



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA ELÉCTRICA - CONTROL

**ESTIMACIÓN DE ESTADO DE CARGA EN BATERÍAS DE IONES DE
LITIO Y CAPACITORES DE DOBLE CAPA ELÉCTRICA**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
JESÚS ALFREDO VELÁZQUEZ HERNÁNDEZ

TUTOR PRINCIPAL
DR. LUIS AGUSTÍN ÁLVAREZ ICAZA LONGORIA
INSTITUTO DE INGENIERÍA

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO, 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Jaime Alberto Moreno Pérez
Secretario: Dr. Tang Yu Xu
1er. Vocal: Dr. Luis A. Álvarez Icaza Longoria
2do. Vocal: Dr. Jesús Álvarez Calderón
3er. Vocal: Dr. Gerardo René Espinosa Pérez

La tesis se realizó en el Instituto de Ingeniería, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Luis Agustín Álvarez Icaza Longoria

Para mamá

Reconocimientos

Este trabajo no hubiese sido posible sin el apoyo del Instituto de Ingeniería, del Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM y del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt). Es gracias a los recursos humanos y económicos de estas instituciones que es posible el desarrollo científico y tecnológico en México. Agradezco también al Dr. Luis Álvarez Icaza y al Dr. Aldo Romero el permitirme formar parte del equipo y orientarme en la dirección correcta.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Celdas de Li-Ion y capacitores DCE	2
1.2. Estimación del estado de carga	3
1.3. Planteamiento del problema	5
1.4. Estructura de la tesis	5
2. Modelos electroquímicos simplificados	6
2.1. Modelo de una celda Li-Ion	6
2.2. Modelo de un capacitor DCE	9
2.3. Modelos discretizados	12
2.3.1. Modelo de partícula única reducido de celdas Li-Ion	13
2.3.2. Modelo de electrodo único reducido	14
2.4. Cálculo del estado de carga	14
2.5. Observabilidad de los modelos reducidos	16
3. Observación	18
3.1. Diseño del observador para celdas Li-ion	18
3.1.1. Observador a partir del sistema discretizado	20
3.1.2. Condiciones iniciales del observador	25
3.2. Diseño del observador para capacitores DCE	25
3.2.1. Filtro de Kalman	28
4. Simulaciones	29
4.1. Simulación del observador para celdas Li-ion	29
4.2. Simulación del observador para capacitores DCE	34
4.2.1. Respuesta en frecuencia	40
5. Resultados experimentales con capacitores DCE	43
5.1. Capacitor Maxwell PC10	43
5.2. Capacitor Maxwell BCAP0150	49
6. Conclusiones	54

Bibliografía

56

Introducción

El incremento en la contaminación producida por las emisiones de gases de efecto invernadero debidas a los vehículos disminuye la calidad de vida de los habitantes de las ciudades. En la Ciudad de México, recientemente se ha modificado el Programa de Verificación Vehicular Obligatoria [Tanya Müller García (Secretaria del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal), 2015], para paliar el efecto negativo en la calidad del aire de la Zona Metropolitana del Valle de México.

El efecto de los contaminantes se ve potenciado de marzo a junio, durante la llamada *temporada de ozono*, en la que debido a la poca presencia de lluvia y vientos, los contaminantes se concentran en el Valle de México y, aunados a la radiación solar, producen altos niveles de ozono. Como resultado, aumentan los episodios y la duración de las contingencias ambientales [Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México), 2016].

Las consecuencias de la contaminación en la salud humana son diversas. Se pueden presentar daños al sistema nervioso central por las partículas de plomo en el aire, dolor de cabeza o mareos causados por el dióxido de azufre y el monóxido de carbono, irritación de ojos, nariz y garganta por el ozono y el dióxido de nitrógeno, problemas cardiovasculares y problemas de desarrollo fetal. Entre los grupos vulnerables a estos efectos, se encuentran los niños, los adultos mayores, los deportistas, los ciclistas y los asmáticos [Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal, 2015].

La industria automotriz ha dado como respuesta los vehículos eléctricos y los vehículos híbridos, por ejemplo el Honda Insight o el Toyota Prius [Hannan et al., 2014], que incorporan una máquina eléctrica adicional al motor de combustión interna. Uno de los objetivos de estos vehículos es que la energía que consumen sus motores eléctricos provenga de fuentes renovables, para disminuir las emisiones de gases e incrementar la calidad del aire en las ciudades. El gran problema de los vehículos eléctricos ha sido su limitada autonomía [Jorgensen, 2008], que ha ido mejorando notablemente a través de los años. En el caso de los vehículos híbridos, el reto reside en plantear estrategias de intercambio de potencia entre las diferentes fuentes de energía para maximizar la eficiencia del vehículo. Estos algoritmos requieren del conocimiento del estado de carga de las fuentes que utilice para la alimentación de la máquina eléctrica, usualmente

1. INTRODUCCIÓN

baterías y supercapacitores. Es precisamente este punto el que trata el presente trabajo, es decir, en el problema de la estimación del estado de carga de las celdas de iones de Litio (Li-Ion) y de los capacitores de doble capa eléctrica (DCE).

1.1. Celdas de Li-Ion y capacitores DCE

En 1800, Alessandro Volta, físico y pionero en los estudios de la electricidad tal como la conocemos hoy, envió una carta a la Real Sociedad de Londres para el Avance de la Ciencia Natural donde informaba que había descubierto una pila voltaica. Después de reproducir los experimentos satisfactoriamente, se le otorgó crédito por su descubrimiento. La pila consistía en colocar discos de zinc y cobre en serie, separados por un paño bañado en ácido sulfúrico como electrolito. Volta llegó a esta conclusión gracias a las observaciones de su colega Luigi Galvani, quien, durante un experimento descubrió que el anca de una rana sufría de espasmos musculares cuando entraba en contacto con dos metales distintos. Galvani le atribuyó esta energía a la rana y la llamó *electricidad animal*. Volta, por su parte, tenía la hipótesis de que este comportamiento se debía al uso de diferentes metales. Una batería puede definirse como un



Figura 1.1: Pila de Volta. Imagen: GuidoB [GFDL, CC-BY-SA-3.0, Wikimedia Commons]

dispositivo que convierte energía química en eléctrica y viceversa mediante reacciones de óxido-reducción. A la fecha, su esencia no ha cambiado desde el diseño de Volta, consiste de dos metales diferentes llamados electrodos sumergidos en un medio con iones libres llamado electrolito. Los electrodos se encuentran aislados eléctricamente por un separador, para forzar a los electrones a circular por el circuito externo, energizando el dispositivo conectado a la batería. Los materiales para la fabricación de electrodos y electrolitos se escogen por su capacidad de carga, costo, peso y facilidad de fabricación. Las celdas Li-Ion se usan para aplicaciones móviles debido a que el Litio es el metal más ligero (6.94 g mol^{-1}) y más electropositivo (-3.01 V , comparado con el electrodo estándar de hidrógeno) en la Tabla Periódica [Moura, 2015].

Un capacitor es un dispositivo eléctrico formado por un dos superficies conductoras separadas por un material dieléctrico. Cuando se someten las placas a una diferencia de potencial, adquieren una determinada carga eléctrica, positiva en una de ellas y negativa en la otra, almacenando energía en forma de campo eléctrico. Los capacitores de doble capa eléctrica (DCE), capacitores electroquímicos o supercapacitores, tienen una doble capa eléctrica hecha de un material nanoporoso (por ejemplo, carbón activado) que mejora la capacidad de almacenamiento. Los valores de capacitancia de estos dispositivos pueden alcanzar los 3,000 F. Los supercapacitores tienen como ventajas sobre las baterías un ciclo de vida más largo (alrededor de 500,000 ciclos, frente a 2,000 de las baterías), menor resistencia interna (menores pérdidas por calentamiento) y una buena reversibilidad. Sin embargo, la cantidad de energía almacenada por unidad de peso (densidad de energía) es de entre 3 y 5 Whkg^{-1} , mientras que la densidad de energía de una batería Li-Ion es de aproximadamente 140 Whkg^{-1} [Hannan et al., 2014]. Debido a que las características físicas de cada dispositivo se complementan, lo recomendable es utilizarlos en conjunto en un vehículo híbrido, para aumentar su eficiencia, densidad de energía y desempeño [Conway y Pell, 2003; Hannan et al., 2014].

1.2. Estimación del estado de carga

El estado de carga (usualmente abreviado SoC) es la fracción, normalmente expresada como porcentaje, de la capacidad total de una celda electroquímica que está disponible para utilizarse posteriormente [Dell y Rand, 2001]. El estado de salud (conocido en la literatura como SoH), es una medida de la capacidad de la batería para almacenar y entregar energía.

Existe una gran cantidad de trabajos sobre estimación del estado de carga y de salud de las celdas de iones de Litio, sin embargo, muchos de ellos están basados en modelos de circuito equivalente [Bhangu et al., 2005; Chun et al., 2015; Dong et al., 2016; Hu et al., 2010; Vasebi et al., 2008]. Estos modelos son sencillos, muchas veces lineales, relacionan la entrada (corriente) y la salida (voltaje en las terminales) con precisión, pero no proveen de una interpretación física directa de sus variables internas con las de las celdas electroquímicas. En [Hu et al., 2010] se usa un observador de Luenberger adaptable para estimar el SoC y los parámetros del modelo de circuito equivalente,

su resultado mantiene el error del SoC menor a 2.4% comparado contra datos de un modelo de mayor orden y validación experimental de la entrada y la salida. En [Huet, 1998] se establece que el SoC y el SoH influyen en la impedancia interna de la batería, y que la temperatura es un factor importante a bajas frecuencias. En [Partovibakhsh y Liu, 2015] se utiliza un filtro de Kalman extendido para estimar el SoC y parámetros del modelo de circuito equivalente, adicionalmente, se estiman las covarianzas de los ruidos de proceso y de salida, concluyendo que es necesario adaptar los parámetros del modelo continuamente para obtener resultados satisfactorios.

Por otra parte, los modelos electroquímicos están basados en leyes físicas y químicas que reproducen de manera precisa los fenómenos del proceso de carga/descarga de celdas Li-Ion y capacitores DCE. Esto es especialmente útil, ya que las variables y parámetros de estos modelos tienen interpretación física directa. La desventaja de estos modelos es su complejidad, ya que involucran ecuaciones en derivadas parciales y algebraicas, no lineales. Resolver estas ecuaciones es computacionalmente costoso y requiere de software especializado. Bajo suposiciones razonables, los modelos electroquímicos pueden reducirse a versiones simplificadas sin perder sus propiedades esenciales [Romero-Becerril, 2015]. Estos modelos se han usado para comprender mejor los fenómenos que ocurren dentro de las baterías y supercapacitores, para poder alcanzar mejores diseños, pero pocos con propósitos de control y/u observación.

Utilizando modelos electroquímicos, se han propuesto estrategias de observación y estimación de parámetros directamente con el modelo en derivadas parciales. En [Moura et al., 2012, 2014] se proponen observadores en derivadas parciales usando Backstepping para probar convergencia. En [Moura et al., 2014] se propone también estimar los parámetros del modelo utilizando aproximaciones de Padé. Este tipo de observador en derivadas parciales es usado de igual forma en Tang et al. [2015]. En [Klein et al., 2013] proponen usar una copia de la planta con un término de inyección del error de salida (voltaje y temperatura) con excelentes resultados, sin embargo, no se tiene prueba de la convergencia del observador debido a la complejidad del modelo.

En general, los observadores basados en modelos electroquímicos representan una carga computacional fuerte, lo cual es un obstáculo para su implementación, siendo esto una fuerte motivación para el presente trabajo. En [Romero-Becerril, 2015] se plantea utilizar el estimador de [Pourgholi y Majd, 2011], sin embargo, esto no es numéricamente factible.

En el caso de los capacitores DCE, se han realizado muy pocos trabajos relacionados con el estado de carga, principalmente porque los modelos existentes no estaban orientados a la teoría de control [Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2010]. En [Nadeau et al., 2014] se utiliza un filtro de Kalman extendido sobre un modelo de circuito equivalente de 3 bandas, concluyen que la fórmula para calcular la energía de un capacitor lleva a resultados erróneos debido que los fenómenos físicos internos asociados a la carga del capacitor crean estados inobservables. Utilizando redes neuronales artificiales, [Weigert et al., 2011] obtienen excelentes resultados, sin usar ningún modelo. Con modelos electroquímicos, se encuentra el trabajo de [Drummond y Duncan, 2015]. Si bien se prueba mediante derivadas de Lie que el modelo es localmente observable, al reali-

zar la linealización del modelo se encuentran estados no observables. Este problema se corrige usando un sistema de control que permite que las trayectorias del observador sean asintóticamente estables.

1.3. Planteamiento del problema

La predicción correcta del estado de carga de las baterías es necesaria no sólo por razones de seguridad, sino para una mejor utilización de la batería [Klein et al., 2013]. El SoC es crucial en vehículos eléctricos para plantear estrategias de control de flujo de potencia, como se reporta en [Becerra et al., 2011] y en [Mendoza-Soto y Alvarez-Icaza, 2012]. La adición de supercapacitores a las fuentes de energía de los vehículos híbridos plantearía el problema de contar con una medición correcta de su estado de carga, para incorporarla a los esquemas de control existentes.

En este trabajo, se pretende recuperar el estado de carga crítico (SoCc) y el estado de carga promedio, referido simplemente como estado de carga (SoC), en baterías de Li-Ion y supercapacitores utilizando modelos electroquímicos discretizados espacialmente. Para lograrlo, se diseñan observadores cuya convergencia se prueba utilizando la estructura del sistema, tomando mediciones del voltaje (salida) y la corriente (entrada) en las terminales de la celda de Li-Ion y de los supercapacitores.

1.4. Estructura de la tesis

En el Capítulo 2 se resume la deducción del modelo de partícula única de celdas Li-Ion y del modelo de electrodo único de capacitores DCE como se plantean en [Romero-Becerril, 2015]. En el Capítulo 3 se plantean esquemas de observación y se proporcionan pruebas y condiciones de convergencia. El Capítulo 4 integra los resultados de las simulaciones, utilizando los modelos discretizados y, previo a la etapa experimental, se simula con datos recuperados de la resolución de los modelos electroquímicos en derivadas parciales.

En el Capítulo 5 se presentan pruebas experimentales con capacitores DCE y se comparan contra los resultados de simulación. El Capítulo 6 incluye conclusiones sobre los resultados obtenidos y el trabajo en curso, adicionalmente, se plantean varias direcciones hacia las cuales puede extenderse la investigación.

Modelos electroquímicos simplificados

En este capítulo se resume la deducción de los modelos de partícula única (MPU) y de electrodo único (MEU) para celdas Li-Ion y capacitores DCE tal como se reportan en [Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2011, 2012; Romero-Becerril, 2015]. Posteriormente, se presentan los modelos discretizados con los que se diseñarán los observadores. Los parámetros mostrados en este capítulo y las simulaciones del Capítulo 4 están basadas en la celda de Li-ion de aplicación automotriz de 6 Ah, 72 celdas a 276 V reportada en [Smith y Wang, 2006] y el capacitor Maxwell PC10 de 10 F, 2.5 V reportado en [Sikha et al., 2005].

2.1. Modelo de una celda Li-Ion

El modelo se conoce como modelo de partícula única, debido a que las partículas activas de cada electrodo se modelan como pequeñas esferas de radio uniforme R_s , como la que se muestra en la Figura 2.1.

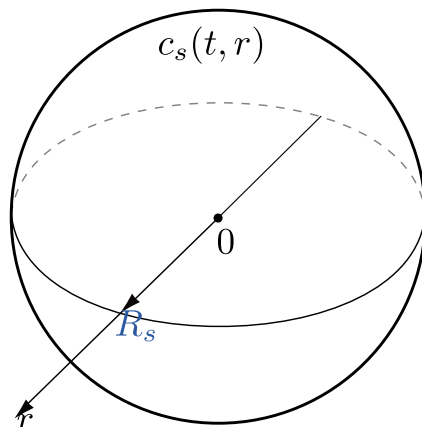


Figura 2.1: Partícula representativa del material receptor.

Para este modelo, la concentración de iones de litio en estado sólido $c_s(t, r)$ se encuentra normalizada con respecto a su valor máximo c_{sm} , y la coordenada radial r se normaliza con respecto al radio R_s de la partícula, tal que

$$\zeta = \frac{c_s}{c_{sm}} \quad \text{y} \quad \xi = \frac{r}{R_s}, \quad (2.1)$$

Adicionalmente, se supone que se trabaja a frecuencias menores a 100 Hz y que la celda opera a corrientes bajas. Estas suposiciones reducen significativamente la complejidad del modelo. La ecuación que representa la difusión de iones de litio en estado sólido en la partícula representativa del electrodo negativo es:

$$\frac{\partial \zeta^-}{\partial t} = \frac{D_s^-}{(R_s^-)^2} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \zeta^-}{\partial \xi} \right) \quad \text{con} \quad \zeta^-(0, \xi) = \zeta_0^-(\xi) \quad (2.2a)$$

$$\frac{\partial \zeta^-}{\partial \xi} = 0 \quad \text{en} \quad \xi = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \zeta^-}{\partial \xi} = \frac{-R_s^-}{FSD_s^- a^- c_{sm}^- \ell^-} i_d \quad \text{en} \quad \xi = 1 \quad (2.2b)$$

y la de difusión de iones de litio en la partícula representativa del electrodo positivo:

$$\frac{\partial \zeta^+}{\partial t} = \frac{D_s^+}{(R_s^+)^2} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \zeta^+}{\partial \xi} \right) \quad \text{con} \quad \zeta^+(0, \xi) = \zeta_0^+(\xi) \quad (2.3a)$$

$$\frac{\partial \zeta^+}{\partial \xi} = 0 \quad \text{en} \quad \xi = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \zeta^+}{\partial \xi} = \frac{R_s^+}{FSD_s^+ a^+ c_{sm}^+ \ell^+} i_d \quad \text{en} \quad \xi = 1 \quad (2.3b)$$

Tabla 2.1: Parámetros físicos de la batería de Li-Ion de [Smith y Wang, 2006], tomada de [Romero-Becerril, 2015]

Parámetro	Símbolo	Valor
Coeficiente de difusión de Li ⁺ en estado sólido	D_s^-	$2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
	D_s^+	$3.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Radio de la partícula representativa	R_s^-	$1 \times 10^{-4} \text{ cm}$
	R_s^+	$1 \times 10^{-4} \text{ cm}$
Área efectiva de contacto ^a	a^-	17400 cm^{-1}
	a^+	15000 cm^{-1}
Espesor de cada elemento	ℓ^-	$50 \times 10^{-4} \text{ cm}$
	ℓ^{sep}	$25.4 \times 10^{-4} \text{ cm}$
	ℓ^+	$36.4 \times 10^{-4} \text{ cm}$
Conductividad efectiva de la solución ^a	κ^-	$10.87 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$
	κ^{sep}	$20.08 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$
	κ^+	$10.77 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$
Concentración máxima de Li ⁺ en estado sólido	c_{sm}^-	$16.1 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$
	c_{sm}^+	$23.9 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$

Continúa en la siguiente página

2. MODELOS ELECTROQUÍMICOS SIMPLIFICADOS

Tabla 2.1 – continúa de la página anterior

Densidad de corriente de intercambio	Fj_0^- Fj_0^+	$3.6 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ $2.6 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$
Estequiometría al 0% del EdC	ζ_0^- ζ_0^+	0.126 0.936
Estequiometría al 100% del EdC	ζ_{100}^- ζ_{100}^+	0.676 0.442
Superíndices	–	Electrodo negativo
	<i>sep</i>	Separador
	+	Electrodo positivo
Sección transversal de la celda	S	10452 cm^2
Resistencia combinada de la película en la interfase	R_f^{cel}	$20 \Omega \text{ cm}^2$
Constante de Faraday	F	96487 C mol^{-1}
Constante de los gases ideales	R	$8.3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Temperatura absoluta	T	$293.15 \text{ K (20}^\circ\text{C)}$

^aCalculados a partir de datos tomados de la referencia

los parámetros físicos de los que depende se pueden encontrar en la Tabla 2.1. La fracción superficial se define como

$$\zeta_s(t) = \zeta(t, \xi = 1). \quad (2.4)$$

El voltaje (función de salida) es

$$V = -U^-(\zeta_s^-) + U^+(\zeta_s^+) - (\varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + R_{cel}) i_d, \quad (2.5)$$

donde $\zeta_s^\pm = \zeta^\pm(t, \xi = 1)$ se refiere a las fracciones molares de iones de Litio en la superficie de las esferas y $U^\pm(\zeta_s^\pm)$ son funciones que representan los potenciales de equilibrio de los electrodos de las celdas, i_d es la corriente aplicada y R_{cel} es la resistencia óhmica total de la celda, definida como

$$R_{cel} = \frac{1}{S} \left(\frac{\ell^-}{\kappa^- + \sigma^-} + \frac{\ell^{sep}}{\kappa^{sep}} + \frac{\ell^+}{\kappa^+ + \sigma^+} + \frac{R_f^-}{a^- \ell^-} + \frac{R_f^+}{a^+ \ell^+} \right), \quad (2.6)$$

Normalmente, las funciones de los potenciales de equilibrio se obtienen ajustando curvas a datos experimentales fuera de línea, pero, como se reporta en [Romero-Becerril, 2015], un enfoque más sistemático para obtener expresiones que representen estos potenciales es la teoría de la energía libre de Gibbs (en exceso). En este marco teórico, los potenciales de equilibrio $U^\pm(\zeta_s^\pm)$ tienen tres componentes de la forma

$$U(\zeta_s^\pm) = U_0^\pm + U_N^\pm(\zeta_s^\pm) + U_E^\pm(\zeta_s^\pm). \quad (2.7)$$

dnde U_0^\pm es el potencial estándar del electrodo, en general constante. $U_N^\pm(\zeta_s^\pm)$ es el potencial ideal o de Nernst, el cual representa la variación del potencial de equilibrio

con respecto a la fracción molar normalizada ζ_s^\pm . En condiciones ideales a temperatura ambiente ($T=20^\circ\text{C}=293.5\text{ K}$), y se determina por la función

$$U_N^\pm(\zeta_s^\pm) = \frac{RT}{F} [\ln(1-\zeta_s^\pm) - \ln \zeta_s^\pm], \quad (2.8)$$

