



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
CON MODELOS ELECTROQUÍMICOS DE ORDEN REDUCIDO Y AMPLIO ESPECTRO

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

PRESENTA:
FERNANDO AARÓN ORTIZ RICÁRDEZ

TUTOR PRINCIPAL
DR. LUIS AGUSTÍN ÁLVAREZ-ICAZA Y LONGORIA, II-UNAM
COMITÉ TUTORAL
DR. JESÚS ÁLVAREZ CALDERÓN, UAM-I
DRA. MARÍA CRISTINA VERDE RODARTE, II-UNAM

COYOACÁN, CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO DE 2021



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: Dra. María Cristina Verde Rodarte, Instituto de Ingeniería - UNAM
- Secretario: Dr. Jesús Álvarez Calderón, UAM - Iztapalapa
- 1er. Vocal: Dr. Luis Agustín Álvarez-Icaza y Longoria, Instituto de Ingeniería - UNAM
- 2do. Vocal: Dr. Jaime Alberto Moreno Pérez, Instituto de Ingeniería - UNAM
- 3er. Vocal: Dr. Leonid Fridman, Facultad de Ingeniería - UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. Luis Agustín Álvarez-Icaza y Longoria

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por las facilidades prestadas para realizar esta tesis; y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca doctoral asignada.

Al profesor Dr. Luis Álvarez-Icaza, por haberme asesorado durante los últimos 5 años; por haber creído en que podría lograr mis objetivos; y por darme la oportunidad de demostrar de lo que soy capaz de lograr en la investigación.

Al Dr. Aldo Romero Becerril, por haberme facilitado asesoría técnica y retroalimentación, las cuales hicieron mucho más llevadero y sencillo mi trabajo.

Resumen

Partiendo de un modelo electroquímico de partícula única simplificado de orden infinito, esta tesis plantea un nuevo enfoque de modelado de celdas de iones de litio (celdas Li-Ion) enmarcado en la teoría clásica de observadores para sistemas lineales descritos por ecuaciones diferenciales ordinarias. Primero, se exploran dos métodos para hacer finito y reducir el orden del modelo electroquímico simplificado, regido por una ecuación diferencial parcial que describe un proceso de difusión: el método de reducción por aproximación polinómica y el método por agrupamiento residual. Para ambos métodos, empleando las propiedades de las señales de corriente de entrada, se evalúa su precisión en los dominios del tiempo y de la frecuencia, y se formulan dos familias de modelos electroquímicos simplificados reducidos.

La primera familia de modelos derivada, basada en el método de aproximación polinómica, es defectuosa debido a la aparición de polos inestables y ceros de fase no mínima en los modelos originados, cuyos efectos son inexistentes en el problema físico de difusión radial. La segunda clase de modelos formulada, que conjunta el agrupamiento residual junto con el balanceo/reducción por valores singulares de Hankel, resulta exitosa, ya que se consiguen modelos de orden muy bajo ($n < 10$) y de ancho de banda extenso, características que los hace implementables en tiempo real.

Posteriormente, mediante transformaciones de similitud y matrices de Vandermonde, se desarrollan análisis de observabilidad de las clases de modelos formuladas para determinar las condiciones bajo las cuales conservan dicha propiedad estructural. Así pues, con la segunda familia de modelos derivada, se diseña un observador de Luenberger ilustrativo para estimar en tiempo real el estado de carga (SoC) de una celda Li-ion, que se simula tomando parámetros y datos experimentales de un caso ejemplo específico referido en la literatura.

Finalmente, esta tesis concluye mencionando algunas direcciones en las que puede extenderse el trabajo de investigación aquí presentado.

Abstract

Taking as a starting point a simplified single particle model, this dissertation poses a novel approach for modelling lithium-ion (Li-ion) cells comprised within the classical observer design theory for linear systems described by ordinary differential equations. First, two methods are studied with the purpose of making finite and reducing the order of the simplified electrochemical model, governed by a partial differential equation that describes a diffusion process: the polynomial approximation method and the residue grouping method. For both methods, using the properties of the input signals of current, their precision is assessed in time and frequency domains, and two families of electrochemical simplified reduced models are formulated.

The first family of models derived, based on the polynomial approximation method, is defective due to unstable poles and non-minimum phase zeros appearing in the models originated, whose effects are not present in the physical radial diffusion problem. The second family of models formulated, which joints the techniques of residue grouping and balancing/reduction by Hankel singular values, turns to be successful, as models of very low-order ($n < 10$) and broad bandwidth are obtained, and such features make them implementable in real-time.

Afterwards, using similarity transformations and Vandermonde matrices, observability analysis are performed on the formulated classes of models to determine the conditions under which they maintain such structural property. Thus, using the second family of models derived, an illustrative Luenberger observer is designed to estimate the state of charge (SoC) of a Li-ion cell, which is simulated taking parameters and experimental data of a specific example case referred in the literature.

Finally, this dissertation concludes mentioning some directions towards which the research work here presented may further develop.

Índice general

1. Introducción general	1
1.1. Descripción básica de celdas Li-ion	2
1.2. Modelos de celdas Li-ion	4
1.3. Simplificaciones de modelos electroquímicos	5
1.4. Finitud y reducción de orden del problema de difusión radial	7
1.5. Planteamiento del trabajo de investigación	8
1.5.1. Justificación y trasfondo	8
1.5.2. Hipótesis	10
1.6. Objetivos	10
1.7. Contribuciones	11
1.8. Artículos escritos	12
1.9. Organización de la tesis	13
2. Reducción por aproximación polinómica	14
2.1. Introducción	14
2.2. Método	16
2.2.1. Solución aproximada básica	16
2.2.2. Funciones temporales $\phi_i(t)$	16
2.2.3. Sistematización del método	18
2.3. Resultados y discusión	20
2.3.1. Variables normalizadas	20
2.3.2. Análisis estructural de modelos	21
2.3.3. Desempeño en dominio frecuencial	24
2.3.4. Desempeño en dominio temporal	25
2.4. Exploraciones adicionales	28
2.5. Conclusiones de capítulo	31
3. Reducción por agrupamiento residual y balanceo por valores singulares	33
3.1. Introducción	33
3.2. Planteamiento	35
3.2.1. Modelo normalizado	35
3.2.2. Ancho de banda del modelo	36
3.3. Ingredientes del esquema reductor de orden propuesto	38
3.3.1. Agrupamiento residual	39
3.3.2. Balanceo por valores singulares	39
3.4. Resultados principales	42
3.4.1. Agrupamiento residual selectivo (SRG)	42

3.4.2.	Reducciones balanceadas y truncadas-residualizadas	43
3.4.3.	Otras aproximaciones comparadas	43
3.4.4.	Evaluación cualitativa de modelos	44
3.5.	Evaluación cuantitativa de modelos en dominio frecuencial	45
3.6.	Simulaciones en dominio temporal	49
3.7.	Conclusiones de capítulo	51
4.	Modelos de partícula única reducidos (SPMRs)	54
4.1.	Modelo de partícula única (SPM) simplificado	54
4.1.1.	Condiciones de frontera	56
4.2.	SPMR de electrodo doble (SPMR-2e)	56
4.3.	SPMR de electrodo único (SPMR-1e)	57
4.4.	Estado de carga (SoC)	59
4.4.1.	Estado de carga de celdas Li-ion	59
4.5.	SPMRs linealizados mediante regresión lineal por cuadrados mínimos (LSLR)	62
4.5.1.	SPMR de electrodo doble (SPMR-2e)	62
4.5.2.	SPMR de electrodo pseudo-doble (SPMR-p2e)	64
4.5.3.	SPMR de electrodo único (SPMR-1e)	68
4.6.	Evaluación temporal de todos los SPMRs	71
4.6.1.	Modelos de referencia	71
4.6.2.	Tensiones de celda	73
4.6.3.	Estados de carga crítico y promedio	77
4.7.	Observador de Luenberger ilustrativo	84
4.8.	Conclusiones de capítulo	90
5.	Análisis de observabilidad de SPMRs	91
5.1.	Concentración superficial como salida	92
5.2.	Tensión de celda, aproximada por LSLR, como salida	94
5.2.1.	Caso 1: SPMR de electrodo doble	94
5.2.2.	Caso 2: SPMRs de electrodo pseudo-doble	95
5.2.3.	Caso 3: SPMRs de electrodo único	97
5.3.	Imposibilidad de diseño de observador de estado aumentado	98
5.4.	Conclusiones de capítulo	104
6.	Discusión final	105
A.	Modelos reducidos por agrupamiento residual selectivo (SRG)	108
B.	Una relación entre balanceo interno y sencillo	110
C.	Tabla de parámetros de celda ejemplo	114
D.	Funciones de potencial de equilibrio de electrodos	116
D.1.	Regresión lineal por cuadrados mínimos (LSLR)	120

E. Análisis de función de transferencia trascendente de Jacobsen	123
E.1. Polos	123
E.2. Ceros y minimalidad de fase	124
E.3. Residuos	127
E.4. Análisis con variable compleja	127
Bibliografía	135

Capítulo 1

Introducción general

El aumento de la población, que consecuentemente ha incrementado el consumo de energía, ha motivado a buscar alternativas al uso de combustibles fósiles para obtener energía «limpia», cuya huella en el medio ambiente sea lo menos nociva posible. Tal tendencia también ha despertado interés de la industria y de la ciencia por medios de automoción más sustentables ambientalmente, como son los vehículos eléctricos híbridos (HEVs) y completamente eléctricos (EVs): el principio de los primeros es combinar, en distintas proporciones, la potencia de un motor de combustión interna convencional con la de un motor eléctrico a fin de minimizar el consumo de combustible del primero (Miller, 2006, 2010; Ehsani *et al.*, 2007; Hodkinson y Fenton, 2001; Mi *et al.*, 2011); los segundos, que son los que más están en boga, son completamente impulsados por una batería. Desde hace varios años existen en el mercado modelos exitosos de HEVs, aunque todavía son demasiado costosos para el usuario promedio y su impacto es todavía poco perceptible (Heywood, 2006; Hawkins *et al.*, 2012), sobre todo en países en vías de desarrollo.

Tanto los HEVs como los EVs requieren dispositivos para almacenar la energía aplicada a la fracción eléctrica del tren motriz durante la aceleración del vehículo, la cual puede ser energía tomada de la red fija de electricidad y/o energía recuperada durante el frenado y descenso libre, según la configuración y el grado de hibridación. Por más de cien años, las baterías electroquímicas han sido la principal alternativa de almacenamiento de energía. Las baterías secundarias (reversibles o recargables) son capaces de acumular grandes cantidades de energía eficientemente, pero no pueden suministrar o recibir picos de potencia debido a su respuesta lenta. De esta tecnología, las familias dominantes son las baterías plomo-ácido, las basadas en níquel y las baterías de iones de litio (baterías Li-ion) (Brodd *et al.*, 2004; Divya y Østegaard, 2009), estas últimas compuesta por múltiples celdas (ver una descripción básica de una celda Li-ion en la Sección 1.1).

Las baterías Li-ion se han empleado cada vez más para estas aplicaciones porque no contienen materiales contaminantes, son más compactas, tienen el potencial de circuito abierto más alto (alrededor de 3.7 V por celda), densidad de energía de 80 a 150 Wh kg⁻¹ y densidad de potencia entre 50 y 2000 W kg⁻¹; no presentan el efecto memoria característico de las baterías basadas en níquel, tienen eficiencias de entre 90 y 98 %, su tasa de autodescarga es de 5 % por mes y pueden alcanzar más de 1500 ciclos carga/descarga durante su vida útil. Además, estas baterías son componentes clave en aplicaciones portátiles como computadoras, sistemas de comunicación y de entretenimiento, herramientas manuales y dispositivos médicos. Por otro lado, debido a sus excepcionales densidades energéticas y de potencia respecto de otros esquemas tecnológicos basadas en otros compuestos químicos, se ha incrementado el uso de celdas Li-ion en aplicaciones automotrices (Hannan *et al.*, 2017; Armand y Tarascon, 2008; Karden *et al.*, 2007; Lukic *et al.*, 2008; Scrosati y Garche, 2010).

1.1. Descripción básica de celdas Li-ion

En general, las baterías Li-ion son arreglos de celdas individuales que poseen tres elementos principales: dos electrodos y un separador (ver la Figura 1.1). El separador es una matriz porosa hecha de un aislante electrónico y colocada entre los dos electrodos. Los electrodos también son medios porosos pero se fabrican de materiales conductores, típicamente compuestos carbónicos. Cada electrodo en su extremo opuesto al separador tiene un colector, el cual capta la corriente aplicada en las terminales. Los huecos a lo largo de toda la celda se rellenan con una solución electrolítica, tal que los iones disueltos en la solución puedan viajar de un extremo a otro.

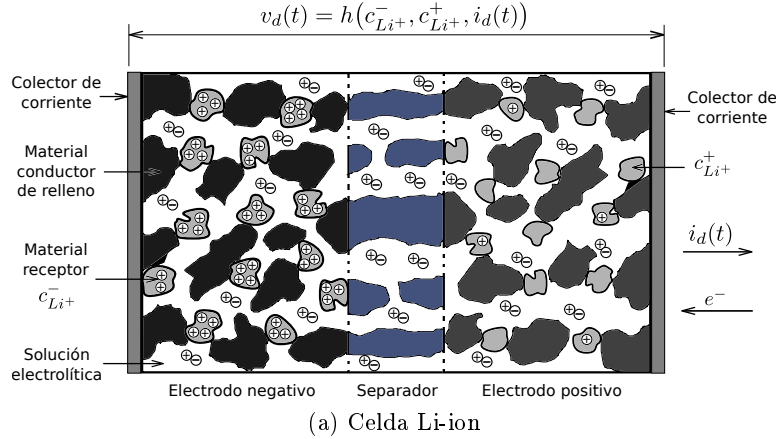
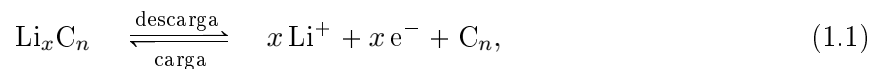


Figura 1.1: Celda Li-ion inicialmente cargada

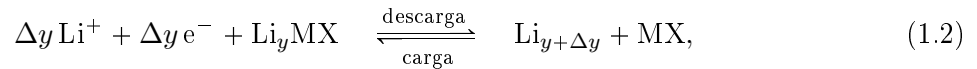
El propósito de los electrodos porosos es incrementar la superficie de contacto entre el sustrato sólido y la solución electrolítica, lo cual resulta en celdas más eficientes y menos voluminosas. El equilibrio electroquímico en la interfase sustrato-solución de cada electrodo depende de dos tipos de procesos: reacciones farádicas óxido-reducción y formación de capas eléctricas dobles. En las celdas Li-ion, además del material conductor, los electrodos contienen partículas activas que reciben y liberan iones de litio sin involucrar la producción de especies nuevas. Este proceso óxido-reducción altamente reversible se conoce como electroinserción (o simplemente inserción).

