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 10, pp. A2149–A2164, Aug. 2016.
- [114]C. Pastor-Fernández, T. F. Yu, W. D. Widanage, and J. Marco, “Critical review of non-invasive diagnosis techniques for quantification of degradation modes in lithium-ion batteries,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 109, pp. 138–159, Jul. 2019.
- [115]A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, and D. Riu, “A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications,” *J. Power Sources*, vol. 241, pp. 680–689, Nov. 2013.
- [116]X. Han, M. Ouyang, L. Lu, J. Li, Y. Zheng, and Z. Li, “A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electrical vehicle: Aging mechanism identification,” *J. Power Sources*, vol. 251, pp. 38–54, Apr. 2014.
- [117]C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. Mcturk, P. G. Bruce, and D. A. Howey, “Degradation diagnostics for lithium ion cells,” *J. Power Sources*, vol. 341, pp. 373–386, 2017.
- [118]Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, and C. Chen, “Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery,” *J. Power Sources*, vol. 208, pp. 210–224, Jun. 2012.
- [119]D. Anseán *et al.*, “Operando lithium plating quantification and early detection of a commercial LiFePO<sub>4</sub> cell cycled under dynamic driving schedule,” *J. Power Sources*, vol. 356, pp. 36–46, Jul. 2017.
- [120]M. Petzl and M. A. Danzer, “Nondestructive detection , characterization , and quanti fi cation of lithium plating in commercial lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 254, pp. 80–87, 2014.
- [121]T. Waldmann, B.-I. Hogg, and M. Wohlfahrt-Mehrens, “Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review,” *J. Power Sources*, vol. 384, pp. 107–124, Apr. 2018.
- [122]M. Dolle, L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin, and J. Tarascon, “Live Scanning Electron Microscope Observations of Dendritic Growth in Lithium Ö Polymer Cells,” pp. 286–289, 2002.
- [123]T. Waldmann *et al.*, “Interplay of Operational Parameters on Lithium Deposition in Lithium-Ion Cells: Systematic Measurements with Reconstructed 3-Electrode Pouch Full Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 7, pp. A1232–A1238, Apr. 2016.
- [124]J. Vetter *et al.*, “Ageing mechanisms in lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 147, no. 1–2, pp. 269–281, 2005.
- [125]H.-F. Jin, Z. Liu, Y.-M. Teng, J. Gao, and Y. Zhao, “A comparison study of capacity degradation mechanism of LiFePO<sub>4</sub>-based lithium ion cells,” *J. Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 445–448, Apr. 2009.
- [126]J. Christensen and J. Newman, “Cyclable Lithium and Capacity Loss in Li-Ion Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 4, p. A818, 2005.
- [127]K. Uddin, G. H. Chouchelamane, C. Pastor-fern, W. D. Widanage, and J. Marco, “A Comparison between Electrochemical Impedance Spectroscopy and Incremental Capacity-Differential Voltage as Li-ion Diagnostic Techniques to Identify and Quantify the Effects of Degradation Modes within Battery Management Systems,” vol. 360, 2017.
- [128]A. J. B. and L. R. Faulkner, “Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*,” *Russ. J. Electrochem.*, vol. 38, pp. 1364–1365, 2002.

- [129]V. García Fernández, C. Blanco Viejo, D. Anseán González, M. González Vega, Y. Fernández Pulido, and J. Alvarez Antón, “Thermal Analysis of a Fast Charging Technique for a High Power Lithium-Ion Cell,” *Batteries*, vol. 2, no. 4, p. 32, 2016.
- [130]S. C. Chen, C. C. Wan, and Y. Y. Wang, “Thermal analysis of lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 140, no. 1, pp. 111–124, Jan. 2005.
- [131]M. Klett *et al.*, “Non-uniform aging of cycled commercial LiFePO<sub>4</sub>/graphite cylindrical cells revealed by post-mortem analysis,” *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 126–137, 2014.
- [132]M. Kassem, J. Bernard, R. Revel, S. Pélissier, F. Duclaud, and C. Delacourt, “Calendar aging of a graphite/LiFePO<sub>4</sub> cell,” *J. Power Sources*, vol. 208, pp. 296–305, Jun. 2012.
- [133]E. Sarasketa-Zabala, I. Gandiaga, L. M. Rodriguez-Martinez, and I. Villarreal, “Calendar ageing analysis of a LiFePO<sub>4</sub>/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions,” *J. Power Sources*, vol. 272, pp. 45–57, Dec. 2014.