Finalmente, el potencial en exceso $U_E^\pm(\zeta_s^\pm)$ indica la diferencia entre el comportamiento ideal y la variación experimental observada en el potencial U^\pm con respecto a ζ_s^\pm . En general, U_E^\pm es un término arbitrario y se diseña para cada aplicación específica. En el caso de celdas Li-Ion se ha usado tanto la expansión de Wohl [Verbrugge y Koch, 1996]

$$U_E(\zeta_s) = \sum_{k=1}^N \vartheta_k \zeta_s^k, \quad (2.9)$$

como la expansión de Redlich-Kister [Karthikeyan et al., 2008]

$$U_E(\zeta_s) = \vartheta_1(2\zeta_s - 1) + \sum_{k=2}^N \vartheta_k [2(k+1)(\zeta_s^2 - \zeta_s) + 1](2\zeta_s - 1)^{k-2}, \quad (2.10)$$

las cuales son combinaciones lineales de polinomios de diferentes bases. En [Romero-Becerril, 2015] se comparan los perfiles de varios potenciales de equilibrio de electrodos negativos y positivos de celdas Li-Ion reportados en la literatura, correspondientes a las combinaciones ánodo-cátodo más comunes, contra aproximaciones basadas en las expansiones de Wohl y Redlich-Kister. En este trabajo, se considera un electrodo negativo de grafito (LiC_6) y un electrodo positivo de fosfato de hierro-litio (LiFePO_4) y se utiliza la expansión de Redlich-Kister para expresar el potencial en exceso. Se toman los coeficientes de Redlich-Kister con menor error medio cuadrático, de acuerdo a [Romero-Becerril, 2015], resumidos en la Tabla 2.2. Para terminar de definir el potencial de equilibrio, para los datos reportados en la Tabla 2.2, se tiene que:

$$\begin{aligned} U_0^- &= 1.3919 \times 10^{-1} \text{ V} \\ U_0^+ &= 4.2596 \text{ V} \end{aligned}$$

Para completar el modelo, es necesario incluir las impedancias debidas a la cinética de las reacciones en los electrodos, definidas como

$$\varrho^-(\zeta_s^-) = \vartheta_c^- [(1 - \zeta_s^-)\zeta_s^-]^{-\frac{1}{2}} \quad \text{y} \quad \varrho^+(\zeta_s^+) = \vartheta_c^+ [(1 - \zeta_s^+)\zeta_s^+]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

2.2. Modelo de un capacitor DCE

El modelo de electrodo único (MEU) del supercapacitor en este trabajo, se toma de [Romero-Becerril, 2015]. Este modelo es válido bajo las siguientes suposiciones:

1. Los electrodos son simétricos, es decir, de igual geometría y composición.

2. MODELOS ELECTROQUÍMICOS SIMPLIFICADOS

Tabla 2.2: Coeficientes de Redlich-Kister para expresar el potencial en exceso, tomados de [Romero-Becerril, 2015]

Parámetro	Electrodo Negativo	Electrodo Positivo
ϑ_1	-4.0706×10^{-2}	-2.0226×10^0
ϑ_2	4.6757×10^{-2}	1.6762×10^0
ϑ_3	-2.4812×10^{-2}	-1.5251×10^0
ϑ_4	1.5887×10^{-1}	1.4057×10^0
ϑ_5	-1.1084×10^{-1}	-1.0412×10^0
ϑ_6	-3.5091×10^{-1}	3.8032×10^{-1}
ϑ_7	1.0546×10^{-1}	1.0937×10^{-2}
ϑ_8	6.4430×10^{-1}	--
ϑ_9	-1.8040×10^{-2}	--
ϑ_{10}	-6.2510×10^{-1}	--
ϑ_{11}	-2.0120×10^{-1}	--
ϑ_{11}	4.1228×10^{-1}	--

2. El capacitor opera dentro de los límites nominales de corriente y tensión.

La primera suposición es conveniente desde el punto de vista de la manufactura de estos dispositivos. La segunda es razonable y, en términos generales, es posible considerar que se cumple. La distribución del potencial $\eta(t, x)$ en el electrodo negativo está dada por

$$\frac{\partial \eta^-}{\partial t} = \frac{1}{a^- C_e^-} \frac{\kappa^- \sigma^-}{\kappa^- + \sigma^-} \frac{\partial^2 \eta^-}{\partial x^2} \quad \text{con} \quad \eta^-(0, x) = \eta_0^-(x) \quad \text{para} \quad 0 \leq x \leq \ell^-, \quad (2.12)$$

con condiciones de frontera

$$\frac{\partial \eta^-}{\partial x} = \frac{-i_d}{S \sigma^-} \quad \text{en} \quad x = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \eta^-}{\partial x} = \frac{i_d}{S \kappa^-} \quad \text{en} \quad x = \ell^-, \quad (2.13)$$

para el electrodo positivo es muy similar

$$\frac{\partial \eta^+}{\partial t} = \frac{1}{a^+ C_e^+} \frac{\kappa^+ \sigma^+}{\kappa^+ + \sigma^+} \frac{\partial^2 \eta^+}{\partial x^2} \quad \text{con} \quad \eta^+(0, x) = \eta_0^+(x) \quad \text{para} \quad \ell^{sep} \leq x \leq \ell^{cel}, \quad (2.14)$$

con $\ell^{cel} = \ell^- + \ell^{sep} + \ell^+$ y cuyas condiciones de frontera son

$$\frac{\partial \eta^+}{\partial x} = \frac{i_d}{S \kappa^+} \quad \text{en} \quad x = \ell^{sep} \quad \text{y} \quad \frac{\partial \eta^+}{\partial x} = \frac{-i_d}{S \sigma^+} \quad \text{en} \quad x = \ell^{cel}. \quad (2.15)$$

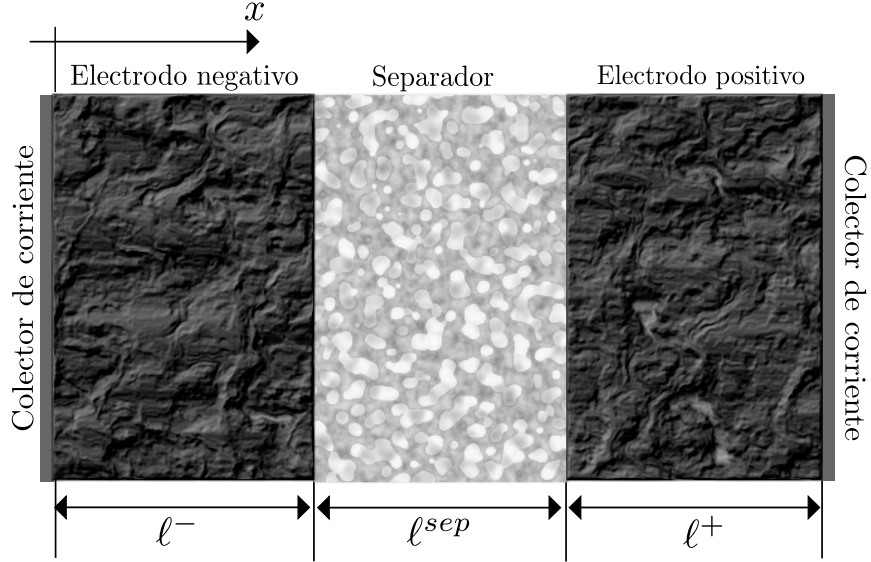


Figura 2.2: Esquema de un capacitor de doble capa eléctrica.

La función de salida (voltaje) tiene la forma

$$v_d = \frac{-\kappa^-}{\kappa^- + \sigma^-} \eta^-|_{x=0} - \frac{\sigma^-}{\kappa^- + \sigma^-} \eta^-|_{x=\ell^-} + \frac{\sigma^+}{\kappa^+ + \sigma^+} \eta^+|_{x=\ell^{sep}} + \frac{\kappa^+}{\kappa^+ + \sigma^+} \eta^+|_{x=\ell^{cel}} - \frac{1}{S} \left(\frac{\ell^-}{\kappa^- + \sigma^-} + \frac{\ell^{sep}}{\kappa^{sep}} + \frac{\ell^+}{\kappa^+ + \sigma^+} \right) i_d. \quad (2.16)$$

La suposición sobre la simetría entre los electrodos hace posible que $\kappa = \kappa^\pm$, $\sigma = \sigma^\pm$, $\ell = \ell^\pm$, $a = a^\pm$, $C_e = C_e^\pm$, $\eta^-|_{x=0} = -\eta^+|_{x=\ell^{cel}}$ y $\eta^-|_{x=\ell^-} = -\eta^+|_{x=\ell^{sep}}$. Luego, es posible representar la dinámica del capacitor considerando uno de los electrodos, por simplicidad, se escoge el positivo. La segunda suposición implica que la capacitancia específica de los electrodos C_e es un parámetro constante. De esta forma, el modelo de electrodo único (MEU) es

$$\frac{\partial \eta^+}{\partial t} = \frac{1}{aC_e} \frac{\kappa\sigma}{\kappa + \sigma} \frac{\partial^2 \eta^+}{\partial x^2} \quad \text{con} \quad \eta^+(0, x) = \eta_0^+(x) \quad \text{para} \quad \ell^{sep} \leq x \leq \ell^{cel} \quad (2.17a)$$

$$\frac{\partial \eta^+}{\partial x} = \frac{i_d}{S\kappa} \quad \text{en} \quad x = \ell^{sep} \quad \text{y} \quad \frac{\partial \eta^+}{\partial x} = \frac{-i_d}{S\sigma} \quad \text{en} \quad x = \ell^{cel}, \quad (2.17b)$$

y la función de salida se reduce a

$$v_d = \frac{2\sigma}{\kappa + \sigma} \eta^+|_{x=\ell^{sep}} + \frac{2\kappa}{\kappa + \sigma} \eta^+|_{x=\ell^{cel}} - \frac{1}{S} \left(\frac{2\ell}{\kappa + \sigma} + \frac{\ell^{sep}}{\kappa^{sep}} \right) i_d. \quad (2.18)$$

Finalmente, haciendo $\eta = \eta^+$ y normalizando la coordenada longitudinal sobre el electrodo positivo de la manera $\xi = (x + \ell^{sep})/\ell$, el MEU queda como

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{1}{aC_e \ell^2} \frac{\kappa\sigma}{\kappa + \sigma} \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} \quad \text{con} \quad \eta(0, \xi) = \eta_0(\xi) \quad \text{para} \quad 0 \leq \xi \leq 1 \quad (2.19)$$

2. MODELOS ELECTROQUÍMICOS SIMPLIFICADOS

con condiciones de frontera:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \xi} = \frac{\ell}{S\kappa} i_d \quad \text{en } \xi = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \eta}{\partial \xi} = \frac{-\ell}{S\sigma} i_d \quad \text{en } \xi = 1 \quad (2.20)$$

Función de salida:

$$v_d = \frac{2\sigma}{\kappa + \sigma} \eta|_{\xi=0} + \frac{2\kappa}{\kappa + \sigma} \eta|_{\xi=1} - \frac{1}{S} \left(\frac{2\ell}{\kappa + \sigma} + \frac{\ell^{sep}}{\kappa^{sep}} \right) i_d \quad (2.21)$$

Los parámetros considerados en este trabajo, se encuentran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Parámetros de un capacitor DCE Maxwell PC 10 F [Sikha et al., 2005], tomada de [Romero-Becerril, 2015]

Parámetro	Símbolo	Valor
Conductividad nominal del substrato sólido	σ_0	100 S m ⁻¹
Conductividad nominal de la solución electrolítica	κ_0	5 S m ⁻¹
Porosidad de los electrodos	ϵ	0.38
Constante de Bruggeman de los electrodos	$brug$	1.5
Porosidad del separador	ϵ^{sep}	0.7
Constante de Bruggeman del separador	$brug^{sep}$	0
Conductividad efectiva del substrato	σ	$\sigma = \sigma_0(1 - \epsilon)$
Conductividad efectiva de la solución electrolítica	κ	$\kappa = \kappa_0\epsilon^{brug}$
Espesor de los electrodos	ℓ	3.76×10^{-4} m
Espesor del separador	ℓ^{sep}	0.52×10^{-4} m
Sección transversal del capacitor DCE	S	1.61×10^{-3} m ²
Constante de tiempo	$\tau = aC_e\ell^2\left(\frac{\kappa+\sigma}{\kappa\sigma}\right)$	4.217 s
Tensión máxima en las terminales	v_m	2.5 V

2.3. Modelos discretizados

En este capítulo se presentan los los modelos de partícula única (MPU) de celdas Li-Ion y de electrodo único (MEU) de capacitores DCE en versiones de orden reducido, las cuales resultan al aproximar los modelos electroquímicos con los métodos de elemento finito y cuadratura diferencial. En [Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2011; Romero-Becerril, 2015] se presentan comparaciones entre los diferentes métodos de discretización en la coordenada espacial con distintas mallas y órdenes. Se propone un

criterio frecuencial para la elección del orden de las aproximaciones en cada electrodo, consistente en escoger el ancho de banda del modelo reducido tal que cubra la mayor parte del espectro en frecuencia de la señal de corriente aplicada. Para este primer criterio, se concluye que el mejor es el método de cuadratura diferencial polinomial con una malla proveniente de una distribución Chebyshev-Gauss-Lobatto (DCGL) de orden 19 para el electrodo negativo y 14 para el positivo. En el caso de los capacitores DCE, se utiliza también el modelo resultante de la discretización con cuadratura diferencial polinomial y la misma malla. El orden bajo el criterio espectral resulta ser 10, mientras que, utilizando un segundo criterio, basado en residuos, que propone analizar el efecto que tiene la entrada sobre el estado valuado en los puntos de interés, basta con 6. En el Capítulo 4 se realizan simulaciones utilizando ambos órdenes, a manera de comparación.

2.3.1. Modelo de partícula única reducido de celdas Li-Ion

La ecuación de estado del modelo de partícula única reducido (MPUR) contiene dos submodelos desacoplados, uno por cada electrodo (negativo $-$ y positivo $+$), tal que

$$\begin{bmatrix} \dot{\zeta}^- \\ \dot{\zeta}^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vartheta_a^- A^- & 0 \\ 0 & \vartheta_a^+ A^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \zeta^+ \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -\vartheta_b^- B_n^- \\ \vartheta_b^+ B_n^+ \end{bmatrix} i_d \quad \text{con} \quad \begin{bmatrix} \zeta^-(0) \\ \zeta^+(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \zeta_0^- \\ \zeta_0^+ \end{bmatrix}, \quad (2.22)$$

donde todas las matrices son de dimensiones adecuadas. Cada submodelo describe la dinámica de la fracción estequiométrica de iones de litio $\zeta(t, \xi)$ sobre los puntos interiores del radio discretizado de la partícula representativa correspondiente [Romero-Becerril, 2015]. En ambos, la señal de entrada es la corriente $i_d(t)$. La función de salida es (2.5).

Cada subvector de estado es del orden que se discutió al inicio de este capítulo, es decir, $\zeta^-(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}^{\nu^-}$ y $\zeta^+(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}^{\nu^+}$. Donde ν^- y ν^+ corresponden al orden de la aproximación para cada electrodo, discutidos al inicio de esta sección. El orden total del modelo es $n = \nu^- + \nu^+$. Las fracciones molares de iones de litio en la superficie ($\zeta_s^\pm = \zeta^\pm(t, \xi=1)$) de las partículas representativas, necesarias para evaluar la función de salida, se calculan con las funciones

$$\zeta_s^- = C_n^- \zeta^- - \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} d_{n,n}^- i_d \quad \text{y} \quad \zeta_s^+ = C_n^+ \zeta^+ + \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} d_{n,n}^+ i_d, \quad (2.23)$$

$d_{n,n}^\pm$ es un parámetro muy cercano a cero, entonces, se calculará ζ_s como

$$\zeta_s^- = C_n^- \zeta^- \quad \text{y} \quad \zeta_s^+ = C_n^+ \zeta^+. \quad (2.24)$$

Los parámetros ϑ del modelo se definen como

$$\begin{aligned} \vartheta_a^- &= \frac{D_s^-}{(R_s^-)^2}, & \vartheta_b^- &= \frac{1}{FSR_s^- a^- c_{sm}^- \ell^-}, & \vartheta_c^- &= \frac{RT}{F^2 S \sqrt{c_e^0} a^- c_{sm}^- k_0^- \ell^-}, \\ \vartheta_a^+ &= \frac{D_s^+}{(R_s^+)^2}, & \vartheta_b^+ &= \frac{1}{FSR_s^+ a^+ c_{sm}^+ \ell^+}, & \vartheta_c^+ &= \frac{RT}{F^2 S \sqrt{c_e^0} a^+ c_{sm}^+ k_0^+ \ell^+}, & \vartheta_d &= R_{cel}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

2.3.2. Modelo de electrodo único reducido

Como se reporta en [Romero-Becerril, 2015], la dinámica de la distribución del potencial eléctrico en la doble capa a lo largo del electrodo positivo de un capacitor DCE se describe, sobre los puntos interiores de la malla de discretización, con la ecuación de estado

$$\dot{\eta} = \vartheta_a A \eta + \vartheta_b (B_1 - \vartheta_c B_n) i_d \quad \text{con} \quad \eta(0) = \eta_0. \quad (2.26)$$

La función de salida, que corresponde al voltaje de salida del capacitor, es

$$v_d = \frac{2}{\vartheta_c + 1} \eta_1 + \frac{2\vartheta_c}{\vartheta_c + 1} \eta_n - \left(\frac{2\vartheta_c}{\vartheta_c + 1} \frac{\vartheta_b}{\vartheta_a} + \vartheta_d \right) i_d, \quad (2.27)$$

donde $\eta_1(t)$ y $\eta_n(t)$ son las aproximaciones de $\eta(t, \xi)$ en las fronteras, es decir

$$\eta_1 = C_1 \eta + \frac{\vartheta_b}{\vartheta_a} (d_{1,1} - \vartheta_c d_{1,n}) i_d \quad \text{y} \quad \eta_n = C_n \eta + \frac{\vartheta_b}{\vartheta_a} (d_{n,1} - \vartheta_c d_{n,n}) i_d \quad (2.28)$$

Los parámetros ϑ del modelo de electrodo único reducido (MEUR) son

$$\vartheta_a = \frac{1}{aC_e \ell^2} \frac{\kappa \sigma}{\kappa + \sigma}, \quad \vartheta_b = \frac{1}{aC_e \ell^2} \frac{\kappa \sigma}{\kappa + \sigma} \frac{\ell}{\kappa S}, \quad \vartheta_c = \frac{\kappa}{\sigma} \quad \text{y} \quad \vartheta_d = \frac{\ell^{sep}}{\kappa^{sep} S}. \quad (2.29)$$

2.4. Cálculo del estado de carga

Debido a que no requiere modelo, el Conteo de Coulomb es un método ampliamente usado para el cálculo del SoC. En términos generales consiste integrar la corriente aplicada y comparar el inventario calculado contra la capacidad nominal de la celda.

$$SoC(t) = \frac{1}{C} \left[C_0 - \frac{1}{3600} \int_{t_0}^t i_d(t) dt \right], \quad (2.30)$$

donde $C_0 = C(t_0)$ es la capacidad inicial y C es la capacidad nominal, definida como la cantidad de carga, en Ampere-hora, que puede ser extraída de una batería completamente cargada bajo condiciones específicas [Dell y Rand, 2001], es un parámetro de diseño de las celdas, especificado por el fabricante. Por ejemplo, si se tiene una batería de $C = 6$ Ah, quiere decir que dicha celda completamente cargada es capaz de proveer 6 A durante una hora. El SoC se define matemáticamente como el cociente

$$SoC(t) = \frac{Q_0 - Q(t)}{Q_m}, \quad (2.31)$$

donde $Q_0 = Q(t_0)$ es la carga inicial, Q_m la carga máxima y $Q(t)$ la carga en cualquier tiempo. El estado de carga crítico (SoCc) se calcula con la carga crítica Q_c , y está relacionado con la potencia que puede desarrollar la celda en el instante t [Romero-Becerril, 2015].

Para las baterías de Li-ion, el SoC debe calcularse con el electrodo dominante, es decir, aquel cuya constante de tiempo $\tau = R_s^2/D_s$ sea mayor [Romero-Becerril, 2015]. De acuerdo a los parámetros disponibles en la Tabla 2.1, el electrodo dominante sería el negativo, por lo que

$$SoCc(t) = \frac{\zeta_s^-(t) - \zeta_0^-}{\zeta_{100}^- - \zeta_0^-}, \quad (2.32)$$

ζ_{100}^- y ζ_0^- se pueden encontrar en la Tabla 2.1. El estado de carga promedio puede calcularse en cualquiera de los electrodos, por el principio de conservación de la masa [Klein et al., 2013]. El cálculo del SoC es muy similar al del estado de carga crítico, pero tomando la fracción promedio, esto es

$$SoC(t) = \frac{\zeta_p^-(t) - \zeta_0^-}{\zeta_{100}^- - \zeta_0^-} = \frac{\zeta_p^+(t) - \zeta_0^+}{\zeta_{100}^+ - \zeta_0^+}, \quad (2.33)$$

donde ζ_p es la fracción promedio, definida como la concentración de carga en el volumen de cada electrodo, normalizada y promediada en el volumen de la partícula esférica correspondiente, que, utilizando el modelo de partícula única se reduce a

$$\zeta_p^\pm = \int_0^1 3\zeta^\pm(t, \xi) d\xi. \quad (2.34)$$

En [Romero-Becerril, 2015] se muestra que

$$\zeta_p = C_p^\pm \zeta^\pm, \quad C_p = \pm 3(T_1 B_n)^{-1} T_1, \quad (2.35)$$

donde T_1 es el vector característico transpuesto asociado al valor característico nulo de la matriz $\vartheta_a^- A^-$ o $\vartheta_a^+ A^+$, respectivamente.

En los capacitores DCE, el SoC se calcula tradicionalmente como

$$SoC(t) = \frac{v(t) - v_0}{v_{100}}, \quad (2.36)$$

donde $v(t)$ es el voltaje medido en el instante t , v_{100} y v_0 son los voltajes en las terminales del capacitor completamente cargado y descargado, respectivamente. El SoC se calcula como

$$SoCc(t) = \frac{2\eta_c(t) - v_0}{v_{100} - v_0}, \quad (2.37)$$

donde

$$\eta_c = \frac{1}{\vartheta_c + 1} (C_1 + \vartheta_c C_n) \eta \quad (2.38)$$

es el potencial interfacial crítico de un electrodo. Por otro lado, el SoC se calcula con el cociente

$$SoC(t) = \frac{2\eta_p(t) - v_0}{v_{100} - v_0}, \quad (2.39)$$

2. MODELOS ELECTROQUÍMICOS SIMPLIFICADOS

donde $\eta_p(t)$ es el potencial en la capa eléctrica doble promediado en el volumen del electrodo. En [Romero-Becerril, 2015] se prueba que

$$\eta_p = C_p \eta, \quad C_p = (T_1 B_n)^{-1} T_1, \quad (2.40)$$

donde T_1 es es el vector característico transpuesto asociado al valor característico nulo de la matriz del sistema ($\vartheta_a A$).