En una celda inicialmente cargada (Figura 1.1a), la mayor concentración de iones de litio se encuentra en las partículas activas del electrodo negativo (ánodo). Cuando se aplica una corriente de descarga (corriente positiva), los iones de litio en el ánodo pasan a la solución. Para mantener la neutralidad eléctrica, los iones disueltos cerca del electrodo positivo (cátodo) se insertan en las partículas receptoras más próximas. Al mismo tiempo se liberan electrones en el ánodo, los cuales son conducidos hacia el cátodo a través de un circuito externo. Este flujo de electrones constituye la corriente eléctrica útil de la celda. El potencial eléctrico de cada electrodo varía inversamente con respecto a la concentración de iones de litio (c_{Li+}^- o c_{Li+}^+) en sus partículas receptoras. El potencial de salida $v_d(t)$ es la diferencia entre los potenciales del cátodo (dominante) y del ánodo en los extremos de la celda, por lo cual $v_d(t)$ disminuye a medida que los iones pasan del ánodo al cátodo. Un proceso inverso ocurre al aplicar una corriente de recarga (corriente negativa).

Los materiales de las partículas activas se eligen de manera que la diferencia de potencial entre los electrodos sea máxima y la combinación electrodo-solución sea estable. En el ánodo, los materiales activos son los propios compuestos carbónicos que los constituyen. La reacción es



donde Li^+ es un ion de litio, $n \geq 6$ caracteriza el tipo de compuesto carbónico (grafito, grafeno, nanotubos, etc.) y $x \leq 1$ es el coeficiente estequiométrico del litio en la reacción. En el caso del cátodo, los materiales más usados son óxidos metálicos y la reacción es en general



donde $y \leq 1$, el incremento Δy es el rango de reversibilidad del contenido de litio durante el proceso carga/descarga, $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}$, etc. es un metal o la combinación de varios y $X = \text{O}_2, \text{O}_4$, etc. implica un óxido. Recientemente se ha usado LiPF_6 con éxito debido a la rapidez de la reacción de inserción en este material (Zhang, 2011). Finalmente, los electrolitos empleados son sales de la forma $\text{Li}^+ \text{Y}$, donde $\text{Y} = \text{PF}_6^-, \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, etc. Una revisión extensa sobre materiales usados en celdas Li-ion es el trabajo de Winter *et al.* (1998).

Los electrodos negativos (ánodos) de celdas Li-ion se fabrican de compuestos carbónicos (grafito, coque de petróleo) con inserciones de litio, identificados por la fórmula LiC_6 . Los electrodos positivos (cátodos) se fabrican de uno o varios óxidos metálicos con inserciones de litio, como LiMn_2O_4 y LiCoO_2 o $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. Recientemente se ha extendido el uso de LiFePO_4 (fosfato férrico) en aplicaciones portátiles y se ya se ha asentado más su aplicación en vehículos eléctricos. Si bien existen investigaciones más novedosas sobre otras químicas de ánodos hechos de litio con inserciones de silicio; las combinaciones ánodo-cátodo comercialmente más comunes y sus aplicaciones típicas se enumeran brevemente a continuación.

1. $\text{LiC}_6(\text{coque de petróleo})\text{-LiMn}_2\text{O}_4$: Es la primera generación de celdas Li-ion reversibles. Aunque actualmente está en desuso, esta tecnología sigue en desarrollo con el fin de aplicarse a vehículos eléctricos híbridos.
2. $\text{LiC}_6(\text{grafito})\text{-LiCoO}_2$: Es la segunda generación de celdas Li-ion y se usa actualmente a dispositivos portátiles ligeros (teléfonos celulares, computadoras, herramientas, etc.).
3. $\text{LiC}_6(\text{grafito})\text{-LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$: Con características similares a la combinación anterior, es una alternativa más barata y actualmente se aplica a vehículos eléctricos.
4. $\text{LiC}_6(\text{grafito})\text{-LiFePO}_4$: Es de las generaciones más recientes. Actualmente su aplicación principal es en dispositivos portátiles ligeros, aunque también se ha extendido cada vez más su uso en vehículos eléctricos híbridos.

Para celdas Li-ion, el desarrollo de nuevos materiales es un área muy activa. El objetivo es incrementar las densidades de energía y de potencia, la seguridad y la confiabilidad de tales dispositivos: constantemente se prueban nuevas combinaciones ánodo-electrolito-cátodo, de las cuales sólo algunas alcanzan el mercado (Tarascon y Armand, 2001; Scrosati y Garche, 2010). Las celdas con ánodos dopados con compuestos conformados de silicio (Vorauer *et al.*, 2020) son las más prometedoras en la actualidad para fabricar baterías de vehículos eléctricos. Hay incluso líneas de investigación más novedosas que sugieren diseñar baterías cuyo elemento base de electrodo sea potasio en vez de litio (Patel, 2020) con el fin de disminuir el impacto ambiental de la producción a gran escala de los materiales actualmente usados. Otra mejora es el diseño de estructuras nanométricas sofisticadas que aumentan la eficiencia de los procesos en los electrodos al incrementar el área de contacto (Vu *et al.*, 2012).

1.2. Modelos de celdas Li-ion

La literatura que versa sobre el monitoreo y la gestión de baterías Li-ion para vehículos híbridos y completamente eléctricos es muy vasta (Hu *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2017; Hannan *et al.*, 2017; Plett, 2015; Seaman *et al.*, 2014; Waag *et al.*, 2014) y comprende muy distintos paradigmas de modelado de baterías, como son principalmente: modelos empíricos, modelos de circuitos eléctricos equivalentes y modelos electroquímicos.

En cualquier esquema utilizado para modelar baterías, es importante predecir el estado de carga (SoC) promedio, el cual indica la cantidad de energía que puede recibir o entregar una celda en un instante determinado. Sin embargo, es imposible medir directamente el SoC promedio porque depende de variables internas de las celdas, las cuales son inaccesibles. También es útil conocer el cambio histórico de algunos parámetros con significado físico a fin de determinar el estado de salud (SoH) o grado de envejecimiento de una celda (Hu *et al.*, 2019). Las celdas Li-ion sólo tienen tres variables medibles: la corriente aplicada, el potencial entre las terminales y la temperatura en su superficie exterior. Por lo general, la primera se considera como entrada, la segunda como salida y la tercera se asume como un parámetro (cantidad fija) del cual dependen el resto de los parámetros, ya que el estudio del proceso térmico es un problema en sí mismo complicado (Pals y Newman, 1995a,b; Lin *et al.*, 2012).

Los esquemas de modelado de baterías más prevalentes en la literatura son los de modelos de circuitos eléctricos equivalentes y los de modelos electroquímicos, cada uno con sus ventajas e inconvenientes. A continuación se ofrece una breve reseña de cada uno de ellos.

Circuitos eléctricos equivalentes

Los circuitos equivalentes son redes eléctricas construidas a partir de la observación de la respuesta de las celdas ante ciertas señales de prueba. Son intuitivos y sencillos, por lo cual se usan ampliamente en el área de electrónica de potencia. Aunque reproducen con precisión la relación entrada-salida, ni las variables ni los parámetros involucrados tienen interpretación física directa debido a su naturaleza heurística. Tampoco describen de manera clara la evolución de las variables internas de las celdas. Debido a estas limitaciones, el recurso común para calcular el SoC es integrar la corriente aplicada y comparar el inventario calculado contra la capacidad nominal de la celda. Este método en lazo abierto es inherentemente frágil debido al sesgo inducido por el ruido de las mediciones. Por otra parte, las relaciones constitutivas de los elementos del circuito equivalente pueden ser funciones muy complejas (Chen y Rincón-Mora, 2006) para el caso de celdas Li-ion, o bien, la red eléctrica resultante puede ser de orden grande (Buller *et al.*, 2002, 2005) y sin un criterio claro para truncaarla. Revisiones concretas de estos modelos se encuentran en (U.S. DOE, 2003, Ap. D), (U.S. DOE, 2004, Aps. A, B y C) y (Miller, 2010, Sec. 10.6).

Modelos electroquímicos

Los modelos electroquímicos son también un marco de trabajo extendido para simular baterías Li-ion y para diseñar sus algoritmos de gestión energética (Gu *et al.*, 2016); se han granjeado particular relevancia gracias a su formulación física que les otorga una naturaleza descriptiva sólida. De hecho, los modelos electroquímicos se emplearon en un inicio para comprender mejor la evolución de las variables internas de las celdas, y con ello favorecer el surgimiento de mejores esquemas destinados a perfeccionar sus procesos de diseño. Las variables y parámetros de estos modelos tienen interpretación física y relación directa con el SoC y el SoH. Sin embargo, la complejidad de estos modelos es mayor que la de los que se fundamentan en circuitos eléctricos

equivalentes, ya que son conjuntos de ecuaciones diferenciales parciales y algebraicas, no lineales y muy acopladas. Además, su implementación numérica no es sencilla y resolverlos consume recursos computacionales de manera muy significativa; no obstante esto último, bajo suposiciones razonables sobre los regímenes de operación, los modelos electroquímicos pueden reducirse a versiones simplificadas más operables sin que éstas últimas pierdan sus propiedades esenciales. Es interesante destacar que también existen investigaciones que conjuntan los modelos electroquímicos con la metodología regularmente empleada en modelos de circuitos equivalentes (Wang *et al.*, 2017; Geng *et al.*, 2021).

Basado en las teorías de electrodos porosos (Newman y Tiedeman, 1975) y de soluciones electrolíticas concentradas (Newman, 1991), el primer modelo de una celda Li-Ion con ánodo de litio y cátodo de inserción se reporta en (Doyle *et al.*, 1993). Después, en (Fuller *et al.*, 1994b) se extiende para una celda con dos electrodos de inserción modelo pseudo-bi-dimensional (P2DM), el cual es considerado el modelo electroquímico fundamental de celdas Li-ion. En (Doyle y Newman, 1996; Arora *et al.*, 2000), el modelo P2DM se usa para comparar el desempeño de tres diseños distintos de celdas, tanto numérica como experimentalmente. Algunas extensiones del modelo P2DM incluyen el modelado de la variación de la temperatura y su efecto sobre los parámetros de la celda (Gu y Wang, 2000; Wang y Srinivasan, 2002; Smith y Wang, 2006a) y el proceso de envejecimiento de las celdas debido a reacciones parásitas (Ramadass *et al.*, 2003, 2004; Sikha *et al.*, 2004).

1.3. Simplificaciones de modelos electroquímicos

El modelo pseudo-bi-dimensional (P2DM), desarrollado y validado en los trabajos de John Newman y sus colaboradores (Doyle *et al.*, 1993; Fuller *et al.*, 1994b; Doyle y Newman, 1996), se utiliza extensamente para estudiar, en una escala macroscópica, los procesos internos involucrados en la operación de baterías de Li-ion. Sin embargo, es preciso disponer de gran capacidad de cómputo para lograr obtener soluciones numéricas para dicho modelo, ya que el P2DM está constituido de un gran conjunto de ecuaciones diferenciales parciales (PDEs) no lineales fuertemente acopladas.

Debido al significado físico de los modelos electroquímicos, en los últimos diez años se han propuesto simplificaciones con el fin de reducir su complejidad y la carga computacional necesaria para resolverlos, de modo que sirvan como herramientas para diseñar esquemas de supervisión en tiempo real, así como estrategias y algoritmos de direccionamiento de potencia. Estas simplificaciones se basan en suposiciones sobre los regímenes de operación y conservan la esencia de los principios físicos del funcionamiento de celdas Li-ion. Aunque necesariamente implican pérdida de información, también permiten plantear los problemas de observación e identificación de manera sistemática en el contexto de la teoría de observadores adaptables clásicos. A continuación se revisa el estado del arte de las simplificaciones más importantes de los modelos electroquímicos de los dispositivos en estudio.

Con el fin de obtener representaciones eficientes y con significación física, los cuales puedan ser implementados y resueltos numéricamente en línea por algún sistema de gestión de baterías (BMS) con sistema físico electrónico (hardware) restringido, muy diversos métodos de simplificación y un buen número de técnicas de reducción de orden se han aplicado al P2DM (Ramadesigan *et al.*, 2012; Jocar *et al.*, 2016; Zuo *et al.*, 2016). El tipo de simplificación más común es el llamado modelo de partícula única (SPM), que es una expresión mínima del P2DM que supone que es válido representar cualquier electrodo, positivo o negativo, únicamente mediante una partícula

que modela la difusión de iones de litio en fase o estado sólido (SSLi^+). Puesto que el SPM considera que el comportamiento de la solución electrolítica se encuentra en estado estacionario (invariable), su validez está constreñida a regímenes carga o descarga pulsantes de duración no tan prolongada, y que no excedan la capacidad de carga nominal de la batería (Haran *et al.*, 1998; Di Domenico *et al.*, 2010; Chaturvedi *et al.*, 2010). Existen simplificaciones menos restrictivas, conocidas como modelos de partícula única extendidos (ESPMs), que reproducen la dinámica del electrolito, no obstante, se enfocan en los fenómenos relevantes promedio de la difusión de SSLi^+ (Han *et al.*, 2015a; Kemper y Kum, 2013; Perez *et al.*, 2017; Smith *et al.*, 2007). Finalmente, los modelos multipartícula (MPMs) (Subramanian *et al.*, 2009; Klein *et al.*, 2010, 2013; Han *et al.*, 2015b; Li *et al.*, 2016) consideran la difusión de SSLi^+ como un proceso veloz, lo cual restringe su validez a condiciones de operación de carga constante y atienden más la distribución espacial a lo largo de la celda de variables como la concentración electrolítica y los potenciales electrostáticos.