- [134]A. J. Smith, J. C. Burns, D. Xiong, and J. R. Dahn, “Interpreting High Precision Coulometry Results on Li-ion Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 10, p. A1136, 2011.
- [135]C. Blanco, L. Sanchez, M. Gonzalez, J. C. Anton, V. Garcia, and J. C. Viera, “An Equivalent Circuit Model With Variable Effective Capacity for LiFePO<sub>4</sub> Batteries,” *IEEE Trans. Veh. Technol.*, vol. 63, no. 8, pp. 3592–3599, Oct. 2014.
- [136]H. Hongwen, X. Rui, Z. Xiaowei, S. Fengchun, and F. JinXin, “State-of-Charge Estimation of the Lithium-Ion Battery Using an Adaptive Extended Kalman Filter Based on an Improved Thevenin Model,” *Veh. Technol. IEEE Trans.*, vol. 60, no. 4, pp. 1461–1469, 2011.
- [137]C. Zhang, L. Y. Wang, X. Li, W. Chen, G. G. Yin, and J. Jiang, “Robust and Adaptive Estimation of State of Charge for Lithium-Ion Batteries,” *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 62, no. 8, pp. 4948–4957, 2015.
- [138]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.
- [139]Orazem, “Electrochemical Impedance Spectroscopy,” in *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley, 2008, pp. 427–438.
- [140]A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, vol. 32, no. 32. London: Kluwer Academic/Plenum, 1999.
- [141]Kasey, “EIS Measurement of a Very Low Impedance Lithium Ion Battery,” *Gamry Application Note*, pp. 1–6, 2011.
- [142]E. Joseph, *Teoría y problemas circuitos eléctricos*. 1970.
- [143]A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. London, 2014.
- [144]G. Instruments, “Quick Check of EIS System Performance,” *Gamry Application Note*, 2012. [Online]. Available: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/quick-check-of-eis-system-performance/>.
- [145]F. Fasmin and R. Srinivasan, “Review—Nonlinear Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 7, pp. H443–H455, May 2017.
- [146]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.
- [147]M. V. Reddy, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari, “Preparation and Characterization of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> and LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.4</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> by Molten Salt Synthesis for Li Ion Batteries,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 31, pp. 11712–11720, Aug. 2007.
- [148]M. D. Levi, K. Gamolsky, D. Aurbach, U. Heider, and R. Oesten, “On electrochemical impedance measurements of Li<sub>x</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> and Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> intercalation electrodes,” *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 11, pp. 1781–1789, 2000.

- [149]J. Li, E. Murphy, J. Winnick, and P. A. Kohl, "Studies on the cycle life of commercial lithium ion batteries during rapid charge-discharge cycling," *J. Power Sources*, vol. 102, no. 1–2, pp. 294–301, 2001.
- [150]Y. Fernández Pulido, C. Blanco, D. Anseán, V. M. García, F. Ferrero, and M. Valledor, "Determination of suitable parameters for battery analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, vol. 106, no. D1, pp. 1–11, 2017.
- [151]H. A. Kiehne, *Battery Technology Handbook*, 2nd ed. 2003.
- [152]D. L. Reddy, *Handbook of Batteries*, 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002.
- [153]P. Drude, "Zur Elektronentheorie der Metalle," *Ann. Phys.*, vol. 306, no. 3, pp. 566–613, 1900.
- [154]A. B. Keith Oldham, Jan Myland, *Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2012.
- [155]G. Gouy, "Compt. Rend.," *J. Phys.*, vol. 149, p. 654, 1910.
- [156]D.L. Chapman, "Philos. Mag.," vol. 25, p. 475, 1913.
- [157]H. O. S e r n- Hamburg;, "ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN DOPPELSCHICHT.," *ZEITSCHRIFT FOR ELEKTROCHEMIE*, vol. 30, p. 508, 1924.
- [158]D. C. Grahame, "The electrical double layer and the theory of electrocapillarity," *Chem. Rev.*, vol. 41, no. 3, pp. 441–501, 1947.
- [159]E. Barsoukov and J. R. Macdonald, Eds., *Impedance Spectroscopy*. Wiley, 2005.
- [160]L. R. Bard, A. J., & Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications," 2001.
- [161]B. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. New York, 2009.
- [162]J. A. V. Butler, "Studies in heterogeneous equilibria. Part II. The kinetic interpretation of the Nernst theory of electromotive force," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 19, pp. 729–733, 1924.