2.5. Observabilidad de los modelos reducidos

En [Romero-Becerril, 2015] se presenta un análisis de las propiedades de observabilidad y controlabilidad de los modelos reducidos, concluyendo que tanto el MPU y el MEU son controlables y observables. En el caso del MPU, se linealiza la función de salida en un punto de operación. Se establece que el MPUR linealizado es observable, y por lo tanto el MPUR original es local y débilmente observable en cada punto de operación admisible, si se cumplen las siguientes condiciones [Romero-Becerril, 2015]:

1. El MPUR se obtuvo discretizando el MPU con alguno de los métodos revisados en [Romero-Becerril, 2015], tales que las matrices de observabilidad asociadas a los pares (A^-, C_n^-) y (A^+, C_n^+) de los subsistemas del electrodo negativo y positivo, respectivamente, son de rango completo por columnas.
2. Las matrices de discretización de estado y salida de un electrodo son diferentes con respecto a las del otro, es decir, $A^- \neq A^+$ y $C_n^- \neq C_n^+$.
3. Los coeficientes α_0^\pm caen dentro de alguno de los siguientes tres casos:

a) Los parámetros ϑ_c^\pm satisfacen

$$\vartheta_c^- < \frac{\min \left\{ \left| \frac{\partial U^-}{\partial \zeta_s^-} \right| \right\}}{\min \left\{ \left| \frac{\partial \rho^-}{\partial \zeta_s^-} \right| |i_d| \right\}} \quad \text{y} \quad \frac{\min \left\{ \left| \frac{\partial U^+}{\partial \zeta_s^+} \right| \right\}}{\min \left\{ \left| \frac{\partial \rho^+}{\partial \zeta_s^+} \right| |i_d| \right\}} \quad (2.41)$$

- b) La celda opera bajo descarga y las fracciones superficiales de iones de litio de los electrodos positivo y negativo se encuentran dentro de los intervalos $0 < \zeta_s^- < \frac{1}{2}$ y $\frac{1}{2} < \zeta_s^+ < 1$, respectivamente.
- c) No se aplica corriente a la celda y/o las funciones ρ^\pm se asumen constantes.

La primera condición no puede cumplirse numéricamente debido a que las matrices de observabilidad asociadas a los pares (A^\pm, C_n^\pm) tienen un número de condición que imposibilita tratar con ellas. Las pruebas del rango de la matriz de observabilidad, su determinante o la prueba de Popov-Belevitch-Hautus indican que el modelo no es observable. Sin embargo, teóricamente se prueba en [Romero-Becerril, 2015] que las matrices

de observabilidad son de rango completo. Al no poder satisfacer numéricamente esta condición, no pueden diseñarse esquemas de observación tradicionales, debido a que involucran resolver ecuaciones de Lyapunov, Ricatti o LMIs. En este trabajo, se supondrá que esta condición se satisface (teóricamente es cierto) y se utiliza la estructura del sistema para el diseño del observador.

La condición 2 es necesaria para garantizar el rango completo de la matriz de observabilidad. Para la tercera condición, los coeficientes α_0^\pm provienen de la linealización de la función de salida (2.5) alrededor de un punto de operación $(\zeta_0^-, \zeta_0^+, i_{d0})$, es decir

$$v_{d0} = [-\alpha_0^- C_n^- \quad \alpha_0^+ C_n^+] - (\beta_0^- + \beta_0^+ + \vartheta_d) i_{d0}, \quad (2.42)$$

donde

$$\alpha_0^- = \left. \begin{array}{l} \frac{\partial U^-}{\partial \zeta_s^-} \\ \frac{\partial \zeta_s^-}{\partial \rho^-} \end{array} \right|_{(\zeta_0^-, \zeta_0^+, i_{d0})} i_d, \quad (2.43a)$$

$$\alpha_0^+ = \left. \begin{array}{l} \frac{\partial U^+}{\partial \zeta_s^+} \\ \frac{\partial \zeta_s^+}{\partial \rho^+} \end{array} \right|_{(\zeta_0^-, \zeta_0^+, i_{d0})} i_d, \quad (2.43b)$$

$$\beta^- = -\alpha^- \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} d_{n,n}^- + \rho^- \left|_{(\zeta_0^-, \zeta_0^+, i_{d0})}, \quad (2.43c)$$

$$\beta^+ = -\alpha^+ \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} d_{n,n}^+ + \rho^+ \left|_{(\zeta_0^-, \zeta_0^+, i_{d0})}. \quad (2.43d)$$

Las condiciones 3a, 3b y 3c aseguran que las funciones α^\pm no se anulen. Además, si se cumplen, garantizan que $\alpha^\pm < 0$. En [Karthikeyan et al., 2008] se establece que las fracciones superficiales de los electrodos son $0.01 < \zeta_s^- < 0.8$ y $0.45 < \zeta_s^+ < 0.98$. La condición 2b abarca la mayor parte de estos rangos.

En el caso de los capacitores DCE, el modelo de orden $n = 10$ es no observable numéricamente, mientras que el de orden $n = 6$, sí. Las condiciones de observabilidad dadas en [Romero-Becerril, 2015] para este modelo establecen que el MEU es observable si

1. El MEUR se obtuvo discretizando el MEU por medio del método de diferencias finitas o del método de cuadratura diferencial junto con mallas simétricas con respecto al centro del dominio espacial.
2. El parámetro ϑ_c satisface $0 < \vartheta_c < 1$.

Las cuales se cumplen para los efectos de este trabajo.

Observación

3.1. Diseño del observador para celdas Li-ion

En [Klein et al., 2013] se propone un observador de la forma

$$\begin{aligned}\dot{\zeta}^- &= \frac{D_s^-}{R_s^2} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \hat{\zeta}^-}{\partial \xi} \right) + \gamma^- (V - \hat{V}) \\ \dot{\zeta}^+ &= \frac{D_s^+}{R_s^2} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \hat{\zeta}^+}{\partial \xi} \right) - \gamma^+ (V - \hat{V}).\end{aligned}\tag{3.1}$$

Donde γ^\pm debe cumplir con el balance de masa, esto es, el total de iones de Litio en estado sólido de la celda, n_{Li} , siempre permanece constante. Esta cantidad es posible encontrarla sumando el total de la concentración de cada electrodo y en cada partícula única, esto es

$$n_{Li} = \frac{D_s^- l^- a^-}{\frac{4\pi}{3} R_s^3} \int_0^{R_s} 4\pi r^2 c_s^- dr + \frac{D_s^+ l^+ a^+}{\frac{4\pi}{3} R_s^3} \int_0^{R_s} 4\pi r^2 c_s^+ dr,\tag{3.2}$$

recordando las normalizaciones (2.1), se tiene

$$\begin{aligned}n_{Li} &= \frac{D_s^- l^- a^-}{\frac{4\pi}{3} R_s^3} \int_0^1 4\pi R_s^3 \xi^2 c_s^- d\xi + \frac{D_s^+ l^+ a^+}{\frac{4\pi}{3} R_s^3} \int_0^1 4\pi R_s^3 \xi^2 c_s^+ d\xi, \\ n_{Li} &= 3D_s^- l^- a^- c_{sm}^- \int_0^1 \xi^2 \zeta^- d\xi + D_s^+ l^+ a^+ c_{sm}^+ \int_0^1 \xi^2 \zeta^+ d\xi,\end{aligned}\tag{3.3}$$

tomando la derivada de (3.3) respecto al tiempo

$$\begin{aligned}
 \dot{n}_{Li} &= 3D_s^- l^- a^- c_{csm}^- \int_0^1 \xi^2 \frac{\partial \zeta^-}{\partial t} d\xi + D_s^+ l^+ a^+ c_{csm}^+ \int_0^1 \xi^2 \frac{\partial \zeta^+}{\partial t} d\xi \\
 &= \frac{3(D_s^-)^2 l^- a^- c_{csm}^-}{R_s^2} \int_0^1 \xi^2 \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \zeta^-}{\partial \xi} \right) d\xi + \frac{3(D_s^+)^2 l^+ a^+ c_{csm}^+}{R_s^2} \int_0^1 \xi^2 \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \zeta^+}{\partial \xi} \right) d\xi \\
 &= \frac{3(D_s^-)^2 l^- a^- c_{csm}^-}{R_s^2} \left(\frac{\partial \zeta^-}{\partial \xi} \Big|_0^1 \right) + \frac{3(D_s^+)^2 l^+ a^+ c_{csm}^+}{R_s^2} \left(\frac{\partial \zeta^+}{\partial \xi} \Big|_0^1 \right),
 \end{aligned}$$

sustituyendo condiciones de frontera

$$\begin{aligned}
 \dot{n}_{Li} &= \frac{3(D_s^-)^2 l^- a^- c_{csm}^-}{R_s^2} \left(\frac{-R_s}{FSD_s^- l^- a^- c_{csm}^-} \right) i + \frac{3(D_s^+)^2 l^+ a^+ c_{csm}^+}{R_s^2} \left(\frac{-R_s}{FSD_s^+ l^+ a^+ c_{csm}^+} \right) i, \\
 \dot{n}_{Li} &= \frac{-3D_s^-}{FSDR_s} i + \frac{3D_s^+}{FSDR_s} i = 5.057 \times 10^{-17} i \approx 0.
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

El resultado no es exactamente cero debido a las simplificaciones del modelo, sin embargo, es muy cercano a serlo. Tomando en cuenta que el observador debe cumplir también con el balance de masa, se pueden obtener las condiciones que deben cumplir las ganancias γ^\pm , es decir

$$\begin{aligned}
 \dot{n}_{Li} &= 3D_s^- l^- a^- c_{csm}^- \int_0^1 \xi^2 \left(\frac{D_s^-}{R_s^2} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \hat{\zeta}^-}{\partial \xi} \right) + \gamma^-(V - \hat{V}) \right) d\xi \\
 &\quad + 3D_s^+ l^+ a^+ c_{csm}^+ \int_0^1 \xi^2 \left(\frac{D_s^+}{R_s^2} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \hat{\zeta}^+}{\partial \xi} \right) - \gamma^+(V - \hat{V}) \right) d\xi,
 \end{aligned}$$

considerando (3.4), se tiene

$$\begin{aligned}
 \dot{n}_{Li} &= 3D_s^- l^- a^- c_{csm}^- \int_0^1 \xi^2 \gamma^-(V - \hat{V}) d\xi - 3D_s^+ l^+ a^+ c_{csm}^+ \int_0^1 \xi^2 \gamma^+(V - \hat{V}) d\xi \\
 &= 3D_s^- l^- a^- c_{csm}^- \gamma^-(V - \hat{V}) \int_0^1 \xi^2 d\xi - 3D_s^+ l^+ a^+ c_{csm}^+ \gamma^+(V - \hat{V}) \int_0^1 \xi^2 d\xi,
 \end{aligned}$$

luego

$$\dot{n}_{Li} = (3D_s^- l^- a^- c_{csm}^- \gamma^- - 3D_s^+ l^+ a^+ c_{csm}^+ \gamma^+) (V - \hat{V}), \tag{3.5}$$

es claro que para que $\dot{n}_{Li} = 0$ en (3.5), se debe cumplir que

$$\gamma^+ = \frac{D_s^- l^- a^- c_{csm}^-}{D_s^+ l^+ a^+ c_{csm}^+} \gamma^-. \tag{3.6}$$

3. OBSERVACIÓN

Para simplificar la notación, se utilizará

$$\beta = \frac{D_s^- l^- a^- c_{csm}^-}{D_s^+ l^+ a^+ c_{csm}^+}. \quad (3.7)$$

3.1.1. Observador a partir del sistema discretizado

Se pretende implementar el observador (3.1) mediante el modelo de electrodo único y las discretizaciones discutidas en el Capítulo 2. El observador tiene la forma

$$\begin{bmatrix} \dot{\hat{\zeta}}^- \\ \dot{\hat{\zeta}}^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vartheta_a^- A^- & 0 \\ 0 & \vartheta_a^+ A^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{\zeta}^- \\ \hat{\zeta}^+ \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -\vartheta_b^- B_n^- \\ \vartheta_b^+ B_n^+ \end{bmatrix} i + \begin{bmatrix} \bar{\gamma}^- \\ -\bar{\gamma}^+ \end{bmatrix} (V - \hat{V}), \quad (3.8)$$

donde $\bar{\gamma}^- \in \mathfrak{R}^{\nu^- \times 1}$ y $\bar{\gamma}^+ \in \mathfrak{R}^{\nu^+ \times 1}$. Sin embargo, la restricción (3.6) sólo permite un grado de libertad, por lo que se propone parametrizar $\bar{\gamma}^\pm$ en términos de un escalar, esto es

$$\bar{\gamma}^\pm = \gamma^\pm \mathbf{1}^\pm, \quad (3.9)$$

donde

$$\mathbf{1}^\pm = [1 \ 1 \ \dots \ 1]^T, \ \mathbf{1}^\pm \in \mathfrak{R}^{\nu^\pm \times 1}. \quad (3.10)$$

Se define el error de observación como

$$\begin{bmatrix} \tilde{\zeta}^- \\ \tilde{\zeta}^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \zeta^+ \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \hat{\zeta}^- \\ \hat{\zeta}^+ \end{bmatrix}, \quad (3.11)$$

cuya dinámica es

$$\begin{bmatrix} \dot{\tilde{\zeta}}^- \\ \dot{\tilde{\zeta}}^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vartheta_a^- A^- & 0 \\ 0 & \vartheta_a^+ A^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{\zeta}^- \\ \tilde{\zeta}^+ \end{bmatrix} - \gamma^- \begin{bmatrix} \mathbf{1}^- \\ -\beta \mathbf{1}^+ \end{bmatrix} (V - \hat{V}). \quad (3.12)$$

Para continuar con el análisis, se propone escribir (3.12) utilizando la linealización del modelo alrededor de un punto de operación cualquiera, esto es

$$\begin{bmatrix} \dot{\tilde{\zeta}}^- \\ \dot{\tilde{\zeta}}^+ \end{bmatrix} = \left(\begin{bmatrix} \vartheta_a^- A^- & 0 \\ 0 & \vartheta_a^+ A^+ \end{bmatrix} - \gamma^- \begin{bmatrix} \mathbf{1}^- \\ -\beta \mathbf{1}^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\alpha_0^- C_n^- & \alpha_0^+ C_n^+ \end{bmatrix} \right) \begin{bmatrix} \tilde{\zeta}^- \\ \tilde{\zeta}^+ \end{bmatrix}. \quad (3.13)$$

Es posible manipular algebraicamente la parte correspondiente a la inyección del error de salida, para obtener una versión que nos permita aprovechar la estructura del sistema, es decir

$$\gamma^- \begin{bmatrix} \mathbf{1}^- \\ -\beta \mathbf{1}^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\alpha_0^- C_n^- & \alpha_0^+ C_n^+ \end{bmatrix} = \gamma^- \begin{bmatrix} -\alpha_0^- C_n^- & \alpha_0^+ C_n^+ \\ -\alpha_0^- C_n^- & \alpha_0^+ C_n^+ \\ \vdots & \vdots \\ -\alpha_0^- C_n^- & \alpha_0^+ C_n^+ \\ \beta \alpha_0^- C_n^- & -\beta \alpha_0^+ C_n^+ \\ \beta \alpha_0^- C_n^- & -\beta \alpha_0^+ C_n^+ \\ \vdots & \vdots \\ \beta \alpha_0^- C_n^- & -\beta \alpha_0^+ C_n^+ \end{bmatrix} \begin{matrix} \nu^- \times (\nu^- + \nu^+) \\ \nu^+ \times (\nu^- + \nu^+) \end{matrix}$$

se particionan las submatrices de la siguiente forma

$$\begin{bmatrix} -\alpha_0^- C_n^- & \alpha_0^+ C_n^+ \\ -\alpha_0^- C_n^- & \alpha_0^+ C_n^+ \\ \vdots & \vdots \\ -\alpha_0^- C_n^- & \alpha_0^+ C_n^+ \\ \beta\alpha_0^- C_n^- & -\beta\alpha_0^+ C_n^+ \\ \beta\alpha_0^- C_n^- & -\beta\alpha_0^+ C_n^+ \\ \vdots & \vdots \\ \beta\alpha_0^- C_n^- & -\beta\alpha_0^+ C_n^+ \end{bmatrix} \begin{matrix} \nu^- \times (\nu^- + \nu^+) \\ \\ \\ \nu^+ \times (\nu^- + \nu^+) \end{matrix} = \begin{bmatrix} -\alpha_0^- C_n^- & \alpha_0^+ C_n^+ \\ -\alpha_0^- C_n^- & \alpha_0^+ C_n^+ \\ \vdots & \vdots \\ -\alpha_0^- C_n^- & \alpha_0^+ C_n^+ \\ \beta\alpha_0^- C_n^- & -\beta\alpha_0^+ C_n^+ \\ \beta\alpha_0^- C_n^- & -\beta\alpha_0^+ C_n^+ \\ \vdots & \vdots \\ \beta\alpha_0^- C_n^- & -\beta\alpha_0^+ C_n^+ \end{bmatrix}$$

y puede factorizarse de la forma

$$\begin{bmatrix} -\alpha_0^- C_n^- & \alpha_0^+ C_n^+ \\ -\alpha_0^- C_n^- & \alpha_0^+ C_n^+ \\ \vdots & \vdots \\ -\alpha_0^- C_n^- & \alpha_0^+ C_n^+ \\ \beta\alpha_0^- C_n^- & -\beta\alpha_0^+ C_n^+ \\ \beta\alpha_0^- C_n^- & -\beta\alpha_0^+ C_n^+ \\ \vdots & \vdots \\ \beta\alpha_0^- C_n^- & -\beta\alpha_0^+ C_n^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_{\nu^-} & \mathbf{0}_{\nu^- \times \nu^+} \\ \mathbf{0}_{\nu^+ \times \nu^-} & -\beta I_{\nu^+} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_n^- & C_n^+ \\ C_n^- & C_n^+ \\ \vdots & \vdots \\ C_n^- & C_n^+ \\ C_n^- & C_n^+ \\ C_n^- & C_n^+ \\ \vdots & \vdots \\ C_n^- & C_n^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\alpha_0^- I_{\nu^-} & \mathbf{0}_{\nu^- \times \nu^+} \\ \mathbf{0}_{\nu^+ \times \nu^-} & \alpha_0^+ I_{\nu^+} \end{bmatrix},$$

entonces, (3.13) se puede escribir como

$$\begin{bmatrix} \dot{\zeta}^- \\ \dot{\zeta}^+ \end{bmatrix} = \left(\begin{bmatrix} \vartheta_a^- A^- & 0 \\ 0 & \vartheta_a^+ A^+ \end{bmatrix} - \gamma^- \begin{bmatrix} I_{\nu^-} & \mathbf{0}_{\nu^- \times \nu^+} \\ \mathbf{0}_{\nu^+ \times \nu^-} & -\beta I_{\nu^+} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_n^- & C_n^+ \\ C_n^- & C_n^+ \\ \vdots & \vdots \\ C_n^- & C_n^+ \\ C_n^- & C_n^+ \\ C_n^- & C_n^+ \\ \vdots & \vdots \\ C_n^- & C_n^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\alpha_0^- I_{\nu^-} & \mathbf{0}_{\nu^- \times \nu^+} \\ \mathbf{0}_{\nu^+ \times \nu^-} & \alpha_0^+ I_{\nu^+} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \zeta^+ \end{bmatrix} \right). \quad (3.14)$$

Las matrices A^\pm provienen de la discretización espacial, y no dependen de los parámetros del sistema. Sus valores propios son negativos, excepto uno, que se encuentra en el origen. Es posible obtener una transformación de similaridad tal que se lleve a estas matrices a su forma diagonal

$$\mathcal{D}\{A^\pm\} = J_\pm^{-1} A^\pm J_\pm,$$

por lo que

$$\mathcal{D} \left\{ \begin{bmatrix} \vartheta_a^- A^- & \mathbf{0}_{\nu^- \times \nu^+} \\ \mathbf{0}_{\nu^+ \times \nu^-} & \vartheta_a^+ A^+ \end{bmatrix} \right\} = \begin{bmatrix} \vartheta_a^- J_-^{-1} A^- J_- & \mathbf{0}_{\nu^- \times \nu^+} \\ \mathbf{0}_{\nu^+ \times \nu^-} & \vartheta_a^+ J_+^{-1} A^+ J_+ \end{bmatrix},$$

3. OBSERVACIÓN

entonces, la transformación de similaridad que lleva a la matriz del sistema del error de observación a su forma diagonal es

$$J = \begin{bmatrix} J_- & \mathbf{0}_{\nu^- \times \nu^+} \\ \mathbf{0}_{\nu^+ \times \nu^-} & J_+ \end{bmatrix}. \quad (3.15)$$

Aplicando esta transformación a (3.14), se tiene

$$\begin{bmatrix} \ddot{\zeta}^- \\ \ddot{\zeta}^+ \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \vartheta_a^- \begin{bmatrix} \lambda_1^- & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2^- & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_{\nu^-}^- \end{bmatrix} & \mathbf{0}_{\nu^- \times \nu^+} \\ \mathbf{0}_{\nu^+ \times \nu^-} & \vartheta_a^+ \begin{bmatrix} \lambda_1^+ & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2^+ & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_{\nu^+}^+ \end{bmatrix} \end{pmatrix}$$

$$-\gamma^- J^{-1} \begin{bmatrix} I_{\nu^-} & \mathbf{0}_{\nu^- \times \nu^+} \\ \mathbf{0}_{\nu^+ \times \nu^-} & -\beta I_{\nu^+} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \begin{bmatrix} C_n^- & C_n^+ \\ C_n^- & C_n^+ \\ \vdots & \vdots \\ C_n^- & C_n^+ \\ C_n^- & C_n^+ \\ \vdots & \vdots \\ C_n^- & C_n^+ \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -\alpha_0^- I_{\nu^-} & \mathbf{0}_{\nu^- \times \nu^+} \\ \mathbf{0}_{\nu^+ \times \nu^-} & \alpha_0^+ I_{\nu^+} \end{bmatrix} J \begin{bmatrix} \ddot{\zeta}^- \\ \ddot{\zeta}^+ \end{bmatrix} \end{pmatrix}.$$