Tanto el P2DM completo, como cualesquiera de sus versiones simplificadas, se rigen matemáticamente por la ecuación de difusión de SSLi^+ , la cual representa el mecanismo principal de carga y descarga de las celdas Li-ion, a saber, la inserción de SSLi^+ . Dicho proceso se formula, como ya se había adelantado previamente, bajo la consideración de cada electrodo como un medio continuo de partículas esféricas que representan, en promedio, las propiedades del material activo (véase (Chaturvedi *et al.*, 2010) para consultar la formulación del P2DM y del SPM).

En cualquier electrodo, la inserción de SSLi^+ se representa por la ecuación de difusión radial

$$\frac{\partial c(t, r)}{\partial t} - D_s \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c(t, r)}{\partial r} \right) = 0, \quad (1.3)$$

con condición inicial $c(0, r) = c_0(r)$ y condiciones de frontera de tipo Neumann

$$D_s \left. \frac{\partial c(t, r)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad \text{y} \quad D_s \left. \frac{\partial c(t, r)}{\partial r} \right|_{r=R_s} = -j_n(t), \quad (1.4)$$

donde D_s es el coeficiente de difusión de SSLi^+ y R_s es el radio de la partícula representativa. La difusión radial es un problema que se puede transformar a un problema regular de Sturm-Liouville de valores propios (Haberman, 2012, p.157), cuya característica principal es que todos dichos valores son todos reales, únicos e infinitos.

De acuerdo con la versión del modelo, el flujo iónico $j_n(t)$, que está fuertemente ligado a la corriente aplicada a la celda Li-ion, así como a la concentración $c(t, r)$ de SSLi^+ , varía (P2DM y MPMs) o es uniforme (SPMs y ESPMs) respecto de la posición a lo largo del eje longitudinal de la celda (Zuo *et al.*, 2016). En esta tesis, dicha dependencia de $j_n(t)$ de la posición espacial se ha omitido por simplicidad.

La simplificación más usual del P2DM es el SPM. El principio es despreciar el proceso en la solución electrolítica y estudiar el fenómeno de intercalación de iones de litio, principal mecanismo de carga/descarga de la celda, por medio de una partícula representativa de cada electrodo, la cual se asume esférica por simplicidad. Originalmente, este modelo se aplicó a celdas de níquel (Haran *et al.*, 1998); después se extendió a celdas Li-ion (Ning y Popov, 2004). El SPM se ha usado con éxito para diseñar algoritmos de estimación del SoC, parámetros y/o envejecimiento de celdas Li-ion en versiones de orden reducido (Hu *et al.*, 2018; Zou *et al.*, 2018; Fang *et al.*, 2014a; Moura *et al.*, 2012a,b,c; Di Domenico *et al.*, 2010; Santhanagopalan y White, 2010; Speltino *et al.*, 2009a,b; Santhanagopalan *et al.*, 2008; Di Domenico *et al.*, 2008; Santhanagopalan *et al.*, 2007; Santhanagopalan y White, 2006). También, en Rahimian *et al.* (2011) se hace una comparación entre el SPM y un modelo de circuito equivalente análogo.

El SPM de celdas Li-ion tiene limitaciones bajo regímenes prolongados de descarga constante y a corrientes altas. En Santhanagopalan *et al.* (2006) se comparan varias predicciones del SPM contra las correspondientes al P2DM y a las de otra simplificación en la cual más tarde se formularía el modelo de Subramanian *et al.* (2009), el cual privilegia el proceso en la interfase sustrato-solución a lo largo del electrodo sobre el proceso de inserción de SSLi^+ en fase sólida. En ambas simplificaciones, la dinámica de la inserción de SSLi^+ se aproxima con una ecuación válida sólo a bajas frecuencias (corriente constante). La discusión en (Santhanagopalan *et al.*, 2006) enfatiza el error de predicción del SPM particularmente hacia el final de la descarga sostenida a corriente constante de una celda de ejemplo. En Chaturvedi *et al.* (2010) se confirman dichas observaciones y además se muestra que el error de predicción del SPM aumenta a corrientes altas. Lo anterior se debe a que, bajo un régimen prolongado de carga o descarga, el electrolito migra hacia uno de los extremos de la celda y se concentra excesivamente en ese punto; el otro extremo queda sin electrolito y deja de funcionar una parte del electrodo. Debido a estas limitaciones, un grupo de investigación tomó la reformulación de Subramanian *et al.* (2009) como base para el diseño de algunos observadores (Klein *et al.*, 2010, 2013).

No obstante, los VEHs y totalmente eléctricos operan (o al menos se caracterizan) bajo regímenes de corriente pulsante, como lo sugieren los protocolos de pruebas para baterías del programa FreedomCAR (U.S. DOE, 2003) del Departamento de Energía (DOE) estadounidense, publicados también en emisiones más recientes (U.S. Vehicle Technologies Program, 2010; U.S. Advanced Battery Consortium (UASBC), 2015). De esta forma, la celda tiene tiempo para relajarse si los pulsos están suficientemente separados (Fuller *et al.*, 1994a); asimismo, el proceso en la solución es significativamente más lento que el proceso de intercalación de iones (Smith y Wang, 2006b). Por lo tanto, es válido despreciar la variación de la concentración del electrolito en la solución. Además, la intercalación de iones es el mecanismo fundamental de carga/descarga de las celdas Li-ion, por lo cual no conviene tomar una simplificación que lo ponga en segundo término. Todo lo anterior justifica el uso del SPM en el diseño de algoritmos de manejo de potencia de celdas Li-ion en VEHs. Cabe mencionar que el error de predicción a corrientes altas puede reducirse introduciendo un factor de corrección al coeficiente de difusión de iones en estado sólido (Karthikeyan *et al.*, 2008) o estimando en línea dicho parámetro (Moura *et al.*, 2012b,c). Aunque el proceso en la solución electrolítica tiene influencia casi nula en la respuesta de una celda Li-ion bajo corrientes pulsantes, es deseable vigilar la concentración del electrolito para garantizar la operación segura de las celdas. Con este fin se han propuesto extensiones del SPM que incluyen el proceso de difusión de iones de litio en fase electrolítica (Smith *et al.*, 2007, 2008, 2010; Cai y White, 2012; Dao *et al.*, 2012; Marcicki *et al.*, 2013; Rahimian *et al.*, 2013).

Dado que el SPM tiene como núcleo una ecuación diferencial parcial parabólica. Entonces, es necesario encontrarle aproximaciones de orden finito sujetas a criterios de elección de orden desarrollados en el trabajo de tesis. A continuación mencionan los principales métodos de reducción aplicados al SPM encontrados en la literatura. Sólo se consideran aquellos válidos para cualquier corriente de entradas y se descartan trabajos en los cuales se desarrollan soluciones analíticas para perfiles de corriente muy particulares.

1.4. Finitud y reducción de orden del problema de difusión radial

Existen principalmente tres distintos esquemas para obtener modelos de orden reducido del problema de difusión de SSLi^+ descrito por las ecuaciones (1.3)-(1.4). Primeramente existe el esquema de discretización espacial que intenta reconstruir el perfil de concentración $c(t, r)$ en un

conjunto finito de puntos sobre el dominio espacial r . La técnica de discretización más recurrente es la de diferencias finitas (Di Domenico *et al.*, 2010; Dey *et al.*, 2015; Lee y Filipi, 2011; Ramadesigan *et al.*, 2010), aunque también la de elemento finito (Hu *et al.*, 2012a) y volumen finito (Zeng *et al.*, 2013), entre otras, han sido reportadas. En segundo lugar se tienen esquemas que operan en el dominio frecuencial, en los que el objetivo es concebir una función de transferencia que aproxime, en una determinada banda de frecuencia, la respuesta desde el flujo iónico $j_n(t)$ hacia la concentración $c(t, r)$ evaluada en la superficie de la partícula $r = R_s$; en este esquema frecuencial, varias técnicas como optimización (Smith *et al.*, 2007; Hu *et al.*, 2012b), agrupamiento residual (Smith *et al.*, 2008), aproximaciones de Padé (Forman *et al.*, 2011; Moura *et al.*, 2012b) y otras como el algoritmo de Ho-Kalman (Lee *et al.*, 2012) son muy comunes. Finalmente, aunque no por ello menos importante, el tercer esquema de reducción es el método por aproximación polinómica (PA) (Subramanian *et al.*, 2001, 2005, 2007), que es un compromiso entre los dos primeros esquemas. Al igual que con los métodos de discretización espacial, las PAs permiten reconstruir el perfil de concentración $c(t, r)$ y, como con los métodos en dominio frecuencial, el método por PA otorga una relación eficaz de entrada-salida; sin embargo, su principal limitación es que los modelos dinámicos basados en PAs (PADMs) están restringidos a usarse sólo bajo regímenes de carga o descarga de flujos iónicos $j_n(t)$ (y, en consecuencia, de corrientes) de variación lenta (Smith y Wang, 2006b; Ramadesigan *et al.*, 2010).

1.5. Planteamiento del trabajo de investigación

1.5.1. Justificación y trasfondo

Si bien se ha enunciado en la introducción que hay muchos trabajos en la literatura que han logrado determinar el SoC y el SoH aceptablemente bien, la observabilidad débil o inobservabilidad práctica basada en resultados experimentales ha sido el criterio que ha justificado la reducción de orden del SPM para monitorear el SoC y el SoH de baterías en dichos trabajos. Es por tanto conveniente, en un sentido práctico, contar con SPMs de orden suficientemente reducido, pero que a su vez sean aceptablemente precisos al describir, en especial, la concentración de SSLi^+ en la superficie de la esfera que constituye el SPM.

Romero-Becerril y Alvarez-Icaza (2011); Romero (2015) habían propuesto modelos basados en discretizaciones espaciales para el SPM y estudiaron sus desempeños. Dichos modelos se utilizaron como punto de partida para el desarrollo de esta tesis. Dichos trabajos investigaron la hipótesis de si el mal condicionamiento del problema de difusión radial podría resolverse, o al menos mitigarse, mediante el empleo de distintos esquemas de discretización encontrados en la literatura: exploraron diversas combinaciones de estructuras de mallados junto con distintos métodos de numéricos para obtener las ODEs de los modelos discretizados. Sin embargo, aunque los resultados de dichos trabajos son buenos desde la perspectiva comparativa y para uso en simulaciones que tengan como objeto principal el estudio minucioso de los perfiles solución a la ecuación de difusión durante carga o descarga de la celda, no son adecuados para diseño de esquemas de observación debido a los órdenes altos ($n \geq 19$) de los modelos resultantes catalogados como los más adecuados, lo cual puede afectar sensiblemente la ejecución y desempeño en tiempo real de los esquemas de observación y estimación paramétrica basados en dichos modelos.

Con objeto de averiguar la posibilidad de reducir aún más el orden de los modelos discretizados, se averiguaron métodos de reducción de orden para los modelos discretizados formulados en (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2011; Romero, 2015), particularmente los métodos basados en balanceos mediante valores singulares de Hankel.

En efecto, el autor de esta tesis publicó el trabajo (Ortiz-Ricardez *et al.*, 2017), en el que se utilizaba el gramiano cruz (véase Subsección 3.3.2) para reducir los modelos discretizados previamente estudiados y para evaluar el desempeño de los modelos reducidos resultantes. Sin embargo, a medida que la investigación avanzaba, se concluyó que, aunque los modelos discretizados proporcionan, en teoría y en simulaciones, representaciones precisas de la dinámica de la concentración de iones de litio en estado sólido y de la tensión de la celda; tal minuciosidad provista a lo largo de toda la coordenada radial por el dichos modelos es prescindible. Además, los modelos discretizados empleados se muestran endeble para usarse en esquemas de observación o estimación debido a las siguientes razones:

1. Al comienzo de este trabajo de investigación se pensaba que el mal condicionamiento de los modelos discretizados formulados en (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2011; Romero, 2015) se debía al método de discretización espacial o al tipo de mallado empleados: esto resultó ser falso, puesto que el condicionamiento de los modelos discretizados resultantes está cualitativamente sujeto a la distribución de polos reales únicos e infinitos de la función de transferencia trascendente de Jacobsen (Jacobsen y West, 1995; Smith *et al.*, 2008) que modela el problema de difusión radial (1.3)-(1.4). Con lo cual, el problema de difusión radial unidimensional es inherentemente mal condicionado y dicha característica no depende de alguna técnica de discretización espacial en particular.
2. Aunque los perfiles proporcionados por las discretizaciones espaciales son fieles a la descripción del modelo de partícula única, y además pueden mejorarse conforme se aumenta gradualmente el orden de las discretizaciones por medio del número de nodos; las variables de interés, es decir, la concentración superficial y la concentración promedio, no requieren una descripción casi perfecta del perfil de concentración para ser obtenidas. La primera sólo necesita, de acuerdo a la técnica de agrupamiento residual de Smith *et al.* (2008), la inclusión de una gran cantidad de valores propios expresados como forma canónica modal de la función de transferencia de Jacobsen; mientras que la segunda se describe por la dinámica de integrador dada por el promedio volumétrico de la ecuación de difusión radial (Subramanian *et al.*, 2005).
3. El análisis de equilibrios de la ecuación de difusión radial unidimensional revela que el modelo de partícula única posee variedades infinitas de equilibrio para la concentración superficial y la concentración promedio, las cuales, tras un periodo largo sin demanda o suministro de corriente, son equivalentes. Por esa razón, el estudio de un régimen estacionario o permanente no es de interés; sino el de régimen transitorio, producido ante una demanda o suministro de energía (corriente) de la celda. El interés sobre el régimen transitorio está además justificado por la permanente existencia de demanda o suministro de corriente, aunque sea ínfima, en aplicaciones prácticas.
4. Las reducciones tradicionales de los modelos discretizados, fundamentadas en agrupamiento residual, o en balanceo por valores singulares de Hankel dados por los gramianos de los modelos, necesitan excluir el valor propio cero que rige la dinámica de integrador que modela la concentración de $SSLi^+$ promedio. Por tanto, es deseable contar con un modelo más directo al emplear estos procedimientos; en lugar de descomponer previamente en forma de Jordan el modelo discretizado para efectuar en su porción Hurwitz, ya sea agrupamiento residual, o balanceo y reducción.