- [163]T. Osaka, D. Mukoyama, and H. Nara, "Review—Development of Diagnostic Process for Commercially Available Batteries, Especially Lithium Ion Battery, by Electrochemical Impedance Spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 14, pp. A2529–A2537, 2015.
- [164]P. Agarwal, "Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 7, p. 1917, 1992.
- [165]H. A. Kramers, "Phys. Zeit," 1929, pp. 30, 521.
- [166]J. Tian, R. Xiong, and Q. Yu, "Fractional-Order Model-Based Incremental Capacity Analysis for Degradation State Recognition of Lithium-Ion Batteries," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 66, no. 2, pp. 1576–1584, 2019.
- [167]R. de Levie, "On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects," *Electrochim. Acta*, vol. 8, no. 10, pp. 751–780, 1963.
- [168]E. Warburg, "Ueber die Spitzenentladung," *Ann. der Phys. und Chemie*, vol. 303, no. 1, pp. 69–83, 1899.
- [169]J. E. B. Randles, "Kinetics of rapid electrode reactions," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 1, p. 11, 1947.
- [170]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.
- [171]P. Córdoba-Torres, T. J. Mesquita, and R. P. Nogueira, "Toward a better characterization of constant-phase element behavior on disk electrodes from direct impedance analysis: Methodological considerations and mass transport effects," *Electrochim. Acta*, vol. 92, pp. 323–334, Mar. 2013.

- [172]A. Lasia, “Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications,” in *Modern Aspects of Electrochemistry*, and R. E. W. B.E. Conway, J.O’M. Bockris, Ed. US: Springer, 2002, pp. 143–248.
- [173]J. Illig, J. P. Schmidt, M. Weiss, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, “Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO<sub>4</sub>-cells,” *J. Power Sources*, vol. 239, pp. 670–679, 2013.
- [174]P. a Lindahl, M. a Cornachione, and S. R. Shaw, “A Time-Domain Least Squares Approach to Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *Ieee Trans. Instrum. Meas.*, vol. 61, no. 12, pp. 3303–3311, 2012.
- [175]P. Weißkamp, P. Haußmann, and J. Melbert, “600-A Test System for Aging Analysis of Automotive Li-Ion Cells With High Resolution and Wide Bandwidth,” *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 65, no. 7, pp. 1–10, 2016.
- [176]G. Dotelli, R. Ferrero, P. G. Stampino, and S. Latorrata, “Analysis and compensation of PEM fuel cell instabilities in low-frequency EIS measurements,” *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 63, no. 7, pp. 1693–1700, 2014.
- [177]A. H.A. Kramers, “Congr. Intern. Fisici.,” 1927, p. Como 2, 545.
- [178]M. Toll, “electrek,” *Regenerative braking: how it works and is it worth it in small EVs?* [Online]. Available: <https://electrek.co/2018/04/24/regenerative-braking-how-it-works/>.
- [179]H. W. Bode, “Network Analysis and Feedback Amplifier Design.”
- [180]D. D. Macdonald, “Application of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical systems,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. October, pp. 2316–2319, 1985.
- [181]J. M. Esteban and M. E. Orazem, “On the Application of the Kramers-Kronig Relations to Evaluate the Consistency of Electrochemical Impedance Data,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 1, pp. 67–76, 1991.
- [182]Orazem, “Electrochemical Impedance Spectroscopy,” in *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley, 2008, pp. 427–438.
- [183]B. A. Boukamp, “Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry,” *Solid State Ionics*, vol. 62, no. 1–2, pp. 131–141, 1993.
- [184]M. Urquidi-Macdonald, S. Real, and D. D. Macdonald, “Applications of Kramers—Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data—III. Stability and linearity,” *Electrochim. Acta*, vol. 35, pp. 1559–1566, 1990.
- [185]B. J. Dougherty and S. I. Smedley, *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*. Philadelphia: ASTM, 1993.
- [186]P. Agarwal, M. E. Orazem, and L. H. Garcia-Rubio, “The influence of error structure on interpretation of impedance spectra,” *Electrochim. Acta*, vol. 41, pp. 1017–1022, 1996.
- [187]B. a. Boukamp, “A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 6, p. 1885, 1995.
- [188]J. Y. Song, H. H. Lee, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, “Two- and three-electrode impedance spectroscopy of lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 111, no. 2, pp. 255–267, 2002.