Si se acomodan las columnas de J_{\pm} apropiadamente, se puede hacer que $\lambda_{\nu_{\pm}}^{\pm}$ sean los valores propios en el origen que tiene cada matriz. Para poder continuar con la manipulación algebraica de la expresión anterior, es necesario sustituir las matrices provenientes de la discretización, es decir:

$$A^- = \begin{bmatrix} -35442.0 & 43989.9 & -12102.1 & 5449.3 & -3066.3 & 1971.2 & -1387.7 & 1045.5 & -831.5 & 691.7 & -598.5 & 536.8 & -497.9 & 477.6 & -474.1 & 488.6 & -524.6 & 579.0 & -304.6 \\ 188.7 & -5226.3 & 6332.3 & -1876.6 & 913.8 & -548.3 & 371.5 & -273.3 & 214.0 & -176.1 & 151.2 & -134.8 & 124.5 & -119.1 & 117.9 & -121.3 & 130.1 & -143.4 & 75.4 \\ 149.8 & 465.4 & -2523.0 & 2401.5 & -722.1 & 363.0 & -225.1 & 157.4 & -119.3 & 96.0 & -81.2 & 71.6 & -65.6 & 62.3 & -61.4 & 63.0 & -67.4 & 74.2 & -39.0 \\ -61.3 & 54.4 & 492.5 & -1507.2 & 1284.9 & -386.6 & 197.4 & -125.0 & 89.3 & -69.3 & 57.1 & -49.4 & 44.7 & -42.0 & 41.1 & -42.0 & 44.7 & -49.1 & 25.8 \\ 27.2 & -38.7 & -25.5 & 413.0 & -1035.9 & 828.6 & -248.3 & 128.0 & -82.3 & 59.9 & -47.3 & 39.8 & -35.3 & 32.7 & -31.7 & 32.1 & -34.0 & 37.2 & -19.5 \\ -13.1 & 20.7 & -3.6 & -45.8 & 347.2 & -787.0 & 603.8 & -180.1 & 93.5 & -60.8 & 45.0 & -36.2 & 31.1 & -28.3 & 26.9 & -27.0 & 28.4 & -30.9 & 16.2 \\ 6.6 & -10.7 & 4.1 & 9.5 & -50.9 & 303.0 & -645.9 & 481.3 & -143.2 & 74.7 & -49.2 & 36.9 & -30.3 & 26.7 & -24.9 & 24.5 & -25.5 & 27.6 & -14.4 \\ -3.1 & 5.0 & -1.9 & -3.4 & 15.3 & -52.4 & 276.4 & -565.5 & 412.5 & -122.3 & 64.2 & -42.8 & 32.7 & -27.4 & 24.7 & -23.8 & 24.4 & -26.2 & 13.6 \\ 1.1 & -1.7 & 0.1 & 2.5 & -7.3 & 18.5 & -53.6 & 263.6 & -524.0 & 376.2 & -111.5 & 59.0 & -39.8 & 31.0 & -26.6 & 24.8 & -24.9 & 26.3 & -13.6 \\ 0.1 & -0.6 & 1.4 & -2.7 & 5.1 & -9.9 & 21.0 & -56.0 & 262.8 & -511.9 & 363.2 & -107.8 & 57.5 & -39.5 & 31.4 & -27.9 & 27.2 & -28.1 & 14.5 \\ -1.1 & 2.3 & -2.6 & 3.3 & -4.7 & 7.1 & -12.1 & 23.9 & -60.3 & 274.4 & -526.7 & 370.7 & -110.4 & 59.7 & -41.8 & 34.4 & -31.9 & 32.1 & -16.3 \\ 1.9 & -3.7 & 3.7 & -4.1 & 4.9 & -6.4 & 9.1 & -14.7 & 27.7 & -67.6 & 300.8 & -571.6 & 400.6 & -120.3 & 66.2 & -47.8 & 41.1 & -39.5 & 19.8 \\ -2.7 & 5.2 & -5.0 & 5.1 & -5.6 & 6.6 & -8.4 & 11.7 & -18.2 & 33.3 & -79.5 & 347.9 & -657.7 & 460.5 & -140.0 & 79.2 & -59.7 & 53.6 & -26.2 \\ 3.7 & -7.0 & 6.6 & -6.5 & 6.7 & -7.4 & 8.7 & -11.0 & 15.2 & -23.3 & 42.0 & -98.9 & 428.3 & -809.7 & 569.2 & -177.2 & 104.6 & -82.9 & 38.9 \\ -5.0 & 9.6 & -8.9 & 8.5 & -8.6 & 9.1 & -10.2 & 12.1 & -15.3 & 20.9 & -31.9 & 56.8 & -132.4 & 569.6 & -1083.7 & 770.7 & -249.6 & 155.7 & -67.5 \\ 7.2 & -13.7 & 12.6 & -11.9 & 11.8 & -12.2 & 13.3 & -15.1 & 18.0 & -22.9 & 31.4 & -47.7 & 84.5 & -195.6 & 839.4 & -1625.2 & 1183.4 & -406.3 & 149.1 \\ -11.2 & 21.4 & -19.4 & 18.3 & -17.9 & 18.3 & -19.5 & 21.5 & -24.9 & 30.1 & -38.6 & 53.3 & -81.2 & 144.2 & -333.8 & 1440.5 & -2900.4 & 2203.7 & -504.2 \\ 20.2 & -38.4 & 34.9 & -32.6 & 31.7 & -32.2 & 33.8 & -36.8 & 41.6 & -49.0 & 60.5 & -78.8 & 110.5 & -170.9 & 307.3 & -722.7 & 3203.3 & -7068.9 & 4386.5 \\ -24.6 & 46.9 & -42.5 & 39.6 & -38.5 & 38.9 & -40.8 & 44.2 & -49.6 & 57.8 & -70.3 & 90.0 & -122.5 & 180.7 & -299.2 & 593.3 & -1634.7 & 9769.5 & -8538.2 \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

3.1 Diseño del observador para celdas Li-ion

$$A^+ = \begin{bmatrix} -10938.6 & 13607.4 & -3800.8 & 1752.1 & -1017.1 & 680.2 & -502.9 & 402.3 & -344.0 & 312.6 & -301.1 & 307.8 & -328.9 & 171.0 \\ 70.4 & -1655.8 & 2000.3 & -606.4 & 304.6 & -190.2 & 135.3 & -105.8 & 89.1 & -80.1 & 76.7 & -78.0 & 83.1 & -43.2 \\ 41.9 & 162.4 & -825.5 & 785.6 & -243.0 & 126.9 & -82.7 & 61.4 & -50.1 & 44.2 & -41.7 & 42.0 & -44.5 & 23.1 \\ -16.5 & 10.4 & 173.9 & -517.3 & 442.0 & -137.6 & 73.7 & -49.5 & 38.2 & -32.4 & 29.9 & -29.7 & 31.1 & -16.1 \\ 6.6 & -7.9 & -14.7 & 154.2 & -379.6 & 305.0 & -95.2 & 52.0 & -36.0 & 28.7 & -25.4 & 24.7 & -25.5 & 13.1 \\ -2.5 & 3.1 & 3.1 & -22.2 & 140.4 & -314.1 & 242.8 & -76.0 & 42.3 & -30.2 & 25.1 & -23.3 & 23.6 & -12.0 \\ 0.4 & -0.1 & -2.3 & 7.9 & -25.8 & 136.1 & -287.7 & 216.7 & -68.3 & 38.9 & -28.7 & 25.0 & -24.4 & 12.3 \\ 0.8 & -1.9 & 3.0 & -5.3 & 11.1 & -29.6 & 141.8 & -289.4 & 214.5 & -68.4 & 40.1 & -31.0 & 28.3 & -13.9 \\ -1.7 & 3.5 & -4.0 & 5.2 & -7.8 & 14.4 & -35.2 & 160.2 & -320.2 & 235.5 & -76.6 & 46.9 & -38.1 & 18.1 \\ 2.6 & -5.2 & 5.3 & -6.0 & 7.6 & -11.0 & 19.3 & -45.2 & 198.9 & -394.1 & 290.3 & -97.9 & 63.1 & -27.8 \\ -3.9 & 7.7 & -7.5 & 7.8 & -9.0 & 11.4 & -16.4 & 28.2 & -64.4 & 278.1 & -554.0 & 414.4 & -147.4 & 55.1 \\ 6.2 & -12.0 & 11.5 & -11.6 & 12.6 & -14.8 & 19.0 & -27.5 & 47.1 & -106.9 & 459.2 & -942.3 & 729.8 & -170.3 \\ -11.2 & 21.7 & -20.4 & 20.2 & -21.3 & 24.1 & -29.2 & 38.6 & -57.0 & 98.9 & -227.2 & 996.1 & -2221.9 & 1388.8 \\ 13.6 & -26.1 & 24.5 & -24.1 & 25.2 & -28.1 & 33.5 & -42.9 & 60.3 & -96.2 & 185.6 & -502.5 & 2988.1 & -2610.8 \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

$$C_n^- = [0.001 \quad -0.003 \quad 0.002 \quad -0.002 \quad 0.002 \quad -0.002 \quad 0.002 \quad -0.002 \quad 0.003 \quad -0.003 \quad 0.004 \quad -0.004 \quad 0.006 \quad -0.008 \quad 0.013 \quad -0.022 \quad 0.047 \quad -0.142 \quad 1.109] \quad (3.18)$$

$$C_n^+ = [-0.002 \quad 0.005 \quad -0.004 \quad 0.004 \quad -0.004 \quad 0.005 \quad -0.006 \quad 0.007 \quad -0.009 \quad 0.014 \quad -0.023 \quad 0.048 \quad -0.143 \quad 1.110] \quad (3.19)$$

De esta forma, es posible obtener J_{\pm} , las cuales llevan a (3.14) a la forma

$$\begin{bmatrix} \dot{\zeta}^- \\ \dot{\zeta}^+ \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_1^- & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2^- & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_{\nu^-}^- \end{bmatrix} & \mathbf{0}_{\nu^- \times \nu^+} \\ \mathbf{0}_{\nu^+ \times \nu^-} & \vartheta_a^+ \begin{bmatrix} \lambda_1^+ & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2^+ & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_{\nu^+}^+ \end{bmatrix} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \zeta^+ \end{bmatrix},$$

$$-\gamma^- \begin{pmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta_1 \alpha_0^- & \delta_2 \alpha_0^- & \dots & -\alpha_0^- \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tau_1 \alpha_0^+ & \tau_2 \alpha_0^+ & \dots & \tau_{\nu^-} \alpha_0^+ \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mu_1 \alpha_0^- & \mu_2 \alpha_0^- & \dots & \mu_{\nu^+} \alpha_0^- \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \omega_1 \alpha_0^+ & \omega_2 \alpha_0^+ & \dots & -\alpha_0^+ \end{bmatrix} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \zeta^+ \end{bmatrix},$$

donde $\delta_i, \tau_i, \mu_j, \omega_j \in \mathfrak{R}$, con $i = 1, \dots, (\nu^- - 1)$ y $j = 1, \dots, (\nu^+ - 1)$. Entonces, en estas coordenadas es fácil ver que

$$\lambda_{\nu^-}^- = \vartheta_a^- \gamma^- \alpha_0^- \quad (3.20)$$

$$\lambda_{\nu^+}^+ = \vartheta_a^+ \gamma^- \beta \alpha_0^+ \quad (3.21)$$

3. OBSERVACIÓN

De acuerdo con las condiciones de observabilidad, $\alpha_0^\pm < 0$, por lo que basta con hacer $\gamma^- > 0$ para asegurar convergencia exponencial del error de observación en cualquier punto de operación. Debido a que se trata de una ganancia constante, no se ve afectada por la transformación de similitud J . Para completar, la Tabla 3.1 muestra los valores propios de las matrices de discretización

Tabla 3.1: Valores propios de las matrices de discretización

λ	A^-	A^+
λ_1	-3.5598×10^4	-1.1009×10^4
λ_2	-1.4963×10^4	-0.4660×10^4
λ_3	-0.6303×10^4	-0.2013×10^4
λ_4	-0.3957×10^4	-0.1298×10^4
λ_5	-0.2584×10^4	-0.0898×10^4
λ_6	-0.1953×10^4	-0.0709×10^4
λ_7	-0.1542×10^4	-0.0552×10^4
λ_8	-0.1300×10^4	-0.0414×10^4
λ_9	-0.1085×10^4	-0.0296×10^4
λ_{10}	-0.0888×10^4	-0.0197×10^4
λ_{11}	-0.0711×10^4	-0.0118×10^4
λ_{12}	-0.0553×10^4	-0.0059×10^4
λ_{13}	-0.0414×10^4	-0.0020×10^4
λ_{14}	-0.0296×10^4	0
λ_{15}	-0.0197×10^4	—
λ_{16}	-0.0118×10^4	—
λ_{17}	-0.0059×10^4	—
λ_{18}	-0.0020×10^4	—
λ_{19}	0	—

3.1.2. Condiciones iniciales del observador

El observador debe cumplir la condición de balance de masa (3.4), la cual, de acuerdo con [Klein et al., 2013], puede interpretarse como un flujo ficticio de iones de Litio cuya dirección depende del signo del error de voltaje. Adicionalmente, el observador debe de tener condiciones iniciales con sentido físico, es decir, la concentración total de iones de Litio en estado sólido en la celda (n_{Li}) debe ser la misma que la del observador. Recordando (3.3)

$$n_{Li} = 3D_s^- l^- a^- c_{csm}^- \int_0^1 \xi^2 \zeta^- d\xi + D_s^+ l^+ a^+ c_{csm}^+ \int_0^1 \xi^2 \zeta^+ d\xi,$$

donde es posible sustituir ambas integrales por las condiciones iniciales de los electrodos reportadas en [Romero-Becerril, 2015], esto es

$$n_{Li} = 3D_s^- l^- a^- c_{csm}^- \zeta_0^- + D_s^+ l^+ a^+ c_{csm}^+ \zeta_0^+, \quad (3.22)$$

utilizando los parámetros de la Tabla 2.1

$$n_{Li} = 1.3173 \times 10^{-11} \text{ mol.} \quad (3.23)$$

Una vez conocido n_{Li} , es posible proponer una condición inicial para alguno de los electrodos y despejar la restante de (3.22), recordando que la concentración debe ser siempre un número positivo y que está normalizada, además de que se encuentre en los rangos que aseguren la observabilidad.

3.2. Diseño del observador para capacitores DCE

Utilizando la misma estructura, se propone el observador

$$\dot{\hat{\eta}} = \vartheta_a A \hat{\eta} + \vartheta_b (B_1 - \vartheta_c B_n) i_d + \bar{\gamma} (v_d - \hat{v}_d), \quad \hat{\eta}(0) = \hat{\eta}_0 \quad (3.24a)$$

$$\hat{\eta}_1 = C_1 \hat{\eta} + \frac{\vartheta_b}{\vartheta_a} (d_{1,1} - \vartheta_c d_{1,n}) i_d \quad (3.24b)$$

$$\hat{\eta}_n = C_n \hat{\eta} + \frac{\vartheta_b}{\vartheta_a} (d_{n,1} - \vartheta_c d_{n,n}) i_d \quad (3.24c)$$

$$\hat{v}_d = \frac{2}{\vartheta_c + 1} \hat{\eta}_1 + \frac{2\vartheta_c}{\vartheta_c + 1} \hat{\eta}_n - \left(\frac{2\vartheta_c}{\vartheta_c + 1} \frac{\vartheta_b}{\vartheta_a} + \vartheta_d \right) i_d, \quad (3.24d)$$

donde $\bar{\gamma} \in \mathbb{R}^{n \times 1}$. Se define el error de observación como

$$e = \eta - \hat{\eta}, \quad (3.25)$$

cuya dinámica está dada por

$$\dot{e} = \left[\vartheta_a A - \bar{\gamma} \left(\frac{2}{\vartheta_c + 1} C_1 + \frac{2\vartheta_c}{\vartheta_c + 1} C_n \right) \right] e = (\bar{A} - \bar{\gamma} \bar{C}) e. \quad (3.26)$$

3. OBSERVACIÓN

Para que el punto de equilibrio ($e = 0$) sea estable, es necesario que el par (\bar{A}, \bar{C}) sea observable, o al menos detectable. El modelo resulta observable para una discretización de orden $n = 6$, correspondiente al criterio residual de [Romero-Becerril, 2015], mientras que el modelo de orden $n = 10$, no. Tampoco es posible realizar una partición observable/no observable debido a que el número de condición de la matriz de observabilidad es muy grande, haciendo impráctica cualquier transformación de similaridad que la involucre. Lo que se propone es utilizar un filtro de Kalman para el modelo observable de orden 6, mientras que la convergencia del esquema (3.24a)-(3.24d) se probará utilizando la estructura del sistema, suponiendo que el modelo es observable, como se hizo con las celdas de Li-Ion.

Las matrices del sistema en cualquier orden, tienen valores propios negativos, excepto uno, que se encuentra situado en el origen. El espacio nulo de estas matrices tiene la forma

$$\text{Ker}\{A\} = k\mathbf{1},$$

donde

$$\mathbf{1} = [1 \ 1 \ \dots \ 1]^T, \mathbf{1} \in \mathfrak{R}^{n \times 1} \quad \text{y} \quad k \in \mathfrak{R}. \quad (3.27)$$

Entonces, se propone parametrizar el vector de ganancias de realimentación $\bar{\gamma}$ en función de un escalar positivo γ , de manera similar al caso de las baterías de Li-Ion, es decir

$$\bar{\gamma} = \gamma\mathbf{1}, \quad (3.28)$$

esto, con el objetivo de influir sobre el valor propio ubicado en el origen. Luego, la dinámica del error de observación está dada por

$$\dot{e} = (\vartheta_a A - \gamma\mathbf{1}\bar{C})e. \quad (3.29)$$

Es posible llevar (3.29) a su forma diagonal, mediante una transformación de similaridad J , de tal forma que

$$\mathcal{D}\{A\} = J^{-1}AJ.$$

En particular, para el modelo de orden $n = 10$, la matriz A de orden $n = 10$ proveniente de la discretización mediante cuadratura diferencial polinomial y malla proveniente de una distribución de CGL es:

$$A = \begin{bmatrix} -747.41 & 859.99 & -151.89 & 59.49 & -33.16 & 22.776 & -18.152 & 16.325 & -16.081 & 8.1192 \\ 383.75 & -635.4 & 303.66 & -73.952 & 34.797 & -22.04 & 16.805 & -14.731 & 14.3 & -7.1833 \\ -46.261 & 207.15 & -288.12 & 154.93 & -39.926 & 19.768 & -13.249 & 10.788 & -10.044 & 4.9718 \\ 14.738 & -41.031 & 126.06 & -188.04 & 108.23 & -29.135 & 15.145 & -10.786 & 9.3283 & -4.5007 \\ -7.4875 & 17.593 & -29.605 & 98.612 & -155.25 & 94.03 & -26.55 & 14.663 & -11.148 & 5.1456 \\ 5.1456 & -11.148 & 14.663 & -26.55 & 94.03 & -155.25 & 98.612 & -29.605 & 17.593 & -7.4875 \\ -4.5007 & 9.3283 & -10.786 & 15.145 & -29.135 & 108.23 & -188.04 & 126.06 & -41.031 & 14.738 \\ 4.9718 & -10.044 & 10.788 & -13.249 & 19.768 & -39.926 & 154.93 & -288.12 & 207.15 & -46.261 \\ -7.1833 & 14.3 & -14.731 & 16.805 & -22.04 & 34.797 & -73.952 & 303.66 & -635.4 & 383.75 \\ 8.1192 & -16.081 & 16.325 & -18.152 & 22.776 & -33.16 & 59.49 & -151.89 & 859.99 & -747.41 \end{bmatrix} \quad (3.30)$$

Sus valores propios son

$$\begin{aligned}
 \lambda_1 &= -1363.3 \\
 \lambda_2 &= -1297.9 \\
 \lambda_3 &= -449.52 \\
 \lambda_4 &= -376.48 \\
 \lambda_5 &= -245.09 \\
 \lambda_6 &= -157.96 \\
 \lambda_7 &= -88.826 \\
 \lambda_8 &= -39.478 \\
 \lambda_9 &= -9.8696 \\
 \lambda_{10} &= 0
 \end{aligned}$$

La transformación que lleva a la matriz A a su forma diagonal, en el orden en el que fueron presentados los valores propios, es

$$J = \begin{bmatrix} -0.58444 & 0.59116 & -0.43262 & 0.45622 & -0.41173 & -0.41825 & 0.41598 & 0.41035 & -0.39675 & 0.31623 \\ 0.37826 & -0.37391 & -0.034488 & 0.11044 & -0.20951 & -0.28084 & 0.33721 & 0.37529 & -0.3882 & 0.31623 \\ -0.11348 & 0.099928 & 0.3699 & -0.4426 & 0.34247 & 0.18256 & 0.025137 & 0.21996 & -0.34779 & 0.31623 \\ 0.042537 & -0.026564 & -0.32526 & 0.2772 & 0.11445 & 0.38686 & -0.37339 & -0.085521 & -0.24993 & 0.31623 \\ -0.025675 & 0.0058231 & 0.26274 & -0.083209 & -0.39522 & -0.25141 & -0.27054 & -0.36752 & -0.092019 & 0.31623 \\ 0.025675 & 0.0058231 & -0.26274 & -0.083209 & 0.39522 & -0.25141 & 0.27054 & -0.36752 & 0.092019 & 0.31623 \\ -0.042537 & -0.026564 & 0.32526 & 0.2772 & -0.11445 & 0.38686 & 0.37339 & -0.085521 & 0.24993 & 0.31623 \\ 0.11348 & 0.099928 & -0.3699 & -0.4426 & -0.34247 & 0.18256 & -0.025137 & 0.21996 & 0.34779 & 0.31623 \\ -0.37826 & -0.37391 & 0.034488 & 0.11044 & 0.20951 & -0.28084 & -0.33721 & 0.37529 & 0.3882 & 0.31623 \\ 0.58444 & 0.59116 & 0.43262 & 0.45622 & 0.41173 & -0.41825 & -0.41598 & 0.41035 & 0.39675 & 0.31623 \end{bmatrix} \quad (3.31)$$

Ahora, la matriz \bar{C} , puede escribirse como

$$\bar{C} = \frac{2}{\vartheta_c + 1} (C_1 + \vartheta_c C_n)$$

o bien

$$\bar{C}^\top = \frac{2}{\vartheta_c + 1} \begin{bmatrix} 1.1110 - 0.0046\vartheta_c \\ 0.0092\vartheta_c - 0.1455 \\ 0.0506 - 0.0092\vartheta_c \\ 0.0100\vartheta_c - 0.0258 \\ 0.0163 - 0.0120\vartheta_c \\ 0.0163\vartheta_c - 0.0120 \\ 0.0100 - 0.0258\vartheta_c \\ 0.0506\vartheta_c - 0.0092 \\ 0.0092 - 0.1455\vartheta_c \\ 1.1110\vartheta_c - 0.0046 \end{bmatrix}^\top \quad (3.32)$$

y al operar $\frac{2}{\vartheta_c + 1} J^{-1} \mathbf{1} ((C_1 + \vartheta_c C_n)) J$ se tiene una matriz con ceros en todos los elementos fuera de la última fila. Entonces, (3.29) puede escribirse en su forma diagonal

3. OBSERVACIÓN

como:

$$\dot{e} = \left(\vartheta_a \begin{bmatrix} \lambda_1^- & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2^- & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{bmatrix} - \frac{2\gamma}{\vartheta_c + 1} \begin{bmatrix} 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 2.2757\vartheta_c - 2.2757 & 2.2438\vartheta_c + 2.2438 & \dots & \vartheta_c + 1 \end{bmatrix} \right) e, \quad (3.33)$$

y es posible ver que

$$\lambda_n = -2\vartheta_a\gamma \quad (3.34)$$

si se escoge $\gamma > 0$, es posible asegurar convergencia exponencial de error de observación, garantizando la estabilidad del observador. Cabe resaltar que la ubicación de este polo es independiente de los parámetros y, al ser una constante, es independiente de la transformación de similaridad.

3.2.1. Filtro de Kalman

Como se explicó anteriormente, el modelo discretizado de orden 6 resulta observable numéricamente, lo cual hace posible el diseño de esquemas de observación disponibles en la literatura. En este caso, se utilizará un Filtro de Kalman para obtener la mejor estimación en presencia de ruido, debido a que posteriormente se realizan experimentos.