5. Incrementando el tamaño de la malla de discretización, el error de aproximación de los modelos discretizados puede hacerse arbitrariamente pequeño; sin embargo, en la práctica es difícil aplicar transformaciones de similitud (como de diagonalización o balanceo) a modelos muy grandes debido a singularidades numéricas originadas por aumento progresivo del orden de las matrices dinámicas ligado a las dimensiones del mallado empleado. Además, pese a que los modelos discretizados son útiles para simulación, no resultan adecuados para el diseño de observadores o para la aplicación sucesiva de otros métodos de reducción de orden: los sistemas diagonalizados resultantes, necesarios para separar la dinámica Hurwitz a la que se aplica el balanceo, no preservan numéricamente el valor propio cero que describe la dinámica de concentración promedio de iones de litio en fase sólida, la cual está directamente relacionada con el SoC promedio de la celda para cada electrodo. Esta pérdida del valor propio nulo provoca errores numéricos al tratar de obtener dicha concentración a partir de los submodelos diagonalizados y balanceados resultantes.

En vista de las limitaciones de los modelos discretizados anteriormente citados, es preferible prescindir de éstos últimos y buscar otras alternativas con menos complicaciones en su cómputo en tiempo real o de simulación, tales como los modelos basados en aproximaciones polinómicas (Subramanian *et al.*, 2001, 2005, 2007) del perfil de SSLi^+ en fase sólida, o los agrupamientos residuales propuestos en Smith *et al.* (2007, 2008) obtenidos de la función de transferencia trascendente de Jacobsen, la cual describe la relación entrada-salida del problema de difusión desde la corriente hacia la concentración superficial de SSLi^+ en la esfera que constituye el SPM. Con todos estos argumentos, se formula en seguida la hipótesis que motiva este trabajo de tesis.

1.5.2. Hipótesis

«Del modelo de partícula única (SPM) no lineal, es posible formular modelos lineales con gran ancho de banda y de orden muy bajo ($n < 10$), con los que es posible estimar en tiempo real el estado de carga (SoC) promedio de celdas de iones de litio (Li-ion) en el contexto de la teoría clásica de observadores lineales, de modo que se estime su SoC promedio a partir de mediciones la tensión de una celda Li-ion y de la corriente aplicada a ella. Tales modelos lineales no se basan en linealizaciones alrededor de un punto de operación particular determinado por valores fijos de corriente y del vector de estado, sino que son independientes del valor de la corriente aplicada a la celda y también son válidos en un dominio del vector de estado acorde con el valor que pueden tomar las funciones de potencial de equilibrio, contribuyentes preponderantes de la tensión total de la celda, en algunas de las pruebas estándares de caracterización de celdas Li-ion para aplicaciones automotrices.»

Enunciada esta hipótesis, los objetivos de esta tesis se listan a continuación.

1.6. Objetivos

El objetivo general de la tesis es:

- Determinar en tiempo real el estado de carga (SoC) promedio de celdas Li-ion usando modelos electroquímicos simplificados con un buen equilibrio entre orden (tamaño del modelo dado por su número total de ODEs) y ancho de banda (que tiene efecto en la rapidez máxima permitida a los pulsos de corriente aplicados a la celda).

Los objetivos particulares son:

1. Analizar el esquema de modelado basados en el método de aproximación polinómica (PA), el cual ofrece modelos reducidos sencillos de órdenes muy bajos; sistematizarlo para obtener modelos reducidos ligeramente mayores, de modo que se consigan (si es posible) modelos reducidos resultantes más precisos.
2. Como la metodología denominada agrupamiento residual es un buen esquema para obtener modelos reducidos de ancho de banda extenso; aprovecharla para construir modelos de orden relativamente bajo que permita obtener modelos dimensionalmente menores que los obtenidos por los métodos de discretizaciones espaciales.
3. Con los modelos propuestos, evaluados y seleccionados en los objetivos precedentes, diseñar esquemas de observación para obtener en tiempo real el estado de carga.

1.7. Contribuciones

Derivado del trabajo destinado a cumplir los objetivos particulares antes listados, se realizaron algunos descubrimientos que hicieron posible al autor de este trabajo de tesis contribuir a enriquecer los métodos o esquemas empleados en cada objetivo particular. Se enumeran a continuación dichas contribuciones en relación con el objetivo particular asociado y, entre paréntesis, con los capítulos de la tesis que la exponen.

1. **Objetivo particular 1 (Capítulo 2):**

Se ha descubierto que el método de aproximación polinómica (PA), tan ubicuo en la literatura para proponer modelos electroquímicos simplificados, presenta limitaciones dinámicas previamente desconocidas debidas a la aparición de ceros de fase no mínima y polos inestables en los modelos dinámicos derivados; además, se justifica numéricamente —mediante análisis en dominio frecuencial— la conocida restricción de uso exclusivo de modelos basados en PA bajo regímenes de carga/descarga sostenida o de variación lenta.

2. **Objetivo particular 2 (Capítulo 3):**

Desde la función de transferencia trascendente de Jacobsen, que describe la relación entre la concentración superficial y el flujo iónico, directamente ligado a la corriente eléctrica; se ha derivado una nueva familia de modelos que hibrida la técnica de agrupamiento residual, y la de balanceo y reducción mediante valores singulares de Hankel basados en el cómputo de gramianos cruz de los modelos propuestos. Para la etapa de balanceo, se ofrece también, a modo de teorema, una relación sencilla entre balanceo interno y no interno para una clase particular de sistemas lineales. Finalmente, en la etapa de evaluación de los modelos resultantes de este esquema híbrido, se propone un método cuantitativo en el dominio frecuencial que es también aplicable a otros modelos ampliamente utilizados.

3. **Objetivo particular 3 (Capítulo 4):**

Simplificando la ecuación que describe los potenciales de equilibrio mediante el método de regresión lineal basado en cuadrados mínimos (LSLR), se ofrece un modelo electroquímico simplificado totalmente lineal, cuya ecuación de salida presenta un intervalo de acción

matemático de poco más de un 50 % del intervalo físico posible de la variable de concentración superficial, y dicho modelo es además matemáticamente válido para cualquier valor de entrada. Este nuevo modelo posee la gran ventaja de no originarse de una linealización alrededor de un punto de operación en particular, la cual presenta la seria desventaja de estar restringida a una única entrada constante.

4. Objetivo particular 3 (Capítulos 4 y 5):

Se ha demostrado que, todo modelo aproximado que considera ambos submodelos de los electrodos positivo y negativo (denominado modelo de electrodo doble) es inobservable. A raíz de este hecho, se ha propuesto un modelo observable denominado de electrodo cuasi-doble, para el que se ha concluido que es frágil en el sentido de probable pérdida de observabilidad, y que no presenta ninguna mejoría en términos de precisión o tamaño del modelo respecto de los modelos de electrodo único estándares de la literatura.

5. Objetivo particular 3 (Capítulo 5):

Para los modelos de electrodo único, cuya observabilidad está garantizada, se ha probado la imposibilidad de construirles observadores-estimadores conjuntos basados en derivar la salida para producir una variable de estado adicional y posteriormente filtrarla para recuperarla, puesto que los modelos resultantes son inobservables. Dicha prueba refuta la tesis de Romero (2015), que afirma que es posible construir —para los modelos mencionados— tales esquemas de observación-estimación conjunta y propone algunos de ellos.

1.8. Artículos escritos

De este trabajo de investigación, se han publicado o sometido artículos a una revista especializada y a dos congresos nacionales. A continuación se listan los trabajos del más reciente al más antiguo:

- Ortiz-Ricardez, F.A., Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (2021). Residue grouping order-reduction method in solid-phase lithium-ion battery models. *Journal of Applied Electrochemistry*. <https://doi.org/10.1007/s10800-021-01599-1>. **(Publicado)**.
- Ortiz-Ricárdez, F.A. y Álvarez-Icaza, L.A. (2020). *Revisiting classical cross-gramian definition for model order reduction of linear time-invariant systems*. Memorias del Congreso Nacional de Control Automático ISSN: 2594-2492, pp. 1-5. Número especial. **(Publicado)**.
- Ortiz-Ricardez, F.A., Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (2020). Hard limitations of polynomial approximations for reduced-order models of lithium-ion cells. *Journal of Applied Electrochemistry* 50, pp. 343-354. **(Publicado)**.
- Ortiz-Ricardez, F.A., Romero-Becerril, A. y Álvarez-Icaza, L.A. (2017). *Reducción basada en gramiano cruzado de un modelo electroquímico de celdas de iones de litio*. Memorias del Congreso Nacional de Control Automático, pp. 606-611. Monterrey, N.L., México. **(Publicado)**.

1.9. Organización de la tesis

El Capítulo 2 presenta un estudio sistematizado sobre el método de reducción de orden por el método de reducción de orden mediante aproximaciones polinómicas. El Capítulo 3 exhibe un método de reducción de orden en dominio frecuencial basado en técnicas de agrupamiento residual y balanceo por valores singulares: estos capítulos ofrecen métodos de modelado efectivos para la concentración superficial de iones de litio, que es la variable principal que describe la tensión de celda. Posteriormente, en el Capítulo 4, se evalúan los modelos de partícula única reducidos, particularmente los modelos obtenidos en el Capítulo 3, incorporando la ecuación de tensión de celda; se evalúa su desempeño con simulaciones en dominio temporal comparadas con datos experimentales obtenidos de la literatura y se diseña un sencillo observador que permite obtener el estado de carga de la celda simulada. En el Capítulo 5 se fundamenta matemáticamente la observabilidad (e inobservabilidad) de las estructuras fundamentales de modelos de partícula única reducidos. Finalmente, el Capítulo 6 cierra con una discusión global, resume las conclusiones generales de todo el trabajo de tesis y menciona algunas líneas abiertas en las que se podría extender la investigación. A excepción del Capítulo 6, al término de los capítulos antes mencionados se presentan conclusiones particulares para los temas y problemas que expone cada uno.

Los apéndices están organizados como sigue: el Apéndice A contiene las matrices que componen a los mejores modelos de ancho de banda amplio obtenidos con la metodología de reducción de orden formulada en el Capítulo 3. En relación con dicho capítulo y en el contexto de balanceo de sistemas basado en valores singulares, el Apéndice B exhibe una relación entre balanceo interno y balanceo sencillo, que relaciona, para sistemas lineales e invariantes en el tiempo, la definición clásica del gramiano cruz con los más conocidos gramianos de observabilidad y controlabilidad. Posteriormente, el Apéndice C lista en una tabla los parámetros físicos de la celda cuyos resultados experimentales fueron tomados como referencia para este estudio. Luego, el Apéndice D explica la constitución de los distintos potenciales que conforman la tensión de salida de la celda (particularmente los potenciales de equilibrio); ofrece un método sistematizado de construir funciones para los potenciales de equilibrio mediante polinomios de Redlich-Kister; y también explica el método de regresión lineal por cuadrados mínimos usado para aproximar dichos potenciales. Finalmente, el Apéndice E analiza la función de transferencia trascendente de referencia que modela frecuentemente el problema de difusión radial, en la condición de frontera situada en la superficie de la esfera.

Capítulo 2

Reducción por aproximación polinómica

Para obtener modelos numéricamente eficientes, la aproximación polinómica (PA) de la concentración de iones de litio en estado sólido (SSLi^+) es una técnica de reducción de orden aplicada a la ecuación de difusión de SSLi^+ , que es el núcleo del llamado modelo electroquímico pseudo-bi-dimensional (P2DM). Aunque la validez de la PA está restringida a regímenes de corriente lentamente variante, muchos algoritmos reportados en la literatura usados para estimar el estado de carga de celdas Li-ion se fundamentan en modelos dinámicos basados en PAs (PADMs) de bajo orden derivados del P2DM. Además, suponiendo que la mayoría de las propiedades de sus homólogos de bajo orden se mantienen, algunos autores suponen que los PADMs de orden arbitrariamente alto pueden emplearse para proporcionar aproximaciones muy precisas del estado de carga, incluso cuando la celda opera con pulsos de corriente de duración corta o corriente que varía rápidamente. No obstante, hasta donde el autor de esta tesis sabe, no existía en la literatura abierta un análisis apropiado que sostuviese tal aseveración.

En este capítulo, introduciendo un método sistemático para derivar PADMs de orden arbitrariamente alto, y con ayuda de técnicas de teoría de control clásico, se investiga en los dominios temporal y frecuencial la capacidad de los PADMs de alto orden para reproducir las concentraciones promedio y superficial descritas por la ecuación de difusión de SSLi^+ . El resultado principal revela que los PADMs de orden mayor a dos son estructuralmente frágiles debido a la aparición de ceros de fase no mínima, así como de modos inestables inducidos por la técnica de PA, lo cual implica que los PADMs de orden superior no son aptos para efectos de simulación o estimación a causa de su endeble estructura interna. De hecho, la existencia de polos inestables y ceros de fase no mínima en los PADMs inducidos se contraponen al hecho de que el problema de difusión sólo presenta valores propios reales y únicos y es de fase mínima, con lo que se puede asegurar que los PADMs de orden mayor a dos son modelos malos para describir el problema de difusión radial.