- [189]J. Xu, C. C. Mi, B. Cao, and J. Cao, “A new method to estimate the state of charge of lithium-ion batteries based on the battery impedance model,” *J. Power Sources*, vol. 233, pp. 277–284, 2013.
- [190]K. Takei, K. Kumai, Y. Kobayashi, and H. Miyashiro, “Cycle life estimation of lithium secondary battery by extrapolation method and accelerated aging,” *J. Power Sources*, vol. 98, pp. 697–701, 2001.
- [191]J. H. Frédéric Bernat, “Batteries A 123,” 2008. [Online]. Available: <https://www.pobot.org/Batteries-A123.html?lang=fr>.



- [192]S. Buller, *The attached dissertation work Contents*. 2003.
- [193]D. Anseán, M. González, C. Blanco, J. C. Viera, Y. Fernández, and V. M. García, “Lithium-ion battery degradation indicators via incremental capacity analysis,” *Conf. Proc. - 2017 17th IEEE Int. Conf. Environ. Electr. Eng. 2017 1st IEEE Ind. Commer. Power Syst. Eur. IEEEIC / I CPS Eur. 2017*, 2017.
- [194]T. Note, “Understanding the Specifications of your Potentiostat.” pp. 1–6, 2016.
- [195]G. Instruments, “Reference 3000. Potentiostat / Galvanostat / ZRA Operator ’ s Manual,” *ReVision*. Canada, 2010.
- [196]C. Edouard, M. Petit, C. Forgez, J. Bernard, and R. Revel, “Parameter sensitivity analysis of a simplified electrochemical and thermal model for Li-ion batteries aging,” *J. Power Sources*, vol. 325, pp. 482–494, 2016.
- [197]V. García Fernández, C. Blanco Viejo, D. Anseán González, M. González Vega, Y. Fernández Pulido, and J. Alvarez Antón, “Thermal Analysis of a Fast Charging Technique for a High Power Lithium-Ion Cell,” *Batteries*, vol. 2, no. 4, p. 32, 2016.
- [198]A. Christensen and A. Adebisoyi, “Using on-board electrochemical impedance spectroscopy in battery management systems,” in *2013 World Electric Vehicle Symposium and Exhibition (EVS27)*, 2013, vol. i, pp. 1–7.
- [199]F. Huet, “A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries,” *J. Power Sources*, vol. 70, no. 1, pp. 59–69, 1998.
- [200]D. N. Wong, D. A. Wetz, J. M. Heinzl, and A. N. Mansour, “Characterizing rapid capacity fade and impedance evolution in high rate pulsed discharged lithium iron phosphate cells for complex, high power loads,” *J. Power Sources*, vol. 328, pp. 81–90, Oct. 2016.
- [201]Y. F. Pulido, C. Blanco, D. Anseán, M. González, J. C. Viera, and V. M. García, “Effect of aging on C/LFP battery impedance: Operating conditions to which the impedance has minimal variations,” *Conf. Proc. - 2017 17th IEEE Int. Conf. Environ. Electr. Eng. 2017 1st IEEE Ind. Commer. Power Syst. Eur. IEEEIC / I CPS Eur. 2017*, no. Cell 1, 2017.
- [202]I. A123 Systems, “High Power Lithium Ion ANR26650M1A.” Watertown, Massachusetts, 2009.
- [203]H. C. D. Anseán, M. González, J.C. Viera, V.M. García, J.L. Antuña, “Evaluation of Lithium iron phosphate batteries for electric vehicles application,” 2012.
- [204]M. Dubarry, N. Qin, and P. Brooker, “Calendar aging of commercial Li-ion cells of different chemistries – A review,” *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 9, pp. 106–113, Jun. 2018.
- [205]Y. Ye, Y. Shi, N. Cai, J. Lee, and X. He, “Electro-thermal modeling and experimental validation for lithium ion battery,” *J. Power Sources*, vol. 199, pp. 227–238, Feb. 2012.
- [206]M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, and A. M. Sastry, “A review of conduction phenomena in Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 7904–7929, Dec. 2010.
- [207]M. Safari and C. Delacourt, “Aging of a Commercial Graphite/LiFePO<sub>4</sub> Cell,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 10, p. A1123, 2011.