Con el objetivo de facilitar la notación, se definen las siguientes matrices

$$\bar{A} = \vartheta_a A \quad (3.35a)$$

$$\bar{B} = \vartheta_b (B_1 - \vartheta_c B_n) \quad (3.35b)$$

$$\bar{C} = \frac{2}{\vartheta_c + 1} C_1 + \frac{2\vartheta_c}{\vartheta_c + 1} C_n \quad (3.35c)$$

$$\begin{aligned} \bar{D} &= \frac{2}{\vartheta_a(\vartheta_c + 1)} (\vartheta_b(d_{1,1} - \vartheta_c d_{1,n}) + \vartheta_c \vartheta_a (d_{n,1} - \vartheta_c d_{n,n})) \\ &\quad - \left(\frac{2\vartheta_c \vartheta_b}{\vartheta_a(\vartheta_c + 1)} + \vartheta_d \right) \end{aligned} \quad (3.35d)$$

Se define Q como la matriz de covarianza del ruido asociada a los estados y R como la covarianza del ruido a la salida. La ganancia de inyección del error de salida para el esquema (3.24a) es

$$\bar{\gamma} = P\bar{C}^T R^{-1}, \quad (3.36)$$

donde P es la solución de la ecuación de Riccati

$$P\bar{A}^T + \bar{A}P - P\bar{C}^T R^{-1} \bar{C}P = -Q. \quad (3.37)$$

4.1. Simulación del observador para celdas Li-ion

Se utilizó una señal de entrada HPPC (hybrid pulse power characterization), propuesta en [Environmental Idaho National Engineering and Laboratory, 2003] y usada en pruebas experimentales de celdas Li-Ion, consiste en un pulso de descarga de 30 A aplicado durante 18 s, 32 s de relajación a circuito abierto (0 A) y un pulso de recarga de 22.5 A de 10 s de duración, dicha señal se ilustra en la Figura 4.1.

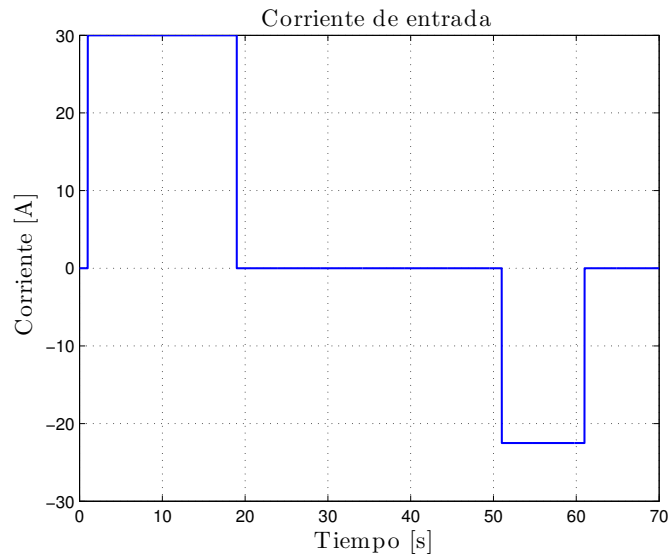


Figura 4.1: Señal HPPC.

Las simulaciones se realizan con el método `ode45` (Runge-Kutta de cuarto orden) de Matlab con paso de muestreo de 1×10^{-2} s. Se escoge utilizar las ganancias de realimentación de la Tabla 4.1.

4. SIMULACIONES

Tabla 4.1: Ganancias de realimentación de salida del observador

γ^-	γ^+
2	1.1604
5	2.9010
10	5.8020

El resultado de las simulaciones puede verse en la Figura 4.2. Se observa convergencia de la salida en menos de 10 s para todas las ganancias, así como en las fracciones críticas de los electrodos. El estado de carga crítico tiene prácticamente el mismo comportamiento que ζ_s^- debido a que se utilizó el electrodo negativo para calcularlo. Los errores de observación, se encuentran en la Figura 4.3, aquí es posible apreciar que se tiene un pequeño error en los instantes en los que cambia la entrada. Las fracciones superficiales varían ligeramente cuando varía la entrada. Esto puede ser explicado con el error de la salida, debido a la observabilidad del modelo, es decir, si el sistema es observable, se tiene un mapeo inyectivo de los estados a la salida, por lo que una salida errónea, corresponde a un estado erróneo. Sin embargo, las variaciones son menores al 1% que, además, se olvidan exponencialmente rápido. El error en el SoCc inicia en 40%, en ζ_s^- es de 25% y en ζ_s^+ es de 14%. La salida comienza con un error de 0.14 V.

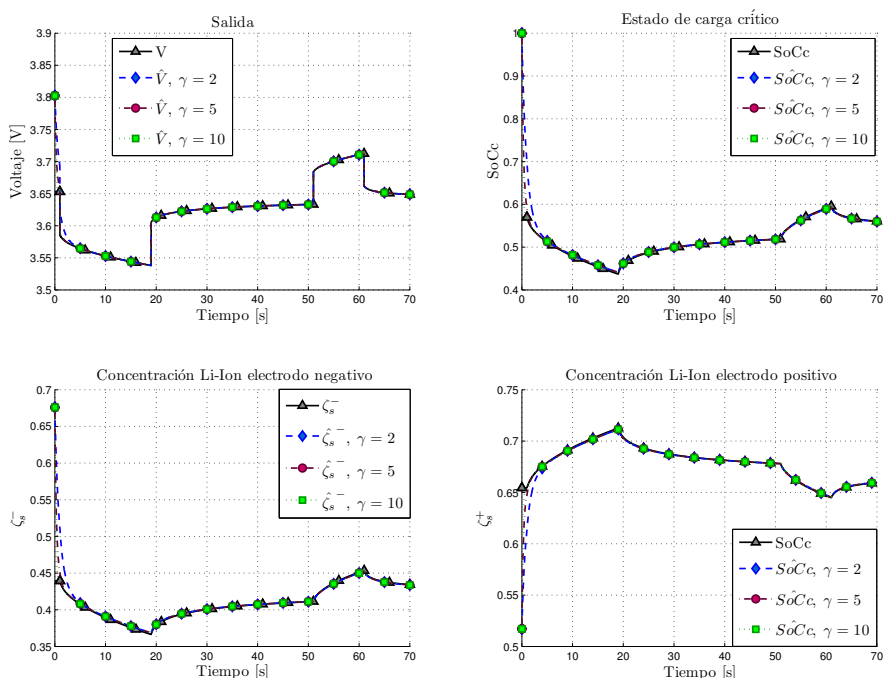


Figura 4.2: Observación para las ganancias de la Tabla 4.1.

4.1 Simulación del observador para celdas Li-ion

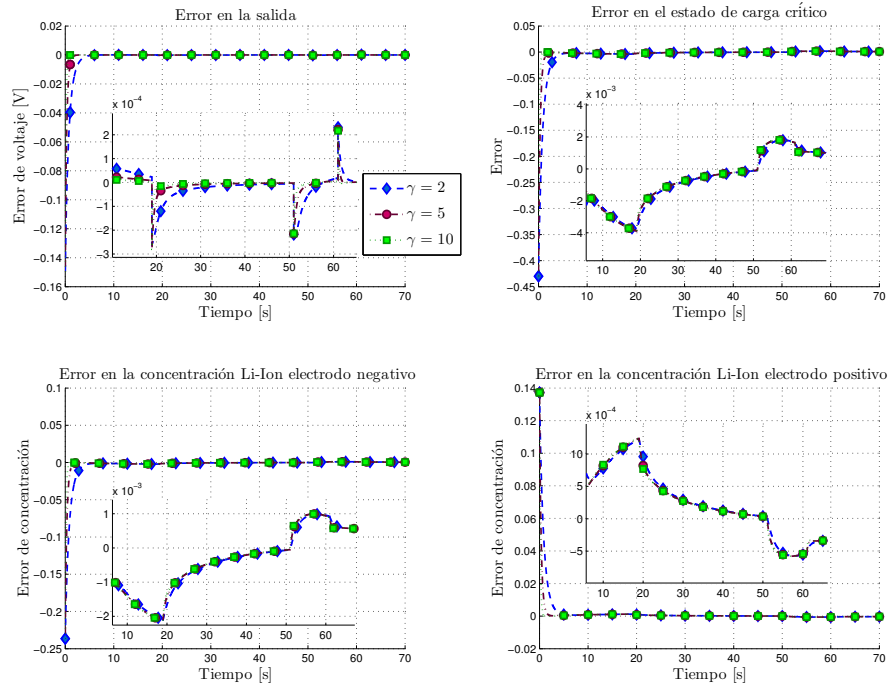


Figura 4.3: Errores de observación para las ganancias de la Tabla 4.1.

La variable realmente importante es el SoC, que depende de una combinación lineal de los estados, como la concentración superficial, por lo que se espera un comportamiento similar. La Figura 4.4 muestra esta variable. Se observan variaciones en el estado transitorio, es decir, en los pulsos de carga y descarga de la señal. Como se aprecia en la misma figura, se inicia con un error del 42.9% y converge a una zona de error de menos del 0.2%, esto debido a los cambios en la señal que arrastran errores en el estado ζ , y, por consecuencia, en el SoC.

4. SIMULACIONES

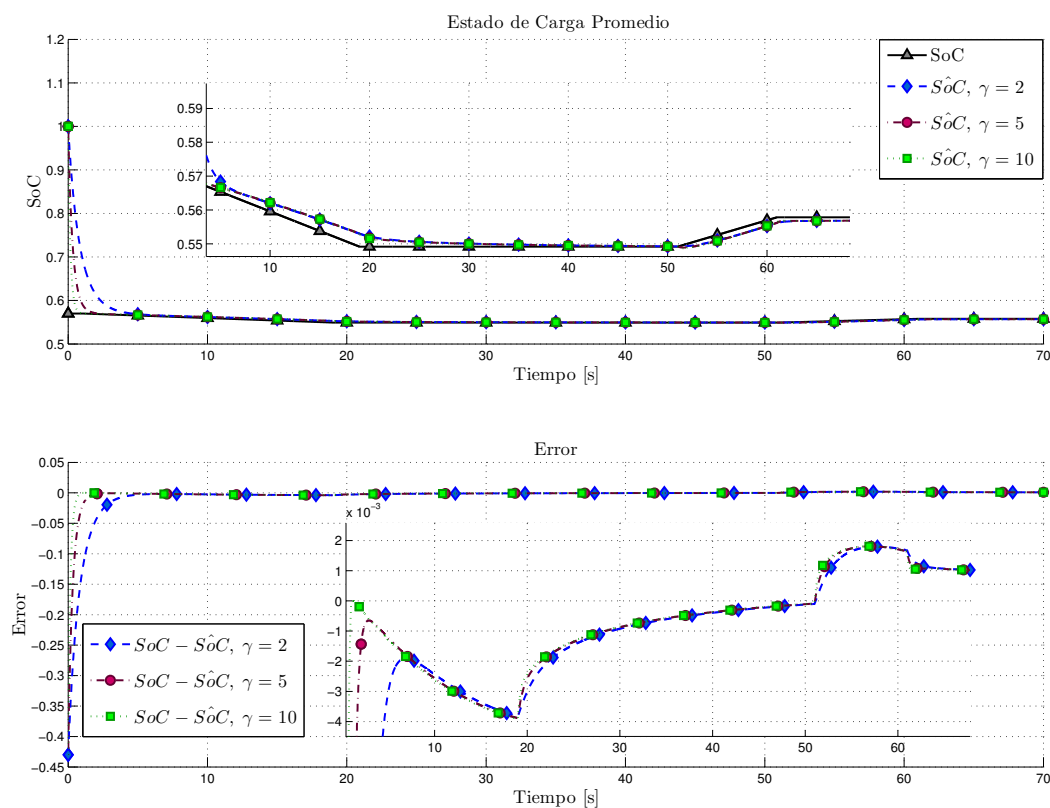


Figura 4.4: Error de observación en el SoC para las ganancias de la Tabla 4.1.

Con el propósito de probar el desempeño del esquema de observación (3.8), se realizaron simulaciones utilizando las soluciones del modelo electroquímico en derivadas parciales para generar la señal de referencia de voltaje, respecto de la cual se calcula el error. Con una tasa de convergencia $\gamma = 5$, se tienen los resultados de las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7. Aquí es más evidente que se tienen picos en el error cuando la señal de entrada cambia, son consistentes en todas las variables y ocurren exactamente en los saltos de la señal de corriente, para luego permanecer cerca de cero. El SoC tiene un error de 42.9% al inicio de la simulación, a partir de ahí, el máximo error registrado sucede durante los cambios bruscos en la entrada es de 3.79% transcurrido 1 s de la simulación.

4.1 Simulación del observador para celdas Li-ion

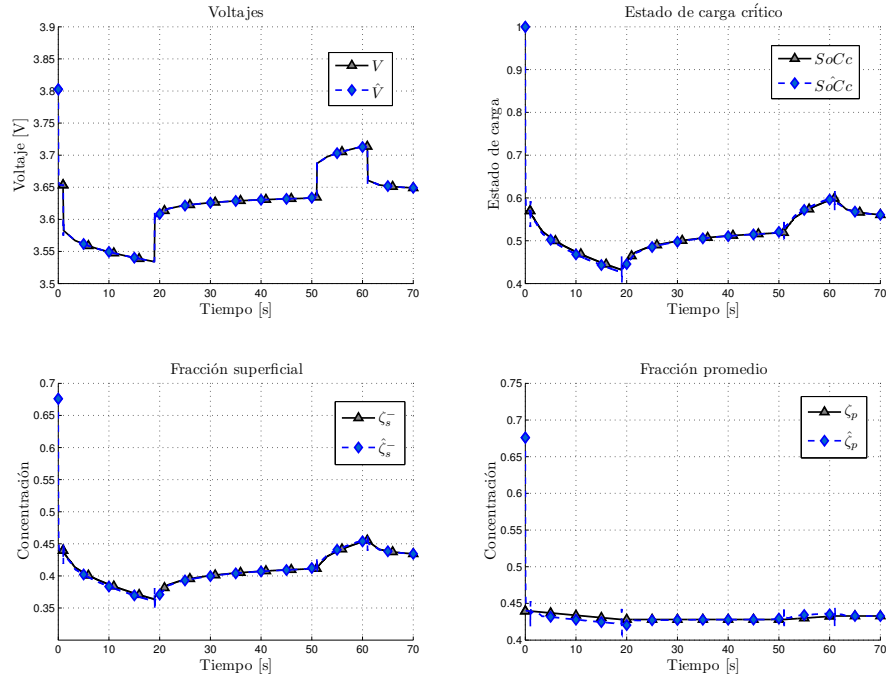


Figura 4.5: Comportamiento del sistema con $\gamma = 5$.

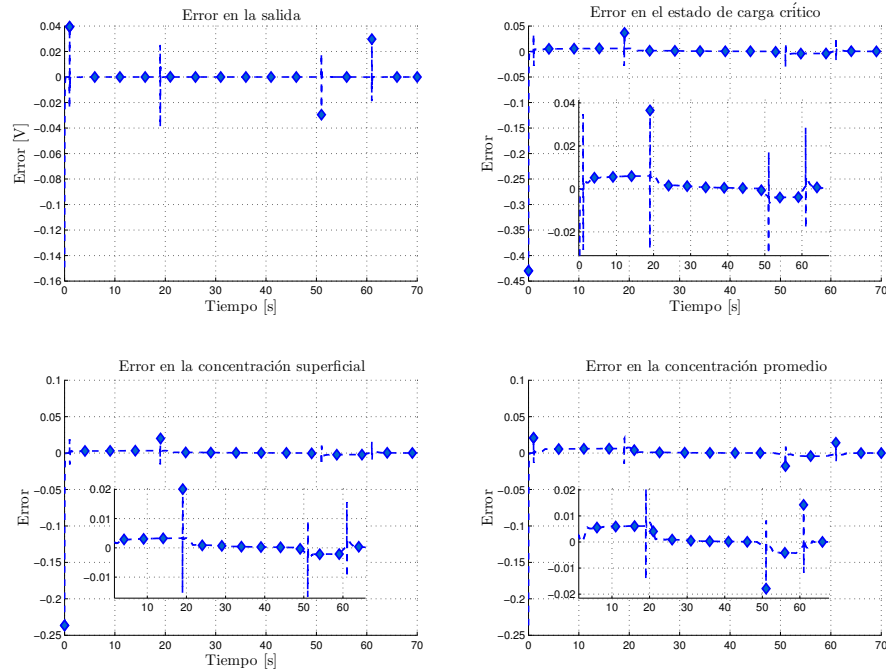


Figura 4.6: Errores de observación con $\gamma = 5$.

4. SIMULACIONES

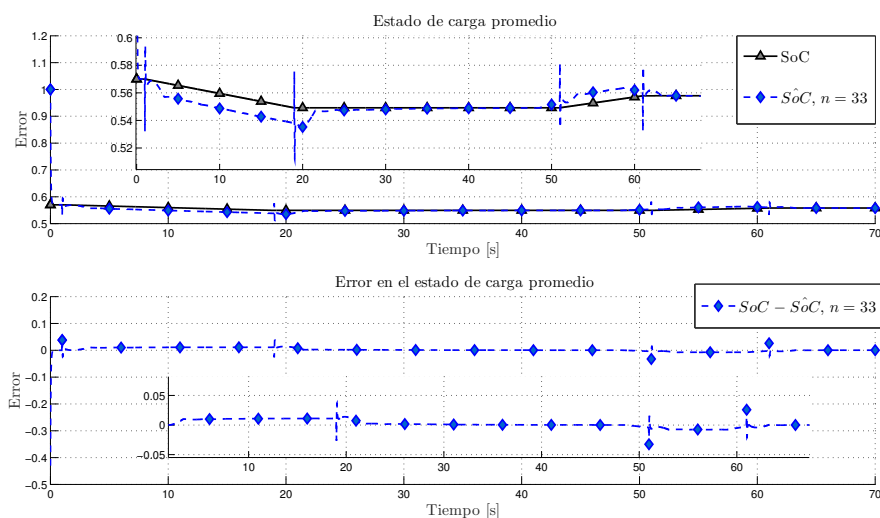


Figura 4.7: Estado de carga promedio con $\gamma = 5$ y solución del sistema de EDPs.

4.2. Simulación del observador para capacitores DCE

La señal de entrada es un tren de pulsos que consiste en un pulso de descarga de 2.8 A aplicado durante 0.04 s, 0.06 s de relajación a circuito abierto (0 A) y un pulso de recarga de 2.8 A de 0.04 s de duración, dicha señal se ilustra en la Figura 4.8. Las simulaciones se realizan utilizando los datos de la Tabla 2.3 y el método ode45

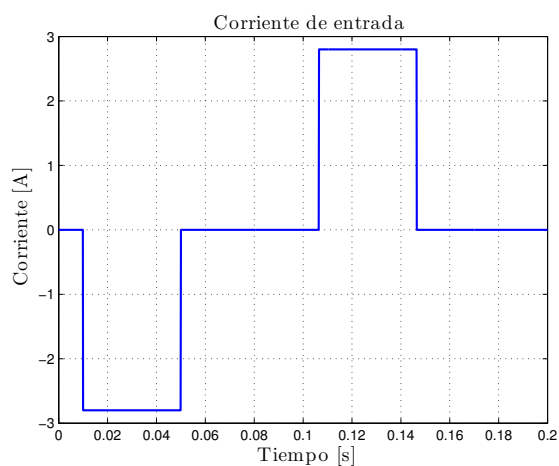


Figura 4.8: Señal de prueba.

(Runge-Kuta de cuarto orden) de Matlab con paso de muestreo de 1×10^{-4} s. Se toma $\gamma = 60, 140, 225$ como ganancia de realimentación de salida, sin ningún criterio en especial.

A manera de motivación, se muestra en la Figura 4.9 el SoC calculado con (2.36) y utilizando el modelo de electrodo único reducido discretizado y (2.39). Es posible apreciar que el esquema tradicional presenta errores de hasta 10% con respecto del predicho con el modelo. Estas variaciones se presentan debido a que el esquema tradicional no refleja la dinámica del potencial promedio, sino que simplemente se basa en un inventario de la carga acumulada en cada instante de tiempo. Es posible obtener (2.36) a partir de la energía almacenada en un capacitor, que puede ser calculada como

$$W(t) = \frac{1}{2}Cv(t)^2 \quad (4.1a)$$

$$W(t) = \frac{Q(t)^2}{2C}, \quad (4.1b)$$

donde $v(t)$ es el voltaje del capacitor, $Q(t)$ la carga almacenada y C , la capacitancia. Combinando (4.1a) y (4.1b) y recordando que $C = Q/V$, es posible obtener

$$Q_t = \frac{v(t)}{v_{nom}}, \quad (4.2)$$

donde v_{nom} es el voltaje nominal del capacitor, especificado por el fabricante. Aquí es posible apreciar que (4.2) es la forma tradicional de encontrar el SoC, es decir, (2.37), con $v_{100} = v_{nom}$ y $v_0 = 0$. Esta forma de predecir el SoC coincide con el SoC calculado con (2.39) únicamente en estado permanente.

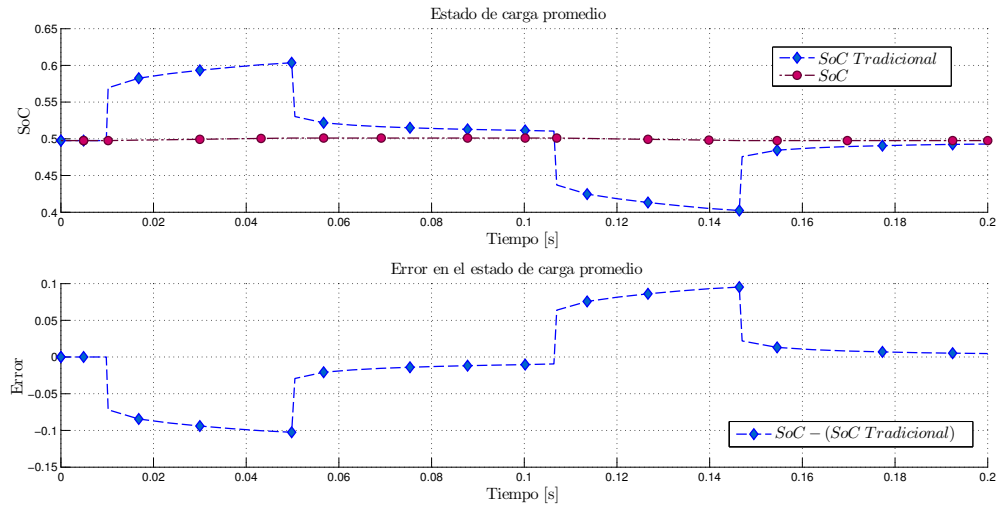


Figura 4.9: Comparación entre el cálculo del estado de carga.

La Figura 4.10 muestra la salida, el SoC y las fracciones crítica y promedio para diferentes tasas de convergencia, utilizando el sistema discretizado de orden $n = 10$ para generar la señal de voltaje v_d . En todos los casos, se alcanza convergencia en menos de 0.06 s, a pesar de las condiciones iniciales. Los errores de observación en simulación, se

4. SIMULACIONES

encuentran en la Figura 4.3. El tiempo de convergencia es posible ajustarlo mediante el parámetro γ .