2.1. Introducción

Tal como en los métodos de discretización espacial, el método por aproximación polinómica (PA) desarrollado por Subramanian *et al.* (2001, 2005, 2007) se fundamenta en utilizar una PA para reconstruir el perfil de concentración $c(t, r)$ y, como en los métodos de dominio frecuencial, ofrece una relación eficaz de entrada/salida. Su desventaja principal es que los modelos dinámicos basados en PAs (PADMs) se ven restringidos a emplearse en regímenes de flujos iónicos $j_n(t)$ de variación lenta (Smith y Wang, 2006b; Ramadesigan *et al.*, 2010). Para el caso especial de flujos iónicos constantes, se reporta un estudio comparativo en (Subramanian *et al.*, 2001) entre PAs de 2^{do}, 4^{to} y 6^{to} grado (con 2, 3 y 4 monomios, respectivamente), que inducen PADMs de 1^{er},

2^{do} y 3^{er} orden, correspondientemente. Allí, pese a que el SPM es válido solamente bajo tasas de carga/descarga ¹ $C \leq 1$ (Chaturvedi *et al.*, 2010; Guo *et al.*, 2011; Ramadesigan *et al.*, 2012), los autores consiguieron describir la concentración superficial con un error máximo del 5 % con un PADM de 3^{er} orden para tasas de corriente de hasta $6.4C$. Para tratar el caso más general de flujos iónicos variables, que suponen corrientes eléctricas variantes en el tiempo aplicadas a la celda Li-ion, se propuso en Subramanian *et al.* (2005) un método para obtener PADMs. El resultado principal en Subramanian *et al.* (2005) muestra que, en relación a su homólogo de 1^{er} orden, un PADM de 2^{do} orden mejora notablemente la precisión para describir la concentración superficial SSLi^+ para casos de flujos iónicos lineales, exponenciales y sinusoidales.

Desde su surgimiento, los PADMs de 1^{er} y 2^{do} orden reportados en Subramanian *et al.* (2005) han sido utilizados extensa y conjuntamente con varias simplificaciones del P2DM, especialmente con el SPM, para una amplia gama de propósitos como estudios de perfiles de carga (Dao *et al.*, 2012; Ramachandran *et al.*, 2016) e identificación de estado de salud (Rahman *et al.*, 2016; Ma *et al.*, 2016). La aplicación más destacada de estos PADMs de orden inferior es la estimación del estado de carga (SoC) a través de observadores de estado basados en teoría de control de sistemas y en técnicas de procesamiento de señales. Por ejemplo, en Fang *et al.* (2014a,b), empleando el filtro de Kalman extendido (EKF) iterado, se diseña un observador conjunto de estado-parámetros, basado en un SPM aproximado por un PADM de 1^{er} orden, para estimar adaptativamente el SoC de baterías Li-ion. Una comparación de dos estimadores de SoC basados en EKF, un SPM y un ESPM, se explora en Han *et al.* (2015a) utilizando un PADM de 2^{do} orden. En Wang *et al.* (2015), se emplea el enfoque no lineal geométrico para construir observadores robustos y adaptables del SoC que también estiman parámetros; dichos observadores se basan también en un SPM aproximado por un PADM de 1^{er} orden. Finalmente, en Klein *et al.* (2010, 2013), se propone un observador de Luenberger, basado en un MPM aproximado por PADMs de 2^{do} orden, para estimar el SoC, temperatura y otras variables relevantes de las celdas Li-ion.

Por otra parte, aunque no es claro cómo generalizar los resultados obtenidos por Subramanian *et al.* (2001, 2005, 2007), existen trabajos en la literatura que aseveran que es posible extender el método para deducir PADMs de orden arbitrario con el fin de disminuir el error de aproximación en el caso de flujos iónicos complejos (en sentido coloquial) y variantes en el tiempo. Por ejemplo, Ramadesigan *et al.* (2010); Zhang y White (2007) señalan que *si es necesario, siguiendo el mismo procedimiento, uno puede derivar nuevos conjuntos de ecuaciones con un modelo polinómico de orden incluso mayor*. Más todavía, hasta donde el autor de esta tesis sabe, no existía en la literatura abierta ni un procedimiento sistemático para ejecutar el proceso de ortonormalización requerido en Subramanian *et al.* (2005) para PAs de grado superior, ni tampoco un análisis apropiado de la estructura y comportamiento de sus PADMs asociados de orden superior.

Dada la relevancia que los PADMs de orden inferior han adquirido para simulación y estimación en celdas Li-ion, considerando su restricción al caso de corrientes lentamente variantes, el objetivo de este capítulo es realizar una exploración y un análisis sistemáticos de PADMs originados de PAs de orden superior arbitrario. Merece la pena aclarar que no es la intención del autor proponer, ni modelos novedosos ni tampoco un método nuevo de reducción de orden. El único interés es explorar el alcance y las limitaciones del método por PA, aplicado al problema de difusión de SSLi^+ descrito por las ecuaciones (1.3) y (1.4), para determinar si es posible o no obtener nuevos modelos válidos y potencialmente mejores PADMs capaces de reproducir eficazmente las concentraciones promedio y superficial SSLi^+ en modelos electroquímicos derivados del P2DM.

¹La tasa C de una corriente (de carga o descarga) en unidades h^{-1} , se define como la razón de la corriente eléctrica en amperios [A] dividida entre la capacidad nominal C_{nom} de la celda en amperios×hora [A·h].

Además, se espera que este análisis otorgue una percepción enriquecedora del uso de PADM's para diseño de observadores de estado e identificación paramétrica útiles en la gestión y monitoreo de celdas Li-ion. Finalmente, aunque el método por PA se ha extendido para aproximar la distribución de otras variables físicas de las celdas Li-ion como concentración electrolítica o potenciales electrónicos y electrolíticos (Rahimian *et al.*, 2013; Majdabadi *et al.*, 2015), tales casos se dejan al margen del alcance de este trabajo de tesis.

Este capítulo se estructura como sigue: la Sección 2.2 plantea el problema clásico de construcción de PADM's por el método de promedios volumétricos, el cual se sistematiza como un proceso de ortonormalización para PAs de cualquier orden; la Sección 2.3 estudia, en términos de una formulación normalizada equivalente, el desempeño y las características de los modelos generados en los dominios frecuencial y temporal, con ayuda de técnicas de la teoría clásica de sistemas de control; posteriormente, la Sección 2.4 exhibe una variante del método por PA propuesta y estudiada por el autor; y finalmente, la Sección 2.5 cierra el capítulo con las conclusiones generales más relevantes de este capítulo.

2.2. Método

2.2.1. Solución aproximada básica

El método clásico por PA, aplicado al caso especial del problema de difusión de SSLi^+ , consiste en proponer una función polinómica que sea una solución aproximada del perfil de concentración $c(t, r)$ en la ecuación (1.3). Particularmente, se consideran polinomios con un número finito de monomios de grado par de la forma $(r/R_s)^{2(i-1)}$ con coeficientes paramétricos variantes en el tiempo $\phi_i(t)$, de modo que

$$c(t, r) \approx \sum_{i=1}^N \phi_i(t) \left(\frac{r}{R_s} \right)^{2(i-1)}. \quad (2.1)$$

De acuerdo con Subramanian *et al.* (2005), las funciones temporales $\phi_i(t)$ en (2.1) deben determinarse desde variables con significado físico tales como concentraciones superficiales, concentraciones volumétricas promedio o flujos de concentraciones volumétricas promedio. La utilización de sólo términos de grado par en r se justifica en (Rice y Do, 1995) debido a la simetría de la coordenada radial del problema de difusión (1.3)-(1.4). Tras un proceso de ortonormalización basado en la integración volumétrica de la ecuación (1.3) sobre una aproximación polinómica de la concentración (2.1) y sobre un número adecuado de sus derivadas radiales, se obtiene un PADM constituido por un sistema de $n = N - 1$ ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs) lineales. Usando las variables de estado de este modelo, las N funciones temporales $\phi_i(t)$ en (2.1) pueden evaluarse dinámicamente en cualquier instante de tiempo.

2.2.2. Funciones temporales $\phi_i(t)$

Tal como se exhibe en (Subramanian *et al.*, 2005), las N funciones temporales $\phi(t)$ usadas para construir el perfil de concentración producen la necesidad de calcular $N - 1$ promedios volumétricos asociados a las derivadas radiales de orden $j \in [0, N - 2]$ de la concentración $c(t, r)$, los cuales poseen en general la forma

$$\psi_j(t) \triangleq \int_{r=0}^{R_s} 3 \left(\frac{r}{R_s} \right)^2 \frac{\partial^j c(t, r)}{\partial r^j} d \left(\frac{r}{R_s} \right). \quad (2.2)$$

La derivada radial de orden $j = 0$ involucrada en (2.2), que corresponde simplemente a $c(t, r)$ dada en (2.1), se expresa con el orden de derivada explícito como

$$\frac{\partial^0 c(t, r)}{\partial r^0} = \sum_{i=1}^N \left[\phi_i(t) \frac{r^{p_i}}{R_s^{p_i}} \right]; \quad (2.3)$$

y para las derivadas radiales de orden $j \in [1, N - 2]$ involucradas en (2.2), se pueden generalizar por inducción matemática, de modo que pueden expresarse como

$$\frac{\partial^j c(t, r)}{\partial r^j} = \sum_{i=1}^N \left[\phi_i(t) \frac{r^{p_i-j}}{R_s^{p_i}} \prod_{k=1}^j (p_i - k + 1) \right], \quad (2.4)$$

En ambas ecuaciones donde se definen los números pares dependientes de i como $p_i \triangleq 2(i - 1)$ y se emplea dicha notación en el resto del capítulo.

La forma de escribir las derivadas radiales junto con sus órdenes explícitos: $j = 0$ en (2.3), y $j \in [1, N - 2]$ en (2.4); aunque de momento son engorrosas, son cruciales para sistematizar posteriormente el método de obtención de ecuaciones diferenciales de los PADM.

La concentración volumétrica promedio y el flujo de concentración volumétrica promedio corresponden a las integrales volumétricas (2.2) con $j = 0$ y $j = 1$ respectivamente. El concepto físico de las integrales volumétricas $\psi_j(t, r)$ con $j \geq 2$ es desconocido. No obstante, debido a la diferenciabilidad infinita con respecto a r de la PA que las origina, sus integrabilidades volumétricas en el sentido de Riemann no resultan matemáticamente problemáticas de ningún modo. Tomando (2.1), la concentración superficial SSLi^+ escrita de forma abreviada, $c_s(t) \triangleq c(t, R_s)$, se reexpresa como

$$\psi_s(t) \triangleq c_s(t) = \sum_{i=1}^N \phi_i(t). \quad (2.5)$$

Justo como con las $N - 1$ variables definidas por los $N - 1$ promedios volumétricos (2.2), la variable que corresponde a la concentración superficial (2.5) también es necesaria para derivar el PADM correspondiente de acuerdo con el método. Para ello, en la ecuación (2.4) se sustituye la condición de frontera (1.4) en $r = R_s$, lo que resulta en

$$\frac{D_s}{R_s} \sum_{i=1}^N p_i \phi_i(t) = -j_n(t). \quad (2.6)$$

El objetivo del método es construir un conjunto de ODEs para las variables ψ , las cuales describan su dinámica de estado. Para lograrlo, es preciso obtener $N - 1$ ecuaciones diferenciales, cada una correspondiente con las derivadas radiales de orden $j \in [0, N - 2]$ del promedio volumétrico de la ecuación de difusión (1.3), que son todos en general

$$3 \int_{r=0}^{R_s} \left(\frac{r}{R_s} \right)^2 \frac{\partial^j}{\partial r^j} \left[\frac{\partial c(t, r)}{\partial t} - D_s \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c(t, r)}{\partial r} \right) \right] d \left(\frac{r}{R_s} \right) = 0. \quad (2.7)$$

Entonces, dados los promedios (2.2), se requieren realizar $N - 1$ integrales volumétricas para caracterizar las variables ψ , y se necesitan calcular otros $N - 1$ promedios (2.7) para la ecuación de difusión. Por tanto, es preciso calcular un total de $(N - 1)^2$ integrales volumétricas. Así, con objeto de generalizar el procedimiento propuesto por Subramanian *et al.* (2005) para PAs de 3 o más funciones temporales $\phi(t)$, en la siguiente subsección se desarrolla un método sistemático

para realizar las integrales volumétricas promedio requeridas.

2.2.3. Sistematización del método

Usando las expresiones de las derivadas radiales de orden $j = 0$ y órdenes $j \in [1, N - 2]$ dadas por las ecuaciones (2.3) y (2.4) respectivamente, se efectúan las integrales volumétricas promedio (2.2) y sus representaciones son, para la derivada de orden $j = 0$

$$\psi_0 = 3 \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{p_i + 3} \right] \phi_i, \quad (2.8)$$

y para el resto de derivadas $j \in [1, N - 2]$, las integrales (2.2) se representan como

$$R_s^j \psi_j = 3 \sum_{i=1}^N \left[\frac{\prod_{k=1}^j (p_i - k + 1)}{p_i - j + 3} \right] \phi_i. \quad (2.9)$$

Para ambas ecuaciones (2.8) y (2.9) por simplicidad se omiten la dependencias temporales. Si bien la expresión (2.9) induce una indeterminación matemática debida a la aparición del valor cero en el denominador cuando $p_i = j - 3$, esto sólo ocurre cuando la operación productoria del numerador vale también cero. De hecho, estos casos singulares corresponden a los monomios anulados de la PA durante el proceso de diferenciación. Así pues, se resuelve primero la operación productoria iterativa del denominador, y en los casos en que dicha operación productoria es nula, el coeficiente del monomio de ϕ_i es forzado a valer cero, con lo que la indeterminación se elimina.