- [208]E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard, V. Sauvant-Moynot, and F. Huet, “A Simplified Electrochemical and Thermal Aging Model of LiFePO<sub>4</sub> -Graphite Li-ion Batteries: Power and Capacity Fade Simulations,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 4, pp. A616–A628, Feb. 2013.
- [209]C. HEADQUARTERS and I. A123 Systems, “ANR26650M1-B.” [Online]. Available: <https://www.batteryspace.com/prod-specs/6610.pdf>.
- [210]K. R. Cooper and M. Smith, “Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement,” *J. Power Sources*, vol. 160, no. 2, pp. 1088–1095, Oct. 2006.
- [211]C. B. Anseán, D., V.M. García, M. González, J.C. Viera, J.C. Antón, “Efficient Fast-Charging Strategies for Li-Ion Batteries,” in *In 28th International Electric Vehicle Symposium and Exhibition 2015, EVS 2015.*, 2015.

- [212]GAO/RCED-95-234 and E. Vehicles, “Report to the Ranking Minority Member, Committee on Governmental Affairs, United States Senate,” 1995.
- [213]M. Dubarry, C. Truchot, and B. Y. Liaw, “Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model,” *J. Power Sources*, vol. 219, pp. 204–216, Dec. 2012.
- [214]V. A. Sethuraman, N. Van Winkle, D. P. Abraham, A. F. Bower, and P. R. Guduru, “Real-time stress measurements in lithium-ion battery negative-electrodes,” *J. Power Sources*, vol. 206, pp. 334–342, 2012.
- [215]V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan, and R. Kostecki, “Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 11, pp. 3655–3660, 2010.
- [216]V. FUENTES, “Tesla estrena el precalentamiento de baterías: porque no todos los Tesla viven en la soleada California,” 2018.
- [217]B. calientes para el M. X. | TESLA, “Tesla introduce el precalentamiento de baterías,” 2018.
- [218]K. R. K. A. H. M. Berdichevsky, “System and method for battery preheating,” US7741816B2, 2018.
- [219]R. DAHN, Jeffery, “(12) International application published under the patent cooperation treaty (PCT),” 2019.
- [220]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.
- [221]V. F. Lvovich, *Impedance spectroscopy. Applications to electrochemical and dielectric phenomena*. Cambridge, UK: Wiley, 2012.
- [222]D. Li *et al.*, “A hybrid phase-transition model of olivine LiFePO<sub>4</sub> for the charge and discharge processes,” *J. Power Sources*, vol. 233, pp. 299–303, 2013.
- [223]J. Ross Macdonald, “Three to six ambiguities in immittance spectroscopy data fitting,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 17, p. 175004, 2012.
- [224]R. Takasu, K. Sekine, and T. Takamura, “Faradaic adsorption of Li on carbon. A novel concept for the capacity of the anode of the Li-ion secondary batteries,” *J. Power Sources*, vol. 81–82, pp. 224–228, Sep. 1999.
- [225]H.-H. Lee, C.-C. Wan, and Y.-Y. Wang, “Identity and thermodynamics of lithium intercalated in graphite,” *J. Power Sources*, vol. 114, no. 2, pp. 285–291, Mar. 2003.
- [226]C. Huang, S. Zhuang, and F. Tu, “Electrode/Electrolyte Interfacial Behaviors of LiCoO<sub>2</sub>/Mixed Graphite Li-Ion Cells during Operation and Storage,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 2, pp. A376–A382, 2013.
- [227]M. Itagaki, K. Honda, Y. Hoshi, and I. Shitanda, “In-situ EIS to determine impedance spectra of lithium-ion rechargeable batteries during charge and discharge cycle,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 737, pp. 78–84, Jan. 2015.
- [228]J. Huang, H. Ge, Z. Li, and J. Zhang, “Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy of a Three-Electrode Lithium-Ion Battery during Pulse Charge and Discharge,” *Electrochim. Acta*, vol. 176, pp. 311–320, Sep. 2015.
- [229]Gamry, “Equivalent Circuit Modeling Using the Gamry EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy Software,” vol. 0, p. 11, 2003.
- [230]J. A. Nelder, R. Mead, B. J. a Nelder, and R. Mead, “A simplex method for function minimization,” *Comput. J.*, vol. 7, pp. 308–313, 1964.
- [231]M. Dubarry and B. Y. Liaw, “Identify capacity fading mechanism in a commercial LiFePO<sub>4</sub> cell,” *J. Power Sources*, vol. 194, no. 1, pp. 541–549, Oct. 2009.