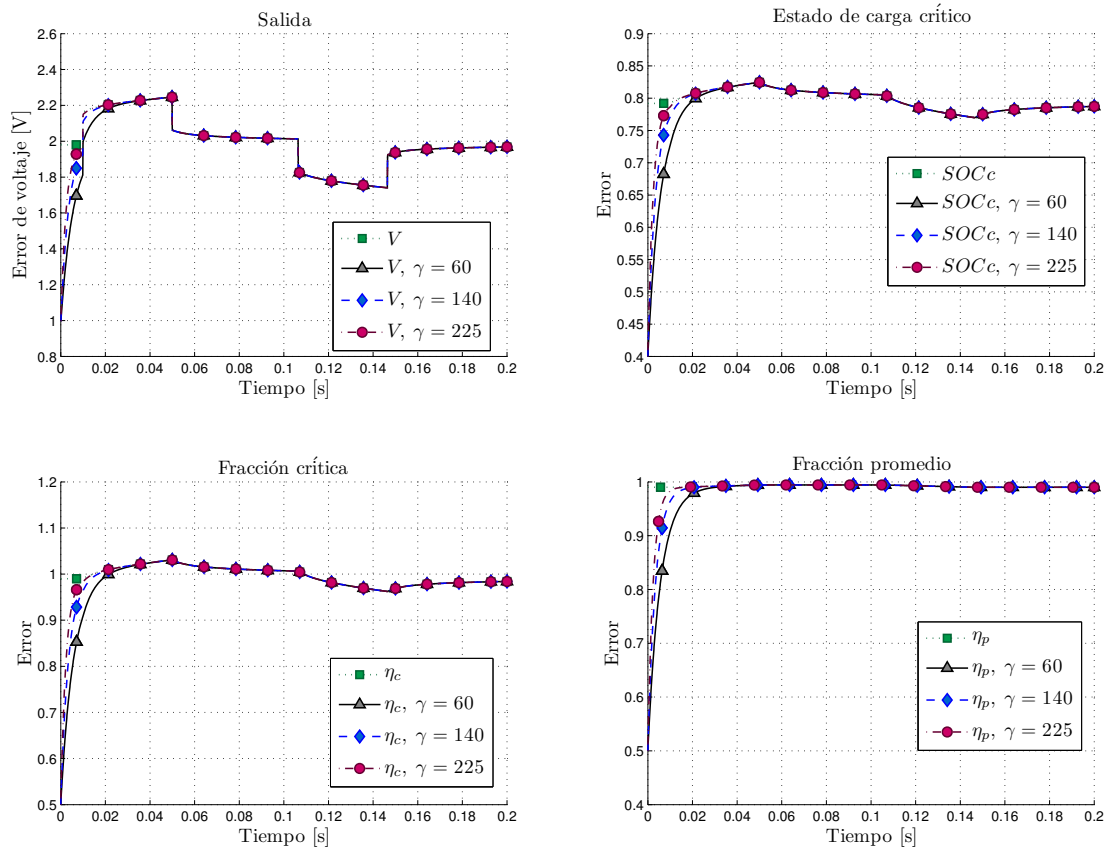


Figura 4.10: Observación.

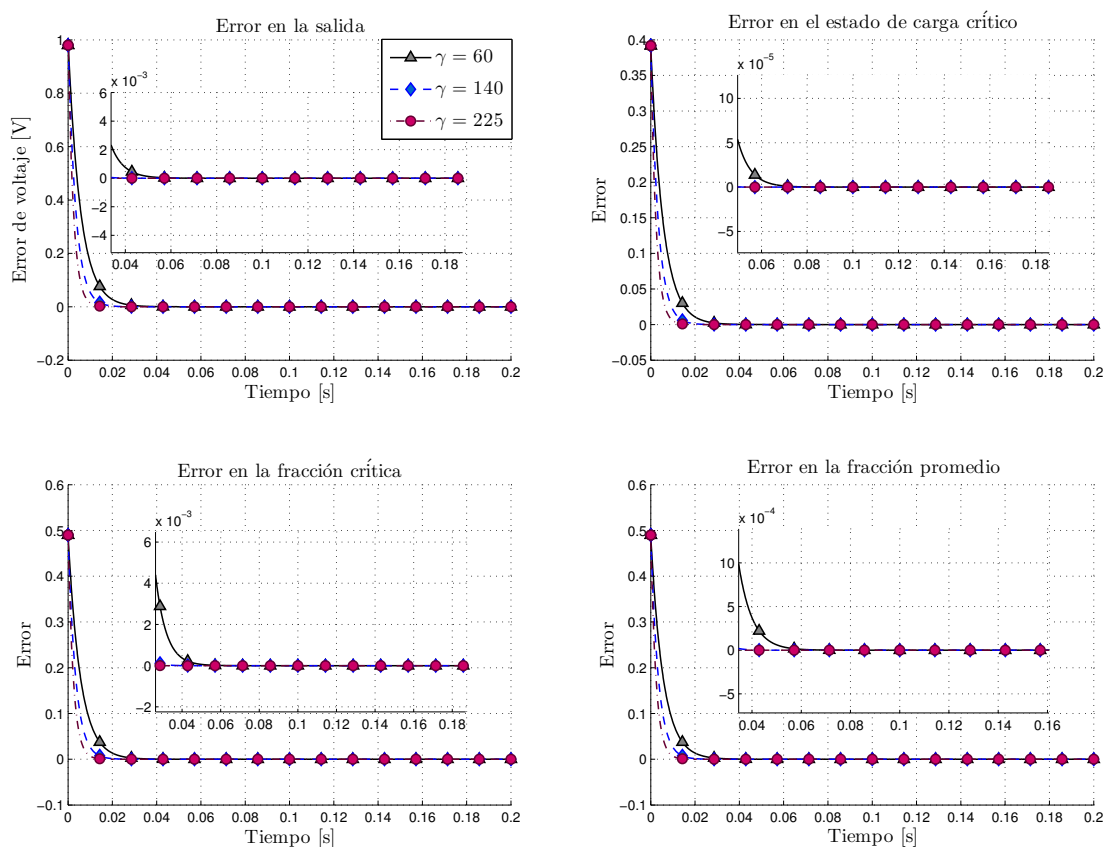


Figura 4.11: Errores de observación.

El SoC se muestra en la Figura 4.12, el comportamiento es similar al de la fracción promedio. Se observa buena convergencia a pesar de los cambios bruscos de la entrada. Una ganancia que resulta útil es cuando $\gamma = 225$, debido a que el observador converge cuando se presenta la primera variación en el SoC, mientras que ganancias inferiores convergen cuando el SoC ha alcanzado el estado permanente. Esto es de suma importancia y debe ajustarse a las necesidades de cada aplicación.

4. SIMULACIONES

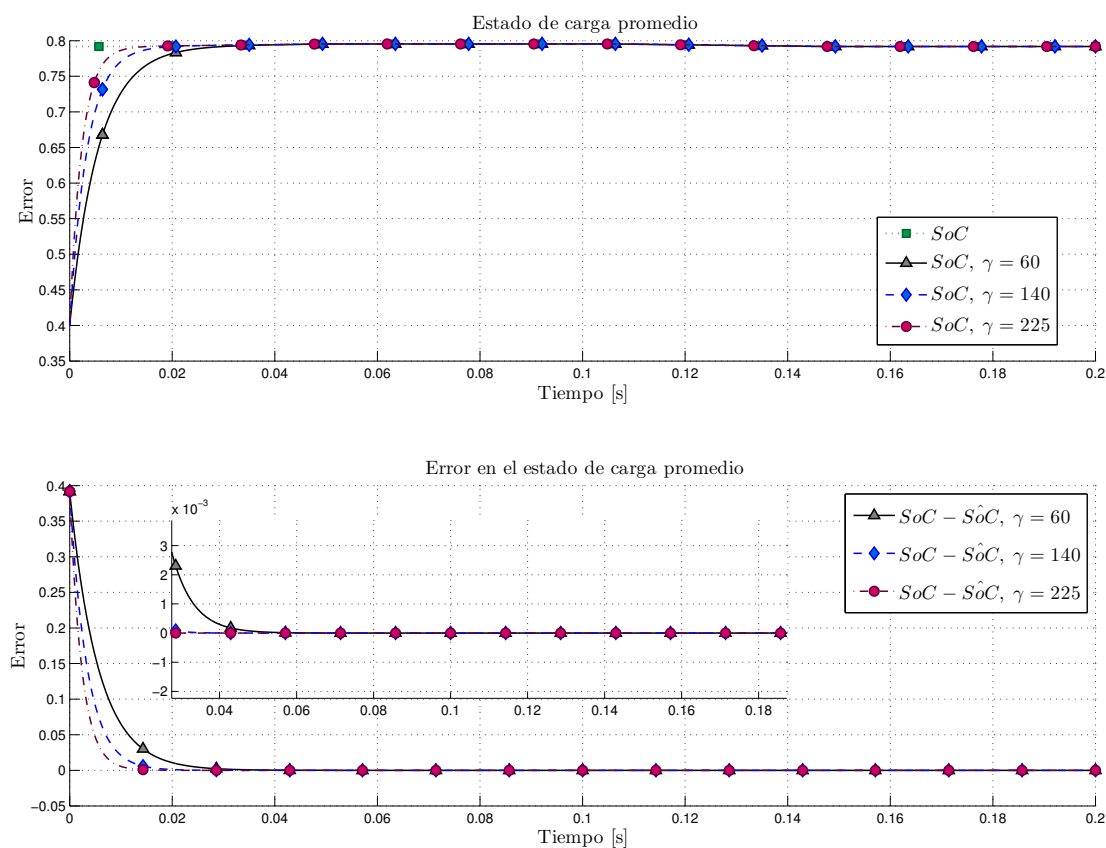


Figura 4.12: Estado de carga.

Con el objetivo de aproximar estos resultados hacia la etapa experimental, se recuperaron datos de la resolución numérica del modelo electroquímico en derivadas parciales para generar las señales de referencia. Se escoge $\gamma = 225$ debido a que el tiempo de convergencia es menor al primer cambio abrupto de la entrada, esto permite que se comparen los observadores de diferente orden en condiciones transitorias. El comportamiento de las variables con $\gamma = 225$ se encuentra en las Figuras 4.13 y 4.14. En estas figuras, se aprecia que la salida presenta ligeros errores cuando cambia la entrada. Las fracciones crítica y promedio presentan variaciones bajo carga y descarga del capacitor. El error en la fracción crítica permanece dentro de una banda de 1.5% y el de la fracción promedio dentro del 0.6%.

4.2 Simulación del observador para capacitores DCE

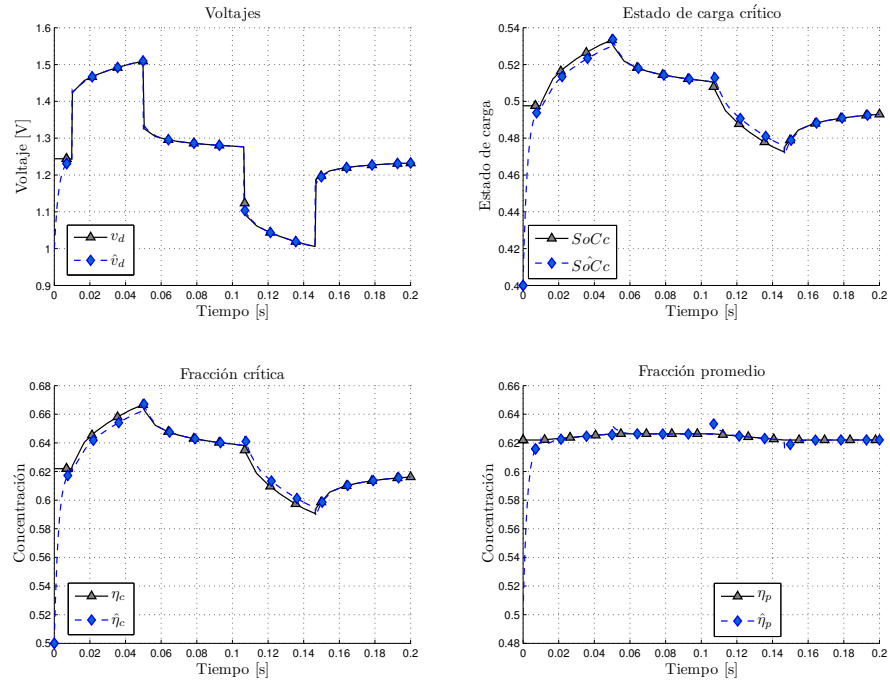


Figura 4.13: Comportamiento del sistema con $\gamma = 225$.

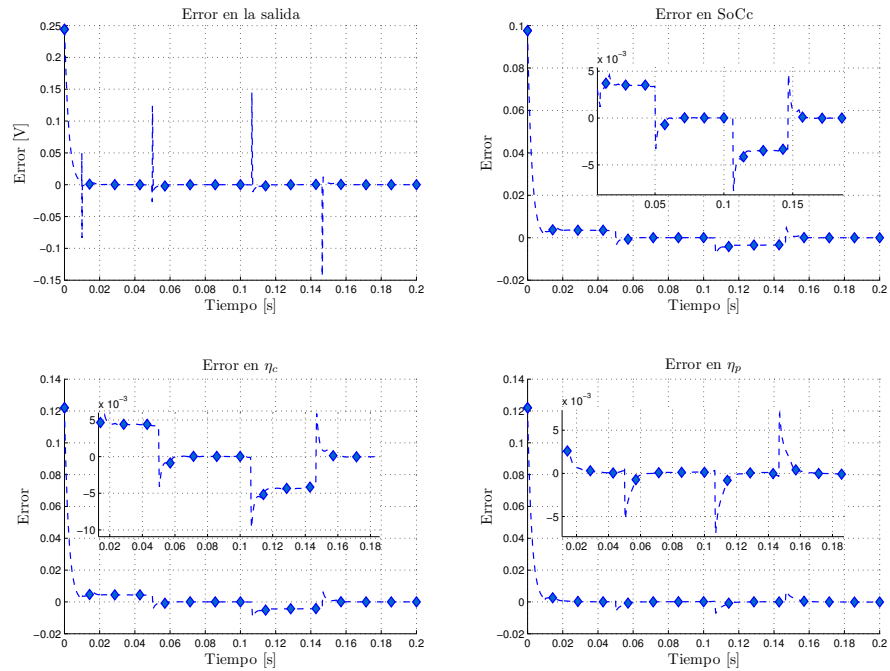


Figura 4.14: Errores en las variables de interés con $\gamma = 225$.

4. SIMULACIONES

En cuanto al SoC, el bajo error en la fracción promedio nos pronostica una buena estimación. La Figura 4.15. El error en estado estable en ambos casos es de menos del 5 %.

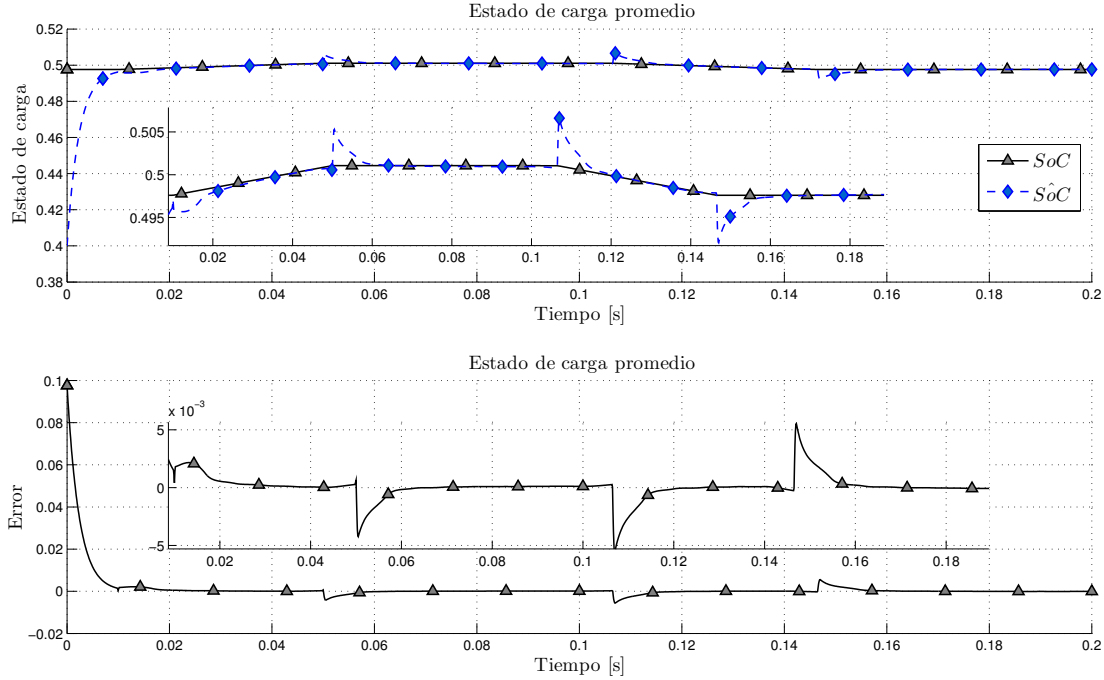


Figura 4.15: Comportamiento del SoC con $\gamma = 225$.

4.2.1. Respuesta en frecuencia

Es útil analizar la respuesta en frecuencia y la sensibilidad del sistema (2.26) y del esquema de observación propuesto (3.24a), con la finalidad de ver el efecto de variaciones en los parámetros ϑ_a , ϑ_b , ϑ_c y ϑ_d y de conocer las consecuencias de elegir una ganancia determinada.

De acuerdo con [Dorf y Bishop, 1998], para pequeñas variaciones paramétricas, se puede usar la sensibilidad del sistema como medida de robustez, definida como

$$S_{\alpha}^T = \frac{\partial T}{\partial \alpha} \frac{\alpha}{T}, \quad (4.3)$$

donde T es la función de transferencia del sistema y α , el parámetro respecto al cual se analiza la sensibilidad. La función de transferencia para capacitores DCE del voltaje a la corriente, está dada por

$$T(s) = \bar{C}(sI - \bar{A})^{-1}\bar{B} + \bar{D}. \quad (4.4)$$

Analizando (4.4) y recordando (3.35a)–(3.35d), es posible observar que la función de sensibilidad puede obtenerse fácilmente para ϑ_b y ϑ_d , mientras que ϑ_a se encuentra den-

tro de la matriz inversa a calcular y ϑ_c aparece en el denominador de varios productos de \bar{C} , por lo que se recurre al manejo simbólico de Matlab para calcularlas. La Figura 4.16 muestra la respuesta en frecuencia del sistema y de las funciones de sensibilidad de cada parámetro.

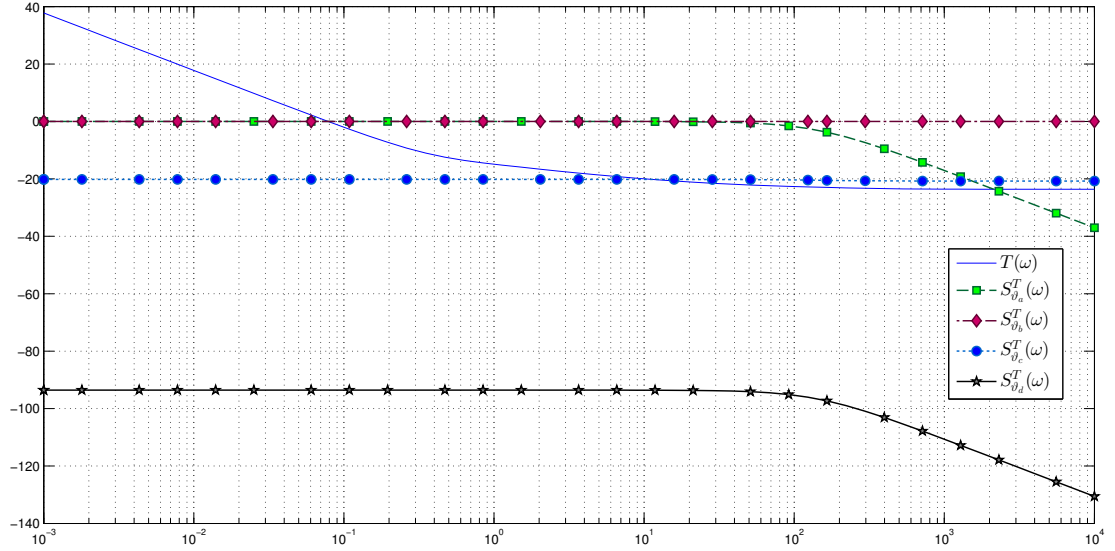


Figura 4.16: Sensibilidad paramétrica del modelo.

De la figura anterior se concluye que los parámetros que es necesario conocer con más precisión son ϑ_a y ϑ_b , aunque la sensibilidad ante variaciones de ϑ_a disminuye a altas frecuencias. Por otra parte, es posible decir que el modelo es robusto ante variaciones en los parámetros ϑ_c y ϑ_d . En cuanto a la respuesta del modelo, se aprecia que responde mejor a señales de baja frecuencia. En el caso del observador (3.24a), es importante conocer cómo afecta la variación de la ganancia γ a la respuesta en frecuencia del mismo. La función de transferencia de la salida estimada a la salida medida es:

$$H(s) = \frac{\hat{v}_d(s)}{v_d(s)} = \gamma \bar{C} (sI - \bar{A} + \gamma \mathbf{1} \bar{C})^{-1}, \quad (4.5)$$

mientras que la función de transferencia de la salida estimada a la entrada es

$$G(s) = \frac{\hat{v}_d(s)}{i(s)} = \bar{C} (sI - \bar{A} + \gamma \mathbf{1} \bar{C})^{-1} (\bar{B} - \gamma \mathbf{1} \bar{D}) + \bar{D}, \quad (4.6)$$

La Figura 4.17 muestra la respuesta en frecuencia del observador para diferentes valores de γ , donde es evidente que entre más se aumente la ganancia, se tiene mayor respuesta a señales de alta frecuencia, por lo tanto, en presencia de ruido en la salida medida, será necesario encontrar una ganancia apropiada que no perjudique el funcionamiento del observador. En cuanto al comportamiento del observador respecto de la entrada, se aprecia que se reduce la respuesta a señales de baja frecuencia cuando aumenta la

4. SIMULACIONES

ganancia, lo que podría ser perjudicial para las aplicaciones en corriente constante de los capacitores. Para alguna aplicación específica, se deberá ajustar la ganancia de tal forma que se tenga un equilibrio entre estas dos funciones de transferencia.