Así, las ecuaciones (2.5), (2.8) y (2.9) pueden escribirse como

$$\psi = \mathbf{M}\phi, \quad (2.10)$$

donde $\mathbf{M} \in \mathbb{R}^{N \times N}$, $\psi = [\psi_s, \psi_0, R_s \psi_1, \dots, R_s^{N-2} \psi_{N-2}]^T \in \mathbb{R}^{N \times 1}$ y $\phi = [\phi_1, \dots, \phi_N]^T \in \mathbb{R}^{N \times 1}$. Las filas de \mathbf{M} se componen de los coeficientes puramente numéricos calculados en (2.5), (2.8) y (2.9) para sus respectivos elementos de acuerdo con el índice i . Además, es fácil mostrar que la matriz \mathbf{M} es invertible, ya que el cálculo de distintas filas no propicia el surgimiento de vectores con el mismo número de elementos no nulos para todas las derivadas involucradas; por consiguiente, las variables ϕ pueden escribirse en términos de ψ mediante

$$\phi = \mathbf{M}^{-1} \psi. \quad (2.11)$$

Entonces, usando de nuevo las derivadas radiales de orden $j = 0$ y órdenes $j \in [1, N - 2]$ dadas correspondientemente por (2.3) y (2.4), el cómputo sistematizado de las integrales volumétricas promedio en la ecuación (2.7) resulta, para la derivada radial de orden $j = 0$

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{p_i + 3} \right] \frac{d\phi_i}{dt} = \frac{D_s}{R_s^2} \sum_{i=1}^N p_i \phi_i, \quad (2.12)$$

y para las derivadas radiales de orden $j \in [1, N - 2]$ en

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{\prod_{k=1}^j (p_i - k + 1)}{p_i - j + 3} \right] \frac{d\phi_i}{dt} = \frac{D_s}{R_s^2} \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i(p_i + 1)}{p_i - j + 1} \prod_{k=1}^j (p_i - k + 1) \right] \phi_i. \quad (2.13)$$

Definiendo $\dot{\phi}_i \triangleq d\phi_i/dt$, como regularmente se hace, las ecuaciones originadas de (2.12) y (2.13) pueden estructurarse como

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \mathbf{M}_{0d} \\ \mathbf{M}_{Jd} \end{bmatrix}}_{(N-1) \times N} \underbrace{\begin{bmatrix} \dot{\phi}_1 \\ \vdots \\ \dot{\phi}_N \end{bmatrix}}_{N \times 1} = \frac{D_s}{R_s^2} \underbrace{\begin{bmatrix} \mathbf{M}_{0s} \\ \mathbf{M}_{Js} \end{bmatrix}}_{(N-1) \times N} \underbrace{\begin{bmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_N \end{bmatrix}}_{N \times 1}, \quad (2.14)$$

donde los vectores fila $\mathbf{M}_{0d}, \mathbf{M}_{0s} \in \mathbb{R}^{1 \times N}$ poseen los coeficientes de la ecuación (2.12) obtenida para para $j = 0$; y las matrices rectangulares $\mathbf{M}_{Jd}, \mathbf{M}_{Js} \in \mathbb{R}^{N-2 \times N}$ contienen los coeficientes de la ecuación (2.13) obtenida para $j \in [1, N - 2]$.

Justo como en el caso de la operación productoria iterativa que construye la matriz \mathbf{M} , no se presenta indeterminación en los elementos de las matrices \mathbf{M}_{Jd} y \mathbf{M}_{Js} . Sustituyendo (2.11) y su derivada temporal $\dot{\phi} = \mathbf{M}^{-1}\dot{\psi}$ en (2.14), conduce a

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \mathbf{M}_{0d} \\ \mathbf{M}_{Jd} \end{bmatrix}}_{(N-1) \times N} \underbrace{\mathbf{M}^{-1}}_{N \times N} \underbrace{\begin{bmatrix} \dot{\psi}_s \\ \dot{\psi}_0 \\ R_s \dot{\psi}_1 \\ \vdots \\ R_s^{N-2} \dot{\psi}_{N-2} \end{bmatrix}}_{N \times 1} = \frac{D_s}{R_s^2} \underbrace{\begin{bmatrix} \mathbf{M}_{0s} \\ \mathbf{M}_{Js} \end{bmatrix}}_{(N-1) \times N} \underbrace{\mathbf{M}^{-1}}_{N \times N} \underbrace{\begin{bmatrix} \psi_s \\ \psi_0 \\ R_s \psi_1 \\ \vdots \\ R_s^{N-2} \psi_{N-2} \end{bmatrix}}_{N \times 1}. \quad (2.15)$$

Como existen N componentes en el vector ψ para un total de $N - 1$ ecuaciones en la ecuación. (2.15), aún se requiere una ecuación adicional para caracterizar todos los elementos del vector ψ . Por consiguiente, (2.11) se sustituye en la condición de frontera no nula dada en (2.6), obteniendo así

$$\frac{D_s}{R_s} \mathbf{M}_F \mathbf{M}^{-1} \psi(t) = -j_n(t), \quad (2.16)$$

donde $\mathbf{M} \in \mathbb{R}^{N \times N}$, y el vector $\mathbf{M}_F \in \mathbb{Z}^{1 \times N}$ posee elementos con enteros $0 \in \mathbb{Z}$ para los coeficientes pares p_i en (2.6). Del lado izquierdo de la ecuación (2.15), la matriz rectangular $\mathbf{W}_d \in \mathbb{R}^{(N-1) \times N}$ siempre resulta ser

$$\mathbf{W}_d = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{3} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \frac{1}{3} \end{bmatrix}, \quad (2.17)$$

lo que fuerza a $\dot{\psi}_s(t)$ a ser siempre multiplicada por cero, y confirma que $\psi_s(t)$ no es una variable de estado. Del lado derecho de la ecuación (2.15), la primera fila de la matriz \mathbf{W}_s es equivalente al vector fila $\mathbf{M}_F \mathbf{M}^{-1}$ de la ecuación (2.16). Consecuentemente, si el producto $\mathbf{M}_F \mathbf{M}^{-1} \psi(t)$ se sustituye en su fila correspondiente en el lado derecho de (2.15), se obtiene la siguiente ecuación diferencial

$$\dot{\psi}_0 = \frac{-3}{R_s} j_n(t), \quad (2.18)$$

que describe la dinámica de la concentración volumétrica promedio de SSLi^+ y es una variable de estado desacoplada de todas las otras variables de espacio de estado. En el resto de filas de la matriz \mathbf{W}_s , siguiendo el método prescrito por Subramanian *et al.* (2005), la diferencia $\psi_0 - \psi_s$ se

resuelve respecto a las variables de estado y coeficientes remanentes en (2.16), y tal diferencia se sustituye en cada fila de la ecuación (2.15).

La dinámica resultante para el resto de las variables de estado de $\psi(t)$ varía; sin embargo, todos los PADM's obtenidos comparten la misma estructura común

$$\begin{bmatrix} \dot{\psi}_0 \\ \dot{\psi}_1 \\ \vdots \\ \dot{\psi}_{N-2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \alpha_{1,1} & \cdots & \alpha_{1,N-2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \alpha_{N-2,1} & \cdots & \alpha_{N-2,N-2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_{N-2} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -3/R_s \\ \beta_1/R_s^2 \\ \vdots \\ \beta_{N-2}/R_s^{N-1} \end{bmatrix} j_n(t), \quad (2.19a)$$

$$\psi_s(t) = \begin{bmatrix} 1 & \gamma_1 R_s & \cdots & \gamma_{N-2} R_s^{N-2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_{N-2} \end{bmatrix} + \gamma_{N-1} \frac{R_s}{D_s} j_n(t), \quad (2.19b)$$

donde los valores α , β , γ surgen de todos los cálculos descritos previamente. En las ecuaciones (2.19a) y (2.19b), los elementos β y γ son números reales, y los componentes de la matriz de estado α son también cifras reales multiplicadas por coeficientes de la forma $D_s^{k_1}/R_s^{2k_2}$, los cuales pueden admitir diversas combinaciones de $k_1, k_2 \in \mathbb{Z} \geq 0$, que se omiten por brevedad.

El procedimiento reportado y sistematizado siempre conduce al mismo resultado para la dinámica de la concentración volumétrica promedio ψ_0 indicada antes en (2.18), independientemente del número N de funciones temporales de la PA propuesta. En consecuencia, se origina el PADM de $n = N - 1$ variables de estado, y su matriz de estado es cuadrada debido a que la concentración superficial ψ_s provista por la (2.19b) es una variable estática que depende linealmente de las otras $N - 1$ variables de estado ψ_j .

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Variables normalizadas

Por razones de generalidad, las variables normalizadas se introducen en esta sección. Primero, sean las variables independientes de tiempo $0 \leq t < \infty$ y de radio $0 \leq r \leq R_s$ normalizadas como $\tau = (D_s/R_s^2)t$ y $\xi = r/R_s$ tal que $0 \leq \tau < \infty$ y $0 \leq \xi \leq 1$. Entonces, la concentración normalizada resulta $\zeta(\tau, \xi) = c(\tau, \xi)/c_{sm}$, donde $c_{sm} > 0$ es la concentración de SSLi⁺ máxima físicamente permisible: si bien en (Subramanian *et al.*, 2005) se normaliza $c(\tau, \xi)$ respecto de la concentración inicial $c_0 \triangleq c(t = 0, r)$ para estudiar la descarga independientemente de cualquier valor de c_0 , se decide normalizar la concentración respecto de c_{sm} para evitar que las simulaciones de la concentración superficial normalizada $\zeta_s \triangleq \zeta(\tau, \xi = 1)$ comiencen siempre en 1, y también para enfatizar que no se excede de un valor máximo de concentración de SSLi⁺ física en un electrodo. Ambos detalles son útiles para mostrar las simulaciones de los estados de carga promedio y crítico de la celda como porcentajes en el Capítulo 4.

Aclaradas las normalizaciones designadas, la ecuación de difusión (1.3) se reescribe como

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \tau} - \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \zeta}{\partial \xi} \right) = 0 \quad (2.20)$$

con la condición inicial $\zeta(0, \xi) = \zeta_0(\xi)$ y las condiciones de frontera normalizadas

$$\left. \frac{\partial \zeta(\tau, \xi)}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = 0 \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial \zeta(\tau, \xi)}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = -\delta(\tau), \quad (2.21)$$

donde $\delta(\tau) = (R_s/c_{sm}D_s)j_n(\tau)$ es el flujo iónico adimensional correspondiente. Por otra parte, la aproximación polinómica de la concentración de SSLi^+ $\zeta(\tau, \xi)$ normalizada es en general

$$\zeta(\tau, \xi) = \frac{1}{c_{sm}} \sum_{i=1}^N \phi_i(\tau) \xi^{2(i-1)}. \quad (2.22)$$

Repitiendo el método descrito en la sección previa, es sencillo mostrar que la relación entre variables ψ y sus homólogas normalizadas $\bar{\psi}$ es

$$\begin{bmatrix} \bar{\psi}_s \\ \bar{\psi}_0 \\ \bar{\psi}_1 \\ \vdots \\ \bar{\psi}_{N-2} \end{bmatrix} = \frac{1}{c_{sm}} \begin{bmatrix} \psi_s \\ \psi_0 \\ R_s \psi_1 \\ \vdots \\ R_s^{N-2} \psi_{N-2} \end{bmatrix}. \quad (2.23)$$

Dado que $t = (R_s^2/D_s)\tau$, si se aplica la regla de la cadena a la derivada temporal de los términos con subíndices numéricos en (2.23), se obtiene la relación

$$\frac{d\bar{\psi}_j(\tau)}{d\tau} = \left(\frac{R_s^2}{c_{sm}D_s} \right) R^j \frac{d\psi_j(t)}{dt}, \quad (2.24)$$

para toda $j \in [0, N-2]$. Por consiguiente, los PADM normalizados y nominales pueden construirse directamente uno desde el otro a través de (2.23) y de (2.24). Merece la pena señalar que estas últimas expresiones no se habían propuesto ni mencionado en (Subramanian *et al.*, 2005).

2.3.2. Análisis estructural de modelos

Un PADM de 1^{er} orden, el cual describe las concentraciones normalizadas superficial y promedio, proviene de una PA de 2 funciones temporales llamada *perfil parabólico* (Subramanian *et al.*, 2001), y posee la forma

$$d\bar{\psi}_0(\tau)/d\tau = -3\delta(\tau), \quad (2.25a)$$

$$\bar{\psi}_s(\tau) = \bar{\psi}_0(\tau) - \frac{1}{5}\delta(\tau), \quad (2.25b)$$

con un solo valor propio en el origen del plano complejo. De modo similar, para una PA de 3 funciones temporales, el PADM resultante de 2^{do} orden normalizado es

$$\begin{bmatrix} d\bar{\psi}_0(\tau)/d\tau \\ d\bar{\psi}_1(\tau)/d\tau \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -30 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\psi}_0(\tau) \\ \bar{\psi}_1(\tau) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -3 \\ -\frac{45}{2} \end{bmatrix} \delta(\tau), \quad (2.26a)$$

$$\bar{\psi}_s(\tau) = \begin{bmatrix} 1 & \frac{8}{35} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\psi}_0(\tau) \\ \bar{\psi}_1(\tau) \end{bmatrix} - \frac{1}{35}\delta(\tau), \quad (2.26b)$$

y, para una PA de 4 funciones temporales, el PADM normalizado de 3^{er} orden es

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} d\bar{\psi}_0(\tau)/d\tau \\ d\bar{\psi}_1(\tau)/d\tau \\ d\bar{\psi}_2(\tau)/d\tau \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -184 & -\frac{385}{8} \\ 0 & -\frac{10112}{5} & -\frac{1239}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\psi}_0(\tau) \\ \bar{\psi}_1(\tau) \\ \bar{\psi}_2(\tau) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -3 \\ -\frac{1489}{8} \\ -\frac{21363}{10} \end{bmatrix} \delta(\tau), \\ \bar{\psi}_s(\tau) &= \begin{bmatrix} 1 & \frac{128}{315} & \frac{1}{18} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\psi}_0(\tau) \\ \bar{\psi}_1(\tau) \\ \bar{\psi}_2(\tau) \end{bmatrix} + \frac{101}{630} \delta(\tau). \end{aligned} \quad (2.27a)$$

Por otro lado, las funciones de transferencia (TFs) asociadas a los PADM (2.25)-(2.27) son

$$\bar{H}_1(\bar{s}) = -\frac{1}{5} \left(\frac{\bar{s} + 15}{\bar{s}} \right), \quad (2.28)$$

$$\bar{H}_2(\bar{s}) = -\frac{1}{35} \left(\frac{\bar{s}^2 + 315\bar{s} + 3150}{\bar{s}(\bar{s} + 30)} \right), \quad (2.29)$$

$$\bar{H}_3(\bar{s}) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\frac{101}{315}\bar{s}^3 - 137\bar{s}^2 - 11485\bar{s} - 99960}{\bar{s}(\bar{s}^2 + \frac{1607}{2}\bar{s} + 16660)} \right), \quad (2.30)$$

con la relación de frecuencias angulares normalizadas-nominales $\bar{s} = (R_s^2/D_s)s$. Merece la pena recordar en este punto que una PA de N funciones temporales engendra un PADM de orden n , con $n = N - 1$. Además, los polos de las TFs (2.28)-(2.30) son respectivamente equivalentes a los polos de (2.25)-(2.27).