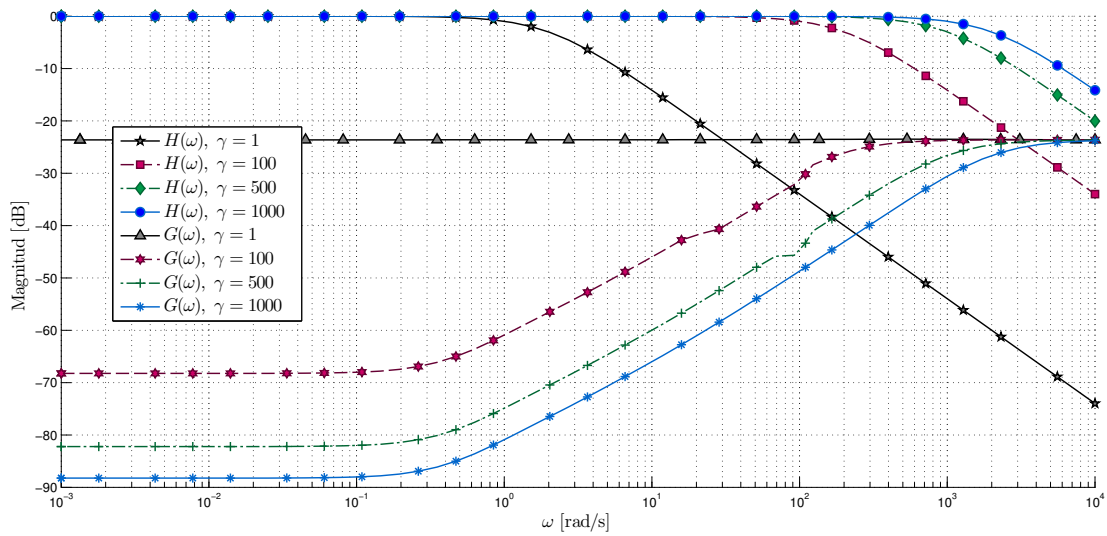


Figura 4.17: Respuesta en frecuencia del observador

Resultados experimentales con capacitores DCE

Los experimentos se realizan en el banco de pruebas detallado en [Romero-Becerril, 2015] utilizando un tiempo de muestreo de 1 ms sobre un capacitor Maxwell PC10, descrito anteriormente, y un capacitor Maxwell BCAP0150 150 F, 2.85 V, 40 A . A grandes razgos, el banco de pruebas consiste en una fuente programable, una carga programable, el circuito de alimentación al capacitor, una etapa de acondicionamiento de señal y, finalmente tarjetas de adquisición de datos de National Instruments.

5.1. Capacitor Maxwell PC10

La señal de entrada para este capacitor consiste en dos pulsos, uno de carga con amplitud de 0.25 A y de 10 s de duración, un periodo de relajación de 20 s y, posteriormente, un pulso de descarga de 2.5 A durante 1 s, tal como se muestra en la Figura 5.1.

Se utilizará una aproximación de orden $n = 10$ para un sistema virtual alimentado por la corriente del experimento, de tal forma que es posible recuperar η , η_c , η_p , el $SoCc$ y el SoC . El objetivo de generar estas señales es tener un marco de referencia para evaluar el desempeño del observador. Un diagrama esquemático del experimento se muestra en la Figura 5.2. Los parámetros utilizados en las pruebas experimentales, se encuentran en la Tabla 5.1, correspondientes al capacitor Maxwell PC10 disponible.

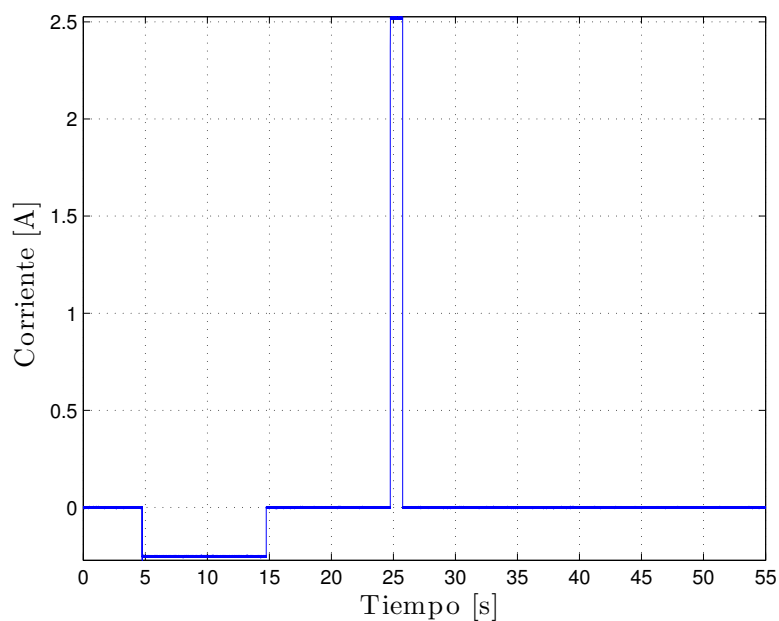


Figura 5.1: Señal de entrada

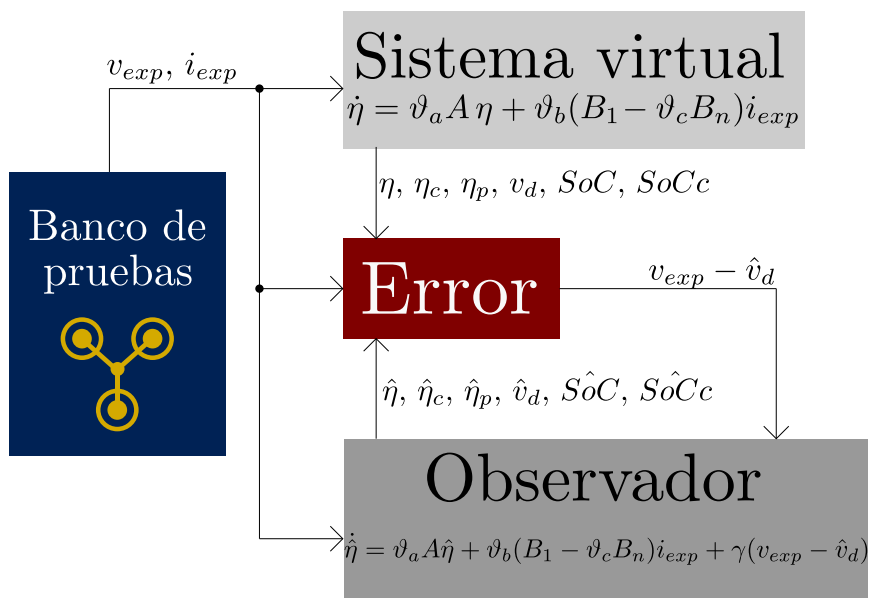


Figura 5.2: Esquema utilizado durante las pruebas experimentales.

Tabla 5.1: Parámetros del capacitor DCE Maxwell PC 10 F del banco de pruebas del laboratorio.

Parámetro	Valor
ϑ_a	0.3658
ϑ_a	0.0448
ϑ_a	0.2883
ϑ_d	0

Para el Filtro de Kalman, con el modelo de orden $n = 6$, se utilizaron las matrices de covarianza del ruido

$$Q = 1 \times 10^{-3} \begin{bmatrix} 2.9193 & 2.8824 & 2.8337 & 2.7999 & 2.7918 & 2.7971 \\ 2.8824 & 2.8619 & 2.8308 & 2.8066 & 2.7989 & 2.8007 \\ 2.8337 & 2.8308 & 2.8196 & 2.8068 & 2.8001 & 2.7984 \\ 2.7999 & 2.8066 & 2.8068 & 2.8010 & 2.7953 & 2.7919 \\ 2.7918 & 2.7989 & 2.8001 & 2.7953 & 2.7902 & 2.7868 \\ 2.7971 & 2.8007 & 2.7984 & 2.7919 & 2.7868 & 2.7843 \end{bmatrix},$$

$$R = 4.6781 \times 10^{-7},$$

Q fue obtenida del análisis de covarianza a posteriori de los estados resultantes de inyectar la entrada al sistema virtual, mientras que R se obtuvo directamente del análisis de covarianza de la medición de la salida. Con estas matrices y utilizando el comando `are` de Matlab para resolver la ecuación de Riccati involucrada, se obtiene

$$P = 1 \times 10^{-2} \begin{bmatrix} -6.1688 & -4.9070 & 0.8638 & 4.4737 & 4.7140 & 1.9524 \\ -4.9070 & -8.4467 & -1.6236 & 5.0759 & 6.2561 & 3.3380 \\ 8.6387 & -1.6236 & -4.0963 & -0.1350 & 2.5263 & 1.8658 \\ 4.4737 & 5.0759 & -1.3503 & -5.4372 & -3.6739 & -1.1276 \\ 4.7140 & 6.2561 & 2.5263 & -3.6739 & -7.1567 & -3.5148 \\ 1.9524 & 3.3380 & 1.8658 & -1.1276 & -3.5148 & -2.8198 \end{bmatrix},$$

por lo que la ganancia de realimentación de salida es

$$\tilde{\gamma}_{Kalman} = \begin{bmatrix} 78.608 \\ 78.164 \\ 77.545 \\ 77.107 \\ 76.984 \\ 77.040 \end{bmatrix}. \quad (5.1)$$

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES CON CAPACITORES DCE

La salida del sistema se encuentra en la Figura 5.3. Se aprecia que v_{exp} y el voltaje observado \hat{v}_d utilizando el esquema propuesto con el modelo de orden 10 tiene convergencia en apenas 0.2 s de iniciado el experimento, con ligeras variaciones en los cambios bruscos de la señal de entrada, pero permanece dentro de una banda de 1.5 mV que forma parte del ruido de medición. El Filtro de Kalman tiene un desempeño muy similar, al grado de ser casi indistinguible del observador propuesto. El modelo virtual tiene un error máximo del 40 % y coincide con los observadores en estado permanente. Este error en el pico de descarga se debe a la incapacidad del modelo para reproducir picos de voltaje, como se reportó en [Romero-Becerril, 2015] y a la variación paramétrica entre el modelo y el capacitor real. El error en estado permanente disminuye a medida que avanza el tiempo, recordando que la constante de tiempo nominal del sistema, de acuerdo a la Tabla 2.3 es $\tau = \vartheta_a^{-1} = 2.7337$ s.

El error en la salida acarreará errores en los potenciales, debido a que estos son una combinación lineal de los estados. Si partimos de la suposición de que el modelo es observable, entonces la función de salida es un mapeo inyectivo, por lo que cuando el error en la salida es cero, el error de observación en los estados también lo es. Si extendemos este resultado, al tener convergencia en los estados, los potenciales crítico y promedio resultan precisos y, por ende, el cálculo del SoC y del SoCc, también.

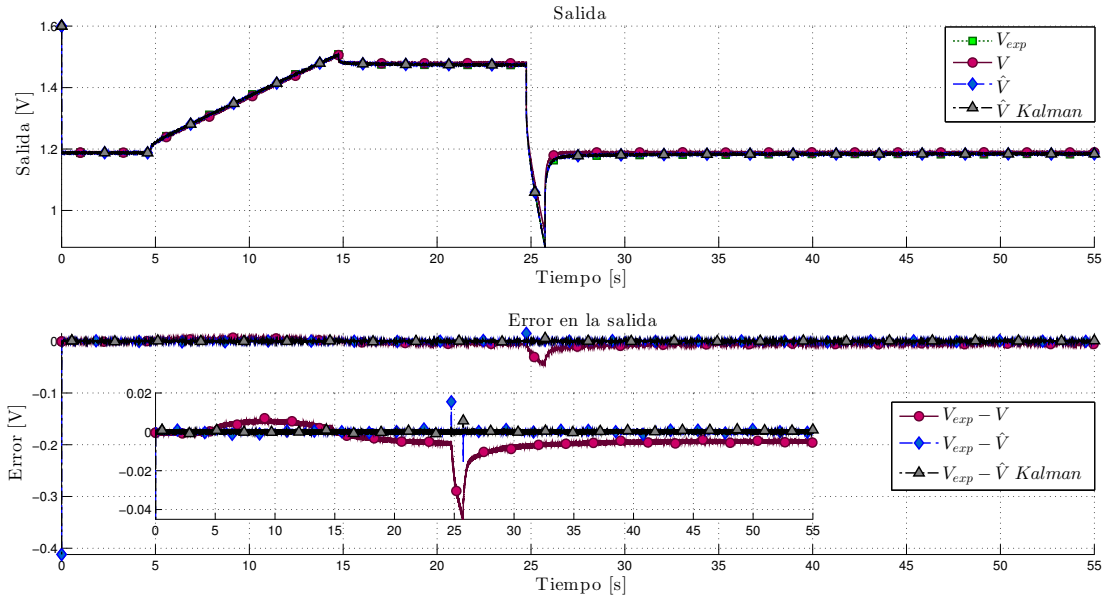


Figura 5.3: Observación y error de la salida

Los potenciales crítico y promedio se encuentran en la Figura 5.4. Se observa un seguimiento cercano, naturalmente se presentan desviaciones en los puntos donde la señal de voltaje de cada observador también las presenta, por las razones anteriormente expuestas. El Filtro de Kalman y el esquema propuesto tienen prácticamente el mismo comportamiento. En el potencial crítico es más evidente este error, mientras que en el

promedio, no. Esto tiene que ver a que ambos cálculos son combinaciones lineales de los estados, ambas son distintas y a que el error en la salida afecta a cada estado de diferente manera.

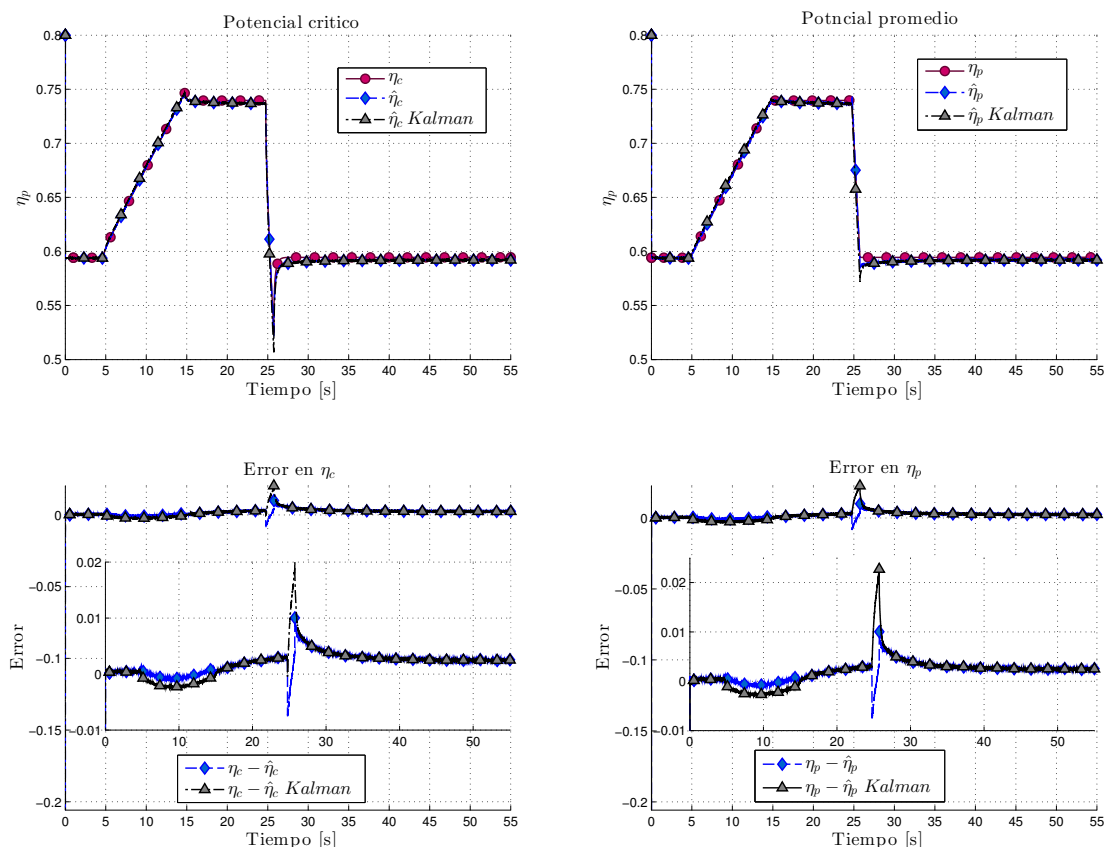


Figura 5.4: Potenciales crítico y promedio

El comportamiento del *SoC* y del *SoC* se ilustra en las Figuras 5.5 y 5.6. El sistema virtual pronostica un estado de carga mayor después del pulso de descarga, sin embargo, esto no es acertado. Aquí se aprecia también que el cálculo tradicional del *SoC* no es representativo en el estado transitorio.

Para analizar la predicción del estado de carga, regresemos al esquema tradicional. Al inicio del experimento se tiene un voltaje en terminales $v_d(0.2) = 1.1884$ V. De acuerdo con (4.2), la carga inicial es corresponde al 47.53 % de la carga máxima. La predicción del *SoC* en este tiempo es correcta, se tiene una lectura de 0.4753, tanto con el sistema virtual, como con los observadores (una vez que convergen). Luego, justo antes de que inicie el pulso de descarga, es decir, a los 24.7 s, se mide un voltaje en terminales $v_d(24.7) = 1.4733$ V, que implica tener un 58.93 % de la carga máxima. Esta cantidad es perfectamente predicha con el observador, mientras que el modelo virtual (en lazo abierto) predice un 59.17 %. A los 55 s, el voltaje en terminales es $v_d(55) = 11.1843$ V,

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES CON CAPACITORES DCE

indicando 47.36 % del estado de carga. El observador estima precisamente esta cantidad, mientras que el sistema virtual, 47.57 %, que es 0.04 % mayor a la carga inicial. Dado que se inyectan 2.5 C durante la fase de carga y se extraen 2.5 C en la descarga, se espera que el SoC al terminar el experimento sea menor o igual al SoC al iniciar el experimento, justificando esto con el principio de conservación de la carga. El SoC de los observadores es 0.16 % menor al SoC inicial, explicable por las pérdidas dentro del capacitor y en el circuito de alimentación de la carga.

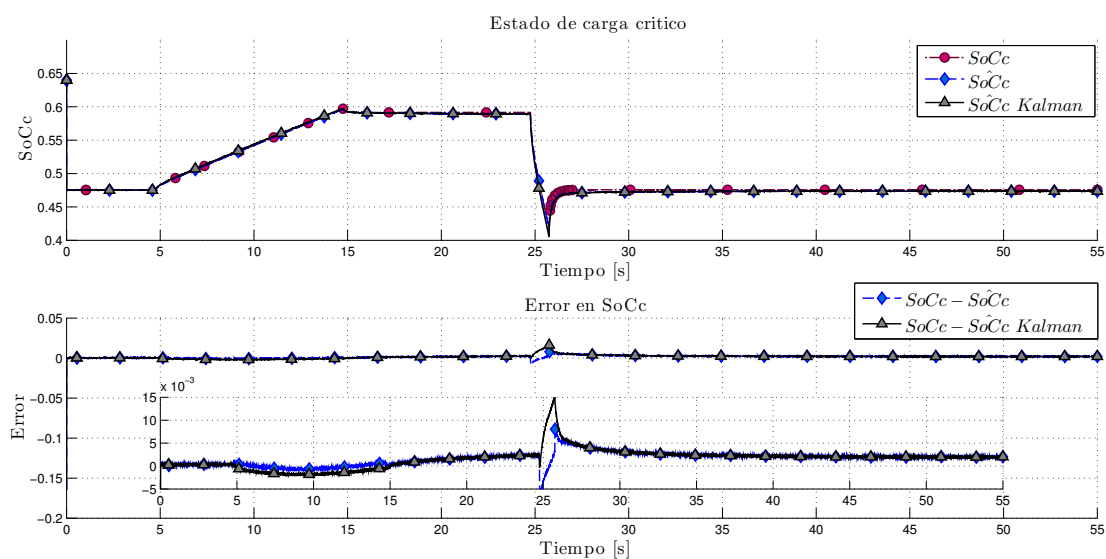


Figura 5.5: Estado de carga crítico

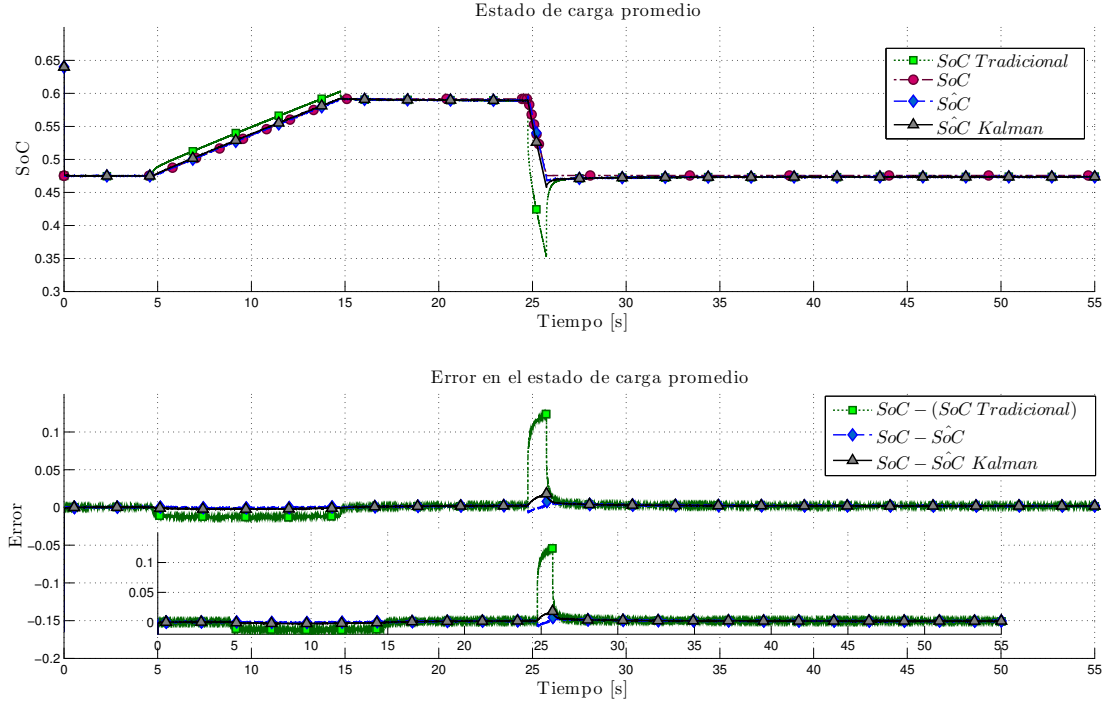


Figura 5.6: Estado de carga promedio

5.2. Capacitor Maxwell BCAP0150

La señal de entrada para este capacitor consiste en dos pulsos, uno de carga con amplitud de 1.31 A durante 30 s, un periodo de relajación de 30 s y, posteriormente, un pulso de descarga de 13.1 A durante 3 s, tal como se muestra en la Figura 5.7.