Continuando con la metodología para órdenes superiores, los conjuntos de polos (Λ_n) y ceros (Z_n) se exponen correspondientemente en las Tablas 2.1 y 2.2 para hasta PADM de 9^{no} orden. Como se muestra en dichas tablas, comenzando desde el 4^{to} orden, aparece al menos un valor propio con parte real positiva en cada PADM resultante; por consiguiente, todos estos modelos son inestables. Por otro lado, surge al menos un cero con parte real positiva (cero de fase no mínima) desde el PADM de 3^{er} orden. En los PADM nominales, sus polos y ceros exhiben las mismas características cualitativas porque se obtienen multiplicando por el factor D_s/R_s^2 cada valor propio y cero normalizados.

Tabla 2.1: Polos de PADM de 1^{er} a 9^{no} orden

Λ_1	Λ_2	Λ_3	Λ_4	Λ_5	Λ_6	Λ_7	Λ_8	Λ_9
-	-	-	-	-	-	-	552.5	-
-	-	-	-	55.8 + i476.0	-	305.7 + i395.1	15.8 + i469.2	451.7 + i349.0
-	-	-	862.7	55.8 - i476.0	531.7	305.7 - i395.1	15.8 - i469.2	451.7 - i349.0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
-	-30	-21.3	-20.3	-20.2	-20.2	-20.2	-20.2	-20.2
-	-	-782.2	-112.9	-71.6	-62.6	-60.3	-59.8	-59.7
-	-	-	-	-	-212.9 - i253.5	-252.3 - i65.4	-150.9	-128.9
-	-	-	-	-	-212.9 + i253.5	-252.3 + i65.4	-323.5	-183.2 - i413.4
-	-	-	-	-	-	-	-	-183.2 + i413.4
-	-	-	-	-	-	-	-	-295.0

Para valorar la veracidad de los polos de los PADM, se comparan contra los polos de la función de transferencia (TF) trascendente (Jacobsen y West, 1995; Smith *et al.*, 2008)

$$H(s) = \frac{\psi_s(s)}{j_n(s)} = \frac{R_s}{D_s} \left(\frac{\tanh(\beta)}{\tanh(\beta) - \beta} \right) \quad (2.31)$$

Tabla 2.2: Ceros inducidos en PADM's de 1^{er} a 9^{no} orden

Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5	Z_6	Z_7	Z_8	Z_9
-	-	-	$21.9 + i336.5$	-	$248.7 + i364.2$	-	$426.6 + i423.3$	1659.8
-	-	500.1	$21.9 - i336.5$	424.5	$248.7 - i364.2$	535.1	$426.6 - i423.3$	1102.5
-15	-10.3	-9.9	-9.9	-9.9	-9.9	-9.9	-9.9	-9.9
-	-304.7	-63.0	-44.0	-40.3	-39.6	-39.5	-39.5	$-32.6 + i704.0$
-	-	-	-	$-198.3 + i168.2$	-136.2	$-53.1 + i461.4$	-92.56	$-32.6 - i704.0$
-	-	-	-	$-198.3 - i168.2$	-357.8	$-53.1 - i461.4$	-312.9	-39.5
-	-	-	-	-	-	-101.7	$-380.56 + i417.2$	-89.8
-	-	-	-	-	-	-377.7	$-380.56 - i417.2$	-219.4
-	-	-	-	-	-	-	-	-467.0

donde $\beta = R_s\sqrt{s/D_s}$ y s simboliza la variable de frecuencia compleja. Dicha TF trascendente describe la relación entrada-salida del problema de difusión radial (1.3)-(1.4). La función de transferencia (2.31) se expresa en forma normalizada como

$$\bar{H}(\bar{s}) = \frac{\bar{\psi}_s(\bar{s})}{\delta(\bar{s})} = \frac{\tanh(\sqrt{\bar{s}})}{\tanh(\sqrt{\bar{s}}) - \sqrt{\bar{s}}}, \quad (2.32)$$

cuyos polos son $p_k = -x_k^2$, con x_k siendo todas las soluciones no negativas de $\tan(x) = x$. A partir del método numérico simple de Newton-Raphson ilustrado en (Chapra y Canale, 2015, pp.151-152), puede demostrarse que los primeros 4 valores de x_k truncados a un decimal son 0, 4.5, 7.7, y 10.9 y sus valores elevados al cuadrado son 0, 20.2, 59.7, y 118.9. Es evidente que hacia estos últimos valores se aproxima gradualmente el conjunto de polos (en valores absolutos) estables exhibidos por los PADM's normalizados conforme sus órdenes se incrementan (remítase a la Tabla 2.1). Asimismo, los ceros de la TF (2.32) se calculan de forma cerrada como $z_\ell = -x_\ell^2$, donde x_ℓ son las soluciones positivas de $\tan(x) = 0$, dadas por $x_\ell = (\ell \times \pi)$, con $\ell \in \mathbb{N}$. Los primeros tres valores de z_ℓ son -9.9 , -39.5 , y -88.8 ; a estos valores se aproximan progresivamente los ceros de fase mínima de los PADM's normalizados conforme sus órdenes aumentan (véase la Tabla 2.2). La implicación de estos hallazgos se discute en las siguientes subsecciones.

2.3.3. Desempeño en dominio frecuencial

La Figura 2.1a muestra los diagramas de Bode de magnitud de las TFs normalizadas (2.28)-(2.30), las cuales son referidas por el orden n de su PADM asociado. Esta nomenclatura se guarda para todas las figuras presentadas en el resto del capítulo. De la Figura 2.1a, las frecuencias angulares críticas adimensionales $\bar{\omega}_c$, hasta las cuales todas las TFs para los PADM de 1^{er}, 2^{do} y 3^{er} orden difieren en menos de 2 dB de la TF trascendente, son 43, 112 y 137 respectivamente². Los diagramas de Bode de fase de (2.32)-(2.30) se presentan en la Figura 2.1b, donde las diferencias absolutas de fase entre la TF trascendente y los PADM de 1^{er}, 2^{do} y 3^{er} orden son 32.6, 11.0 y 3.44 grados en sus respectivas $\bar{\omega}_c$.

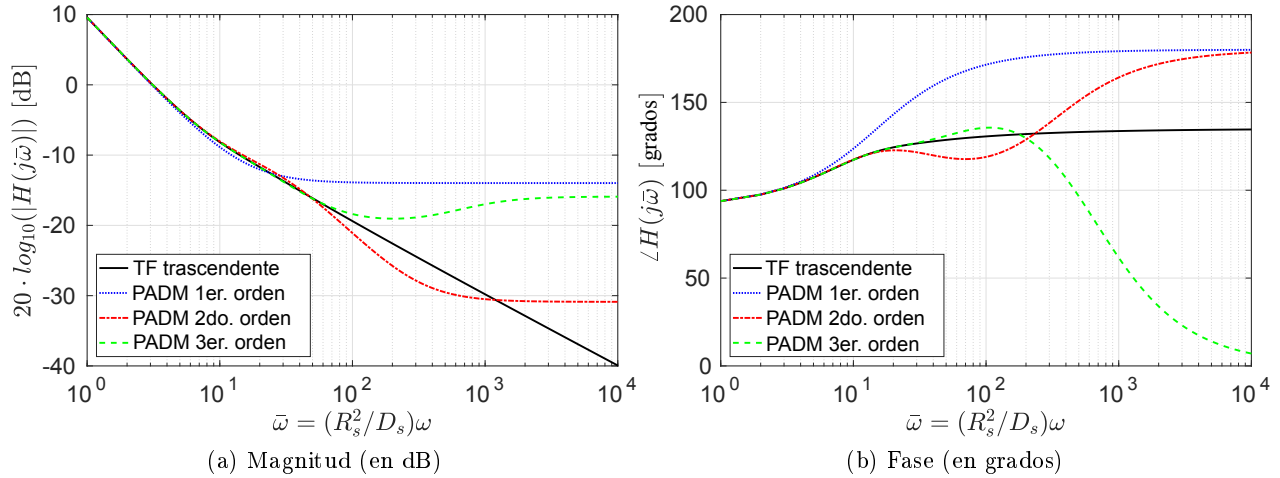


Figura 2.1: Respuesta frecuencial — Diagramas de Bode

El tiempo característico, definido como $\kappa = R_s^2/D_s$, es un factor importante a considerar al evaluar los equivalentes nominales de los modelos normalizados. Para el tiempo característico $\kappa = 5000$ s, surgido de un coeficiente de difusión típico $D_s = 2 \times 10^{-12}$ cm² s⁻¹ y de un radio de partícula $R_s = 2 \times 10^{-4}$ cm para el electrodo negativo de dinámica dominante (Smith *et al.*, 2008; Smith y Wang, 2006b), las frecuencias críticas nominales ω_c son 8.6×10^{-3} , 22.4×10^{-3} y 27.4×10^{-3} rad s⁻¹ para los PADM de 1^{er}, 2^{do} y 3^{er} orden respectivamente. Por otro lado, si se asumen tiempos característicos cortos, como $\kappa = 5$ s para baterías de alta potencia usadas en HEVs (Smith y Wang, 2006b; Smith *et al.*, 2008), conduce a frecuencias críticas nominales ω_c de 8.6, 22.4 y 27.4 rad s⁻¹; por lo tanto, se evidencia la restricción de los PADM a operar bajo regímenes lentamente variantes de carga y descarga, los cuales dependen del tiempo del tiempo característico κ .

En el capítulo siguiente, se estudia un método para evaluar de modo más preciso las limitaciones frecuenciales de estos y otros modelos aproximados propuestos para describir el problema de difusión radial.

²Esta diferencia de 2 dB se establece arbitrariamente como un criterio cuantitativo para evaluar la precisión de los PADM.

2.3.4. Desempeño en dominio temporal

El primer punto que es necesario señalar es mostrar la importancia de la estabilidad de los PADM's. Incluso aunque este punto no había sido discutido en (Subramanian *et al.*, 2001, 2005, 2007), es claro que es una propiedad inherente que debe presentar cualquier modelo dinámico de orden reducido de la difusión de SSLi^+ descrita por las ecuaciones (1.3)-(1.4). La Figura 2.2 muestra una simulación en la que una celda, inicialmente en reposo, es sometida a un pulso unitario de corriente a los 0.004 s. Es evidente que la curva negra de concentración en la Figura 2.2, que corresponde al PADM inestable de 4^{to} orden, se desplaza en dirección incorrecta y de inmediato alcanza el valor más bajo de concentración (los valores de concentración negativos no fueron graficados), mientras que la línea roja, asociada al PADM estable de 2^{do} orden, sigue apropiadamente el patron de carga. En la Figura 2.2, no se incluyen los gráficos para los PADM's de 1^{er} y 3^{er} orden porque la meta de la figura es demostrar la respuesta inapropiada de los PADM's que carecen de estabilidad.

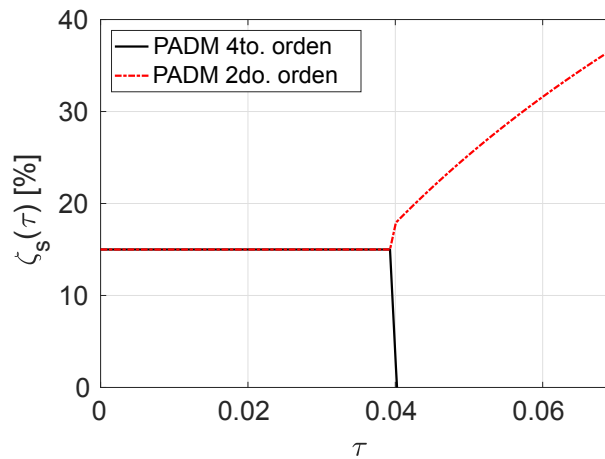


Figura 2.2: Respuesta temporal de PADM's estable (orden 2) e inestable (orden 4) con recarga a los 0.04 s

Para comparar el comportamiento de las variables de interés, a saber, las concentraciones promedio y superficial, provistas por los diferentes PADM's estables de 1^{er}, 2^{do} y 3^{er} orden, se presentan simulaciones numéricas. Para ser empleada como perfil de referencia, una solución de la ecuación de difusión radial se calculó en MATLAB[®] mediante la función `pdepe`, la cual es un resolvidor de ecuaciones diferenciales parciales parabólicas y elípticas en una sola dimensión. Este resolvidor se basa en el algoritmo propuesto en Skeel y Berzins (1990), el cual ejecuta una semidiscretización espacial por el método Galerkin/Petrov-Galerkin no lineal a tramos, cuyo error de truncamiento es de segundo orden³, y otorga una solución calculada sobre una malla uniforme de un un espacio radial con dimensión de 200 puntos (véase la Figura 2.3). Las soluciones numéricas para las ODEs involucradas en el perfil de referencia y en los PADM's fueron obtenidas con la función `ode15s` de MATLAB[®]. Todas las condiciones iniciales se fijan como $\zeta(0, \xi) \triangleq \zeta_0 = 0.15$ y, en la condición de frontera no nula, la señal $\delta(\tau)$ se utiliza como entrada variante en tiempo de simulación normalizado $0 \leq \tau < 0.4$, el cual se extiende sobre 500 puntos en el dominio temporal. El pulso de corriente que constituye a $\delta(\tau)$ en (2.33) puede representar ya sea carga o descarga, y

³Aquí «orden» se refiere al error de truncamiento del método numérico.

los valores tomados por $\delta(\tau)$ son

$$\delta(\tau) = \begin{cases} 0 & \text{para } 0 \leq \tau < 0.04, \\ 1 & \text{para } 0.04 \leq \tau < 0.16, \\ 0 & \text{para } 0.16 \leq \tau < 0.4. \end{cases} \quad (2.33)$$

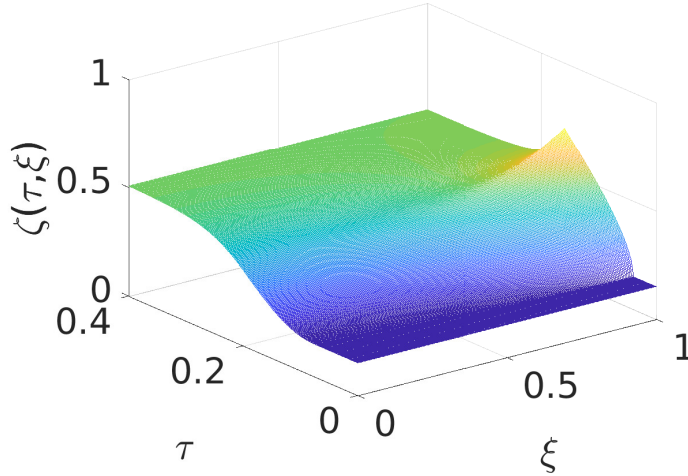


Figura 2.3: Perfil referencia de concentración normalizada

Como se indica en la Figura 2.3, tras un largo periodo de tiempo en el régimen de relajación, las concentraciones promedio y superficial tienden a ser uniformes y finalmente equivalentes. Para los PADM, la condición inicial de la variable de espacio de estado que representa la concentración volumétrica promedio normalizada se fija en $\bar{\psi}_0(0) = \zeta_0 = 0.15$; las condiciones iniciales restantes se establecen en cero.

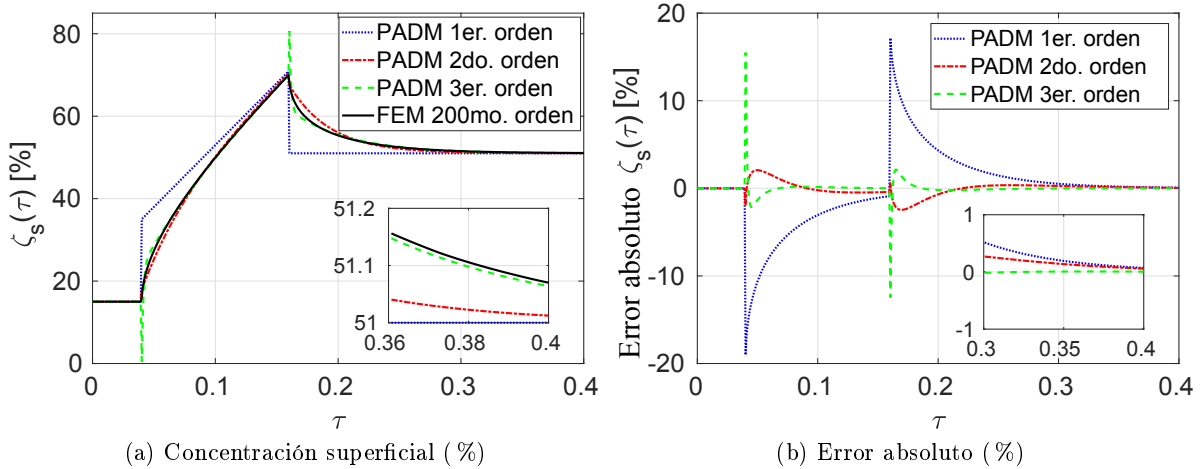


Figura 2.4: Concentración superficial normalizada y su error absoluto

De acuerdo con las Figuras 2.4a y 2.4b, todos los PADM, hacia los finales de los regímenes de pulsos y de relajación, una notable disminución del error de aproximación debido a la buena convergencia. Además, la precisión de los PADM en estado estacionario aumenta

conforme el orden también se incrementa. Para el PADM de 3^{er} orden surgen, no obstante, picos indeseables en la respuesta después de que ocurren los cambios de corriente (obsérvese la Figura 2.4a en 0.04 y 0.16). La magnitud de tales picos es considerable y se dirige en dirección opuesta a los cambios dictados por los pulsos de corriente. Estos picos indeseables de dirección opuesta son provocados por el cero de fase no mínima del PADM de 3^{er} orden en $\bar{s} = 500.1$. Para la respuesta transitoria, considérese la Figura 2.4b, donde los errores absolutos de la concentración superficial poseen las siguientes características principales:

- Pulso: PADM de 1^{ro}, 2^{do} y 3^{er} orden presentan respectivamente, errores absolutos máximos en torno a 19 %, 2.5 % y 15 %.
- Relajación: PADM de 1^{ro}, 2^{do} y 3^{er} orden muestran correspondientemente, errores absolutos máximos de aproximadamente 17 %, 2.5 % y 12 %.

El desempeño del PADM de 2^{do} orden en la Figura 2.4b es ostensiblemente superior, que en el peor caso exhibe un error absoluto del 2.5 %. Los errores absolutos se han expresado hasta ahora en porcentaje tomando como referencia el 100 % de la concentración superficial normalizada, lo que equivale a $\zeta_s = 1$. No obstante, para efectuar un análisis más preciso de todos los PADM, los errores relativos de sus concentraciones superficiales respecto de la referencia calculada por el resolutor se exhiben en la Figura 2.5, y se calculan como

$$E_{adj} = 100 \times \left| \frac{\zeta_s(PADM)(\tau) - \zeta_s(FEM)(\tau)}{\zeta_s(FEM)(\tau) - \zeta_0} \right|. \quad (2.34)$$

La ecuación (2.34) representa un error relativo ajustado con respecto de la concentración superficial inicial ζ_0 , el cual permite dilucidar mejor la precisión de los modelos, independientemente del valor de ζ_0 . El error E_{adj} se omite en la Figura 2.5 antes de los pulsos debido a la indeterminación numérica en la división por cero. Pese a que los errores dados por la ecuación (2.34) podrían parecer gigantescos para los primeros puntos de simulación del pulso en la Figura 2.5, deben considerarse bajo la perspectiva de los errores absolutos implicados en la Figura 2.4b. Sin embargo, inclusive en estos casos, el error E_{adj} es muy bajo.

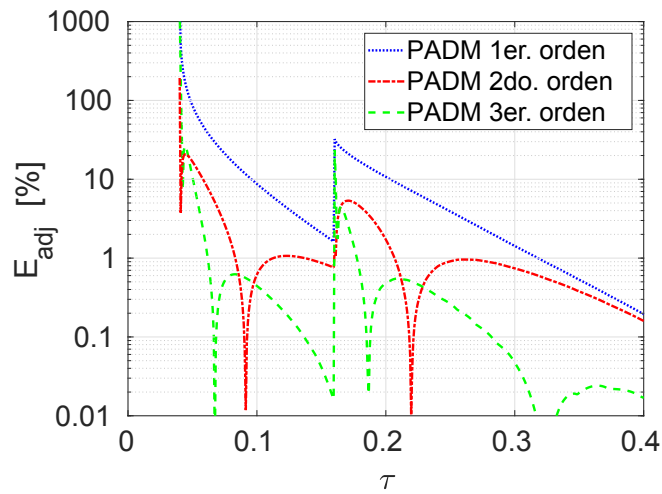


Figura 2.5: Error relativo ajustado E_{adj} (%)

Ignorando los picos al inicio del pulso previamente indicados en las simulaciones de la Figura 2.4b, el PADM de 1^{er} orden no se comporta adecuadamente, ya que exhibe en la Figura 2.5

errores mayores al 10 % durante la mayor parte del pulso, mientras que al comienzo del régimen de relajación el error máximo es de casi 30 %. En contraste, el PADM de 2^{do} orden presenta error ajustado de menos del 15 % durante la mayor parte del pulso y alcanza un máximo de casi 0.2 % al final de la relajación. El PADM de 3^{er} orden muestra errores ajustados máximos de 10 % y 0.02 % durante el pulso de corriente y al final de la relajación respectivamente.

Todas las simulaciones ejecutadas en tiempo normalizado τ pueden extrapolarse al tiempo nominal a través de la relación $t = \kappa\tau$. Si se elige el tiempo característico típico $\kappa = 5000$ s considerado en (Smith y Wang, 2006b), entonces el pulso comprende 600 s (10 min), y la relajación dura 1200 s (20 min). Las concentraciones normalizadas pueden escalarse de acuerdo con la definición del flujo iónico adimensional $\delta(\tau)$, que es proporcional a la magnitud del pulso de corriente de carga/descarga aplicado a la celda. Consecuentemente y sin pérdida de generalidad, todos los errores relativos ajustados explicados antes e ilustrados en la Figura 4c deben conservarse.

Finalmente, se utilizaron las funciones `tic` y `toc` de MATLAB[®] para calcular los tiempos de cómputo de las resoluciones de todas las ODEs, a lo largo del tiempo de simulación normalizado de 500 puntos, de los PADM de 1^{ro} a 4^{to} orden, y en el modelo de referencia de orden 200 basado en FEM: sus tiempos de cómputo totales fueron correspondientemente de 22.233, 42.081, 61.224, 407.733, y 739.179 milisegundos. con lo cual, el mejor PADM, que es el PADM de 2^{do} orden, se ejecuta aproximadamente 17 veces más rápido que el modelo de referencia de orden 200 basado en FEM⁴.

2.4. Exploraciones adicionales

En el esquema de construcción de modelos aproximados propuesto en (Subramanian *et al.*, 2005), bajo la cual el polinomio aproximante elegido está constituido por una secuencia de monomios pares en la que ninguno de ellos se suprime, se averiguó la alternativa de emplear polinomios aproximantes que presentasen algunos monomios omitidos. Esto fundamentalmente con el objetivo de que tales polinomios engendraran modelos que describieran mejor la dinámica de la concentración superficial, ya que, como se había señalado antes, todos los PADM presentan la misma dinámica de integrador para la concentración promedio. Si, por simplicidad, se escribe el polinomio aproximante normalizado como

$$\zeta(\tau, \xi) = \frac{1}{c_{sm}} \sum_{i=1}^n \phi_i(\tau) \xi^{2(i-1)}, \quad (2.35)$$

donde sólo se permiten los monomios de grado par en la coordenada ξ , entonces se designa la siguiente nomenclatura para indicar cuáles monomios se conservan y cuáles se eliminan de los polinomios aproximantes de 3, 4 y 5 funciones temporales respectivamente:

$$O - WX; \quad O - WXY; \quad O - WXYZ. \quad (2.36)$$

Todos los polinomios aproximantes poseen un monomio de grado 0 en la coordenada radial, independiente de esta última, el cual se representa mediante la letra O inicial antes del guión. El resto de las letras son sustituibles por números pares representando el grado de cada monomio seleccionado; por ejemplo, el polinomio O-26 posee monomios de grado 0, 2 y 6; el polinomio O-248, monimios de grado 0, 2, 4 y 8; o —de modo más elaborado— el polinomio O-24810 presentaría

⁴El lector interesado en los tiempos de simulación del P2DM completo puede consultar, por ejemplo, (Ramadesigan *et al.*, 2010, 2012).

monomios de grado 0, 2, 4, 8 y 10. A partir del método de construcción de PADM's propuesto por Subramanian *et al.* (2005) —discutido y sistematizado minuciosamente en la Sección 2.2—, los encabezados de las Tablas 2.3, 2.4 y 2.5 muestran los polos y ceros normalizados de las funciones de transferencia de los PADM's inducidos por los polinomios aproximantes de acuerdo con la nomenclatura recién explicada.

Tabla 2.3: Polos y ceros de PADM's de 3 funciones temporales

O-24		O-26		O-28		O-46		O-48	
Λ	Z	Λ	Z	Λ	Z	Λ	Z	Λ	Z
0	-10.3	0	-10.9	0	-11.4	0	-12.9	0	-13.8
-30	-304.6	-37.3	-460.0	-45	-648.5	-52	-764.1	-63.7	-1068.4

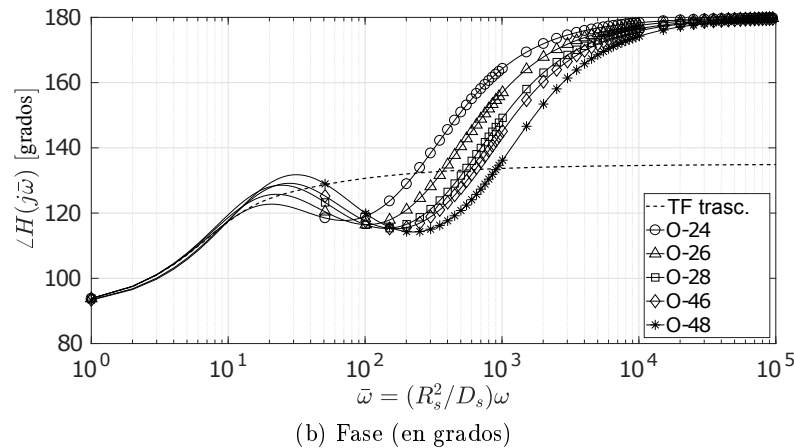
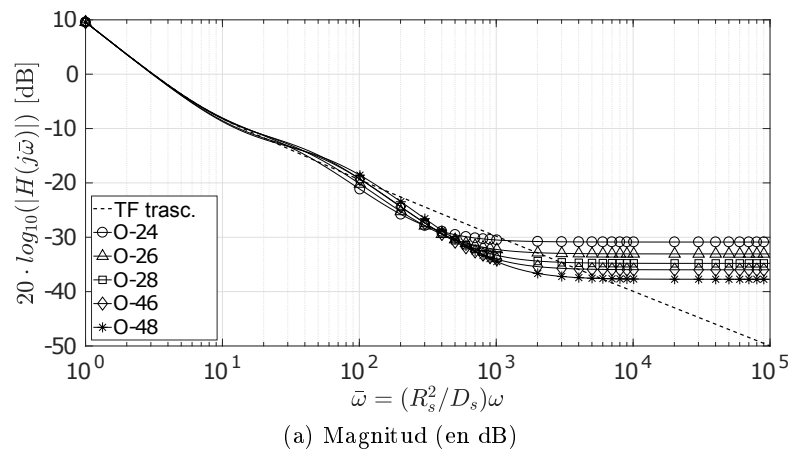