Los parámetros de este capacitor fueron reportados en [Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2016], sin embargo, este artículo muestra una parametrización distinta a la del presente trabajo, basada en resistencias equivalentes del capacitor. Es posible hallar una relación entre los parámetros de este trabajo (ϑ_a , ϑ_b , ϑ_c y ϑ_d), y los parámetros reportados en el artículo (ϑ_i , $i = 1, \dots, 4$) de la siguiente forma

$$\vartheta_a = \vartheta_1 \quad (5.2a)$$

$$\vartheta_b = \vartheta_1 \vartheta_2 \quad (5.2b)$$

$$\vartheta_c = \frac{\vartheta_3}{\vartheta_2} \quad (5.2c)$$

$$\vartheta_d = \vartheta_4. \quad (5.2d)$$

Estos parámetros se encuentran en la Tabla 5.2.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES CON CAPACITORES DCE

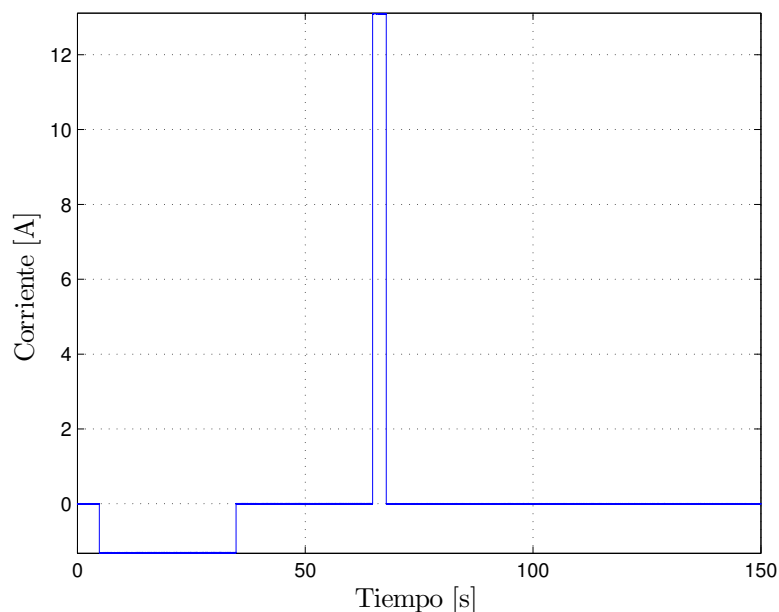


Figura 5.7: Señal de entrada

Tabla 5.2: Parámetros del capacitor DCE Maxwell BCAP0150, reportados en [Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2016]

Parámetro	Valor
ϑ_a	7.6102×10^{-1}
ϑ_b	2.8987×10^{-3}
ϑ_c	1.4652×10^{-1}
ϑ_d	8.0061×10^{-3}

Para el Filtro de Kalman, con el modelo de orden $n = 6$, se utilizaron las matrices de covarianza del ruido

$$Q = \begin{bmatrix} 0.0036 & 0.0036 & 0.0036 & 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 \\ 0.0036 & 0.0036 & 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 \\ 0.0036 & 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 \\ 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 \\ 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 \\ 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 & 0.0035 \end{bmatrix},$$

$$R = 4.2297 \times 10^{-7},$$

Q fue obtenida del análisis de covarianza a posteriori de los estados resultantes de inyectar la entrada al sistema virtual, mientras que R se obtuvo directamente del análisis de covarianza de la medición de la salida. Con estas matrices y utilizando el comando `are` de Matlab para resolver la ecuación de Riccati involucrada, la ganancia de realimentación de salida es

$$\bar{\gamma}_{Kalman} = \begin{bmatrix} 9.2098 \\ 9.1920 \\ 9.1325 \\ 9.0442 \\ 9.0626 \\ 9.0673 \end{bmatrix}. \quad (5.3)$$

Para el modelo de orden $n = 10$, se toma $\gamma = 9$. La salida del sistema se encuentra en la Figura 5.8. Se observa que el sistema virtual presenta errores en los picos de corriente, y tarda en llegar al valor en estado permanente, sin embargo, es posible observar que la misma discretización funciona para otro sistema, simplemente cambiando los parámetros ϑ . Ambos convergen apenas 0.04 s de iniciado el experimento, a partir de ahí, se estima la salida con precisión. Ambos observadores inician con salida de 1 V, mientras que el sistema real tiene 2.13 V.

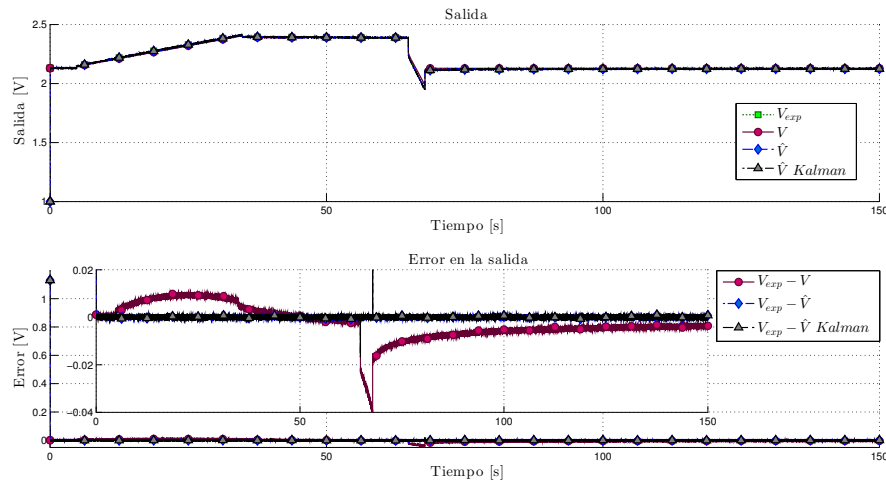


Figura 5.8: Observación y error de la salida

Los potenciales crítico y promedio se muestran en la Figura 5.9, junto con los errores comparados contra la salida del sistema virtual. Se observa una convergencia rápida y el error se mantiene dentro del 1.6% respecto de la referencia, incluso en los cambios bruscos de la entrada.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES CON CAPACITORES DCE

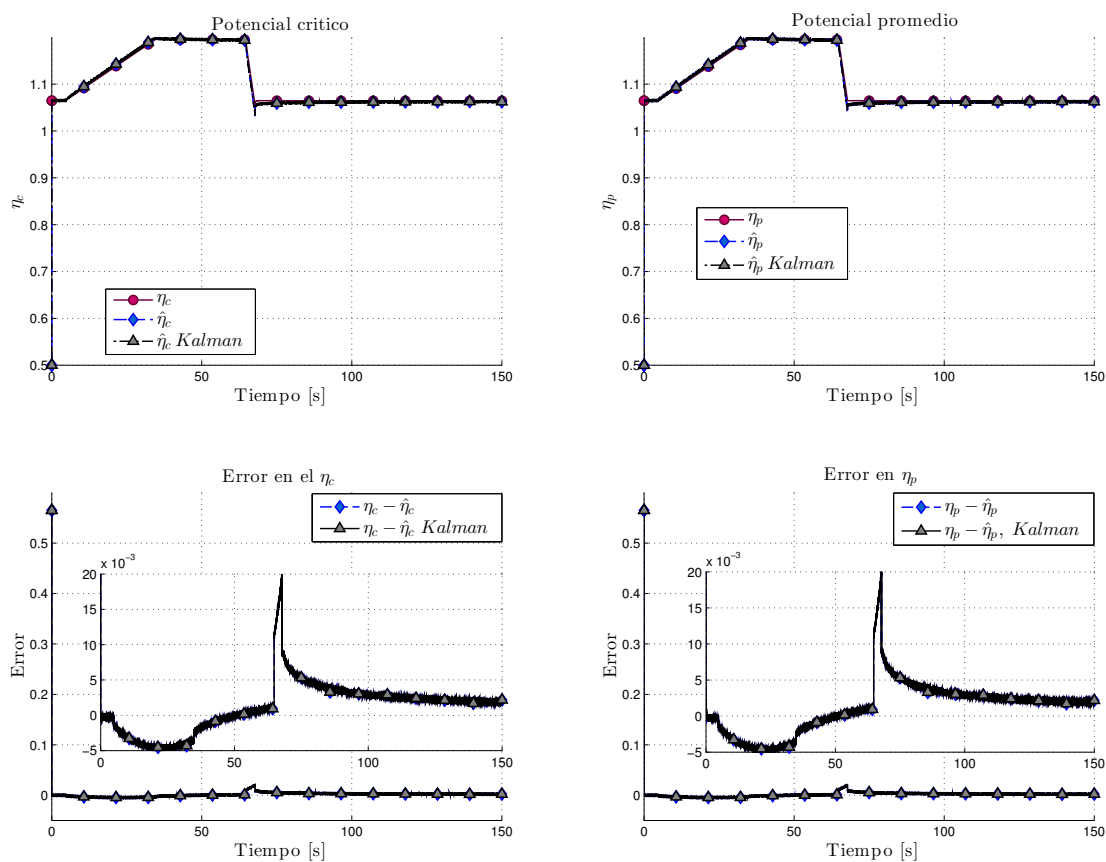


Figura 5.9: Potenciales crítico y promedio

Los estados de carga crítico y promedio pueden observarse en las Figuras 5.10 y 5.11. Dado que estas cantidades vienen de los potenciales crítico y promedio, se espera un comportamiento similar. La comparación contra los resultados del sistema virtual muestra que la predicción es útil. La estimación del estado de carga promedio es considerablemente mejor que la del esquema tradicional, el cual presenta errores de hasta 7% respecto de la referencia, mientras que los observadores presentan un error máximo del 1.8%, como se muestra en la Figura 5.11. El estado de carga crítico se predice con mayor precisión, presentando variaciones del 1.5%. En todas las variables, el Filtro de Kalman presentó mejor desempeño.

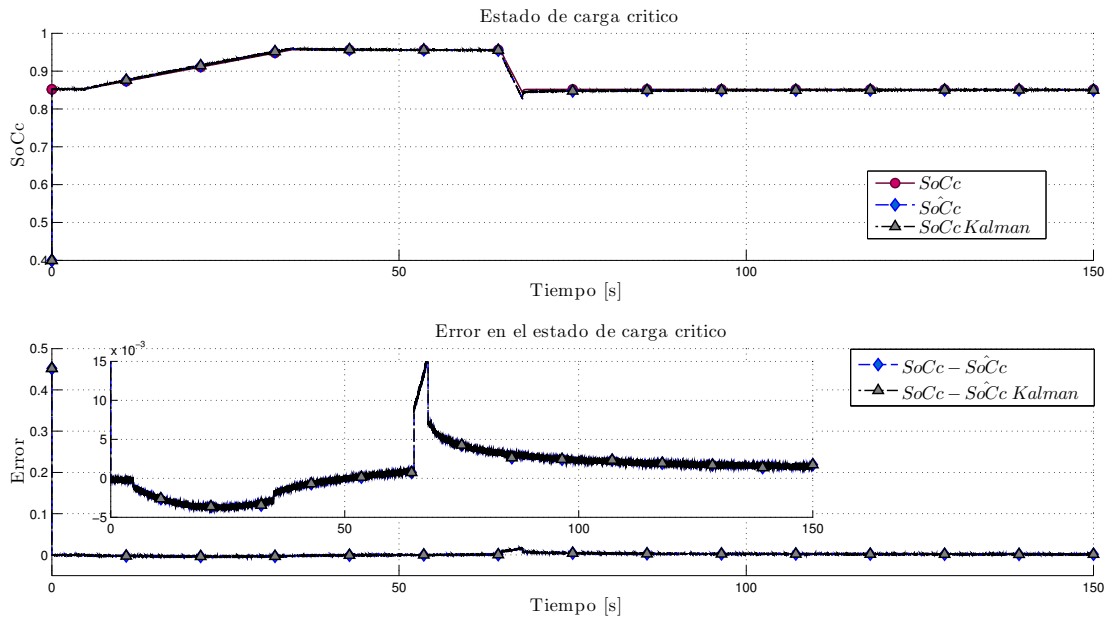


Figura 5.10: Estado de carga crítico

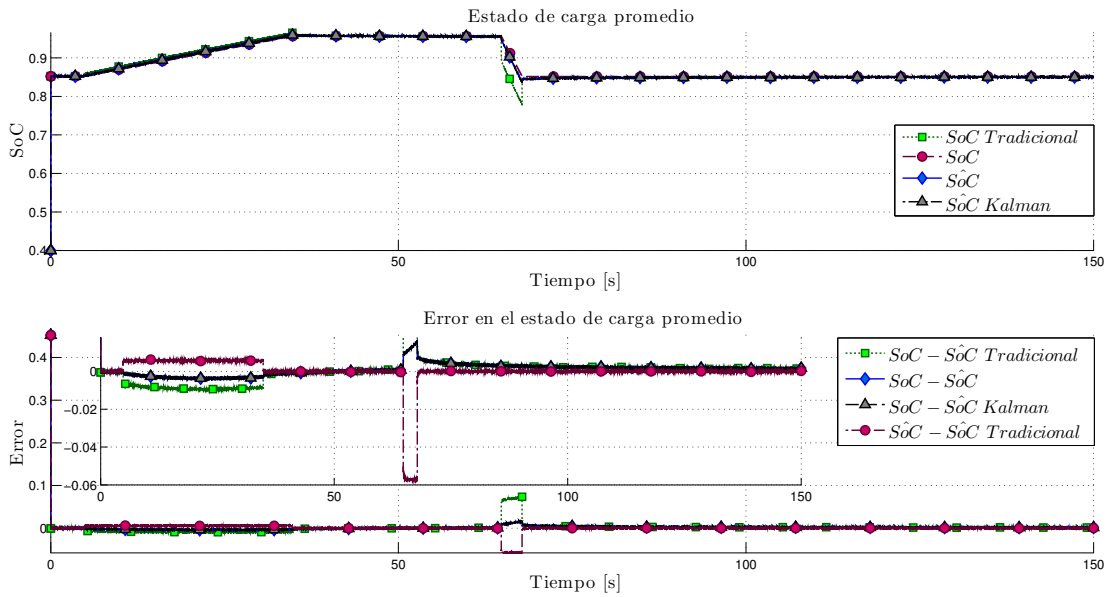


Figura 5.11: Estado de carga promedio

Conclusiones

- Se logró diseñar un observador para celdas de Li-Ion y capacitores DCE a partir de modelos electroquímicos discretizados. La convergencia de estos esquemas fue probada utilizando la estructura del sistema discretizado, partiendo de la hipótesis de que los modelos son observables.
- Se obtiene un esquema de observación sencillo y de fácil implementación, dependiente de cuatro parámetros y una ganancia ajustable a las necesidades de cada aplicación.
- En el caso de las baterías de Li-Ion, es necesario conocer todos los parámetros de la batería para calcular la cantidad de iones de Litio. Esto resulta problemático debido al desgaste de la batería con el tiempo, que implica una variación paramétrica y un cambio en la cantidad de Litio disponible.
- El incrementar la ganancia en el observador para baterías de Li-Ion reduce significativamente el error en estado transitorio y el tiempo de convergencia. Incrementarla en exceso conlleva sobrepasos y picos en estado transitorio.
- En [Romero-Becerril, 2015] se propone usar un modelo de orden $n = 14$ ($\nu^- = \nu^+ = 7$) bajo el criterio de análisis de residuos. Este modelo de bajo orden no cumple con las condiciones de observabilidad porque $A^- = A^+$ y $C^- = C^+$. En general, una aproximación del mismo orden en cada electrodo resulta en una igualdad entre estas matrices, incumpliendo las condiciones de observabilidad.
- En el caso de los capacitores DCE, el esquema de observación desarrollado es una mejora sustancial al tradicional, el cual presenta errores de hasta el 10% y únicamente es preciso en estado permanente.
- La ganancia del observador puede modificarse a conveniencia, sin embargo, incrementar indiscriminadamente la ganancia afecta la respuesta del observador a la entrada, mientras que lo hace más sensible a señales de voltaje de alta frecuencia, que, en este contexto, se traduce normalmente en ruido de medición de salida y entrada, respectivamente.

-
- En la etapa experimental no se aprecia una diferencia significativa entre el observador de orden 6 con el Filtro de Kalman y el observador propuesto.
 - El MEU discretizado de orden 6 sí es numéricamente observable, lo que hizo posible diseñar esquemas de observación tradicionales, como el Filtro de Kalman. Este modelo es suficiente para hacer una estimación del estado de carga con bajo error.
 - En [Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2016] se concluye que entre mayor capacidad tenga el capacitor, más se acerca su comportamiento al de un capacitor ideal. Esta idea se confirma al comparar los resultados de los experimentos con los capacitores de 10 F y de 150 F. En el segundo caso, el comportamiento del modelo en lazo abierto se acerca más al real.
 - Se recomienda utilizar el Filtro de Kalman para la estimación del SoC en capacitores DCE con un modelo de orden 6. Las ventajas que esto presenta son: menor error que el esquema tradicional, estimación en presencia de ruido, no hay que establecer un compromiso de respuesta en frecuencia al seleccionar la ganancia y su implementación es computacionalmente accesible.

Bibliografía

- Becerra, G., Mendoza-Soto, J. L., y Alvarez-Icaza, L. (2011). Power Flow Control in Hybrid Electric Vehicles. In *ASME 2011 Dynamic Systems and Control Conference and Bath/ASME Symposium on Fluid Power and Motion Control*, pages 255–262, Arlington, Virginia. American Society of Mechanical Engineers.
- Bhangu, B. S., Bentley, P., Stone, D. a., y Bingham, C. M. (2005). Nonlinear observers for predicting state-of-charge and state-of-health of lead-acid batteries for hybrid-electric vehicles. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 54(3):783–794.
- Chun, C. Y., Baek, J., Seo, G.-S., Cho, B. H., Kim, J., Chang, I. K., y Lee, S. (2015). Current sensor-less state-of-charge estimation algorithm for lithium-ion batteries utilizing filtered terminal voltage. *Journal of Power Sources*, 273(0):255–263.
- Conway, B. E. y Pell, W. G. (2003). Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7(9):637–644.
- Dell, R. y Rand, D. (2001). *Understanding Batteries*. RSC Paperbacks, Cambridge, first edition.
- Dong, G., Wei, J., Zhang, C., y Chen, Z. (2016). Online state of charge estimation and open circuit voltage hysteresis modeling of LiFePO₄ battery using invariant imbedding method. *Applied Energy*, 162:163–171.
- Dorf, R. C. y Bishop, R. H. (1998). *Modern control systems*.
- Drummond, R. y Duncan, S. R. (2015). On observer performance for an electrochemical supercapacitor model. In *Control Applications (CCA), 2015 IEEE Conference on*, pages 1260–1265. IEEE.
- Environmental Idaho National Engineering and Laboratory (2003). FreedomCAR Battery Test Manual For Power-Assist Hybrid Electric Vehicles. *Doe/Id-11069*, Draft.
- Hannan, M. a., Azidin, F. a., y Mohamed, a. (2014). Hybrid electric vehicles and their challenges: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29:135–150.

- Hu, X., Sun, F., y Zou, Y. (2010). Estimation of State of Charge of a Lithium-Ion Battery Pack for Electric Vehicles Using an Adaptive Luenberger Observer. *Energies*, 3(9):1586–1603.
- Huet, F. (1998). A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 70(1):59–69.
- Jorgensen, K. (2008). Technologies for electric, hybrid and hydrogen vehicles: Electricity from renewable energy sources in transport. *Utilities Policy*, 16(2):72–79.
- Karthikeyan, D. K., Sikha, G., y White, R. E. (2008). Thermodynamic model development for lithium intercalation electrodes. *Journal of Power Sources*, 185(2):1398–1407.
- Klein, R., Chaturvedi, N. a., Christensen, J., Ahmed, J., Findeisen, R., y Kojic, A. (2013). Electrochemical model based observer design for a lithium-ion battery. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 21(2):289–301.
- Mendoza-Soto, J. L. y Alvarez-Icaza, L. (2012). Power flow split strategy for hybrid vehicles based on generalized predictive control. *2012 IEEE International Conference on Control Applications*, pages 388–394.
- Moura, S., Chaturvedi, N., y Krstic, M. (2012). PDE Estimation Techniques for Advanced Battery Management Systems - Part I : SOC Estimation. *2012 American Control Conference*, pages 559–565.
- Moura, S. J. (2015). Estimation and Control of Battery Electrochemistry Models: A Tutorial. In *54th IEEE Conference on Decision and Control*, Osaka, Japón.
- Moura, S. J., Chaturvedi, N. A., y Krstić, M. (2014). Adaptive Partial Differential Equation Observer for Battery State-of-Charge/State-of-Health Estimation Via an Electrochemical Model. *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control*, 136(1):1–11.
- Nadeau, A., Sharma, G., y Soyata, T. (2014). State-of-charge estimation for supercapacitors: A kalman filtering formulation. In *Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP), 2014 IEEE International Conference on*, pages 2194–2198. IEEE.
- Partovibakhsh, M. y Liu, G. J. (2015). An Adaptive Unscented Kalman Filtering Approach for Online Estimation of Model Parameters and State-of-Charge of Lithium-Ion Batteries for Autonomous Mobile Robots. *Ieee Transactions on Control Systems Technology*, 23(1):357–363.
- Pourgholi, M. y Majd, V. J. (2011). A novel robust proportional-integral (PI) adaptive observer design for chaos synchronization. *Chinese Physics B*, 20(12):120503.

BIBLIOGRAFÍA

- Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (2010). Reduced order dynamical model for supercapacitors. *Program and Abstract Book - 2010 7th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control, CCE 2010*, (Cce):71–76.
- Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (2011). Comparison of discretization methods applied to the single-particle model of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(23):10267–10279.
- Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (2012). Order Reduction and Analysis of a Simplified Electrochemical Model for Electric Double-Layer Capacitors. In *ASME 2012 5th Annual Dynamic Systems and Control Conference joint with the JSME 2012 11th Motion and Vibration Conference*, pages 395–404. American Society of Mechanical Engineers.
- Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (2016). Simplified electrochemical model of electric double-layer capacitors: Model deduction and experimental validation (En revisión). *Journal of Power Sources*.
- Romero-Becerril, A. I. d. I. (2015). *Reducción y validación de modelos electroquímicos de celdas de iones de Litio y supercapacitores*. Tesis de Doctorado, UNAM.
- Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México) (2016). Programa Temporal Hoy No Circula, publicado en <http://www.sedema.df.gob.mx/sedema/index.php/verificacion-hoy-no-circula/hoy-no-circula/por-que-se-modernizo-el-programa-hoy-no-circula>, consultado el 7 de abril de 2016.
- Sikha, G., White, R. E., y Popov, B. N. (2005). A Mathematical Model for a Lithium-Ion Battery/Electrochemical Capacitor Hybrid System. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(8):A1682.
- Smith, K. y Wang, C.-Y. (2006). Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 160(1):662–673.
- Tang, S., Wang, Y., Sahinoglu, Z., Wada, T., Hara, S., y Krstic, M. (2015). State-of-Charge Estimation for Lithium-Ion Batteries via a Coupled Thermal-Electrochemical Model. *American Control Conference*, 0(1):5871–5877.
- Tanya Müller García (Secretaria del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal) (2015). Acuerdo por el que se modifica el Aviso por el que se da a conocer el Programa de Verificación Vehicular Obligatoria para el Segundo Semestre del año 2015, publicado en la Gaceta Oficial del Distrito Federal número 121, de fecha 29 de junio de 2015.
- Vasebi, A., Bathae, S. M. T., y Partovibakhsh, M. (2008). Predicting state of charge of lead-acid batteries for hybrid electric vehicles by extended Kalman filter. *Energy Conversion and Management*, 49:75–82.

- Verbrugge, M. W. y Koch, B. J. (1996). Modeling Lithium Intercalation of Single-Fiber Carbon Microelectrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(2):600.
- Weigert, T., Tian, Q., y Lian, K. (2011). State-of-charge prediction of batteries and battery–supercapacitor hybrids using artificial neural networks. *Journal of Power Sources*, 196(8):4061–4066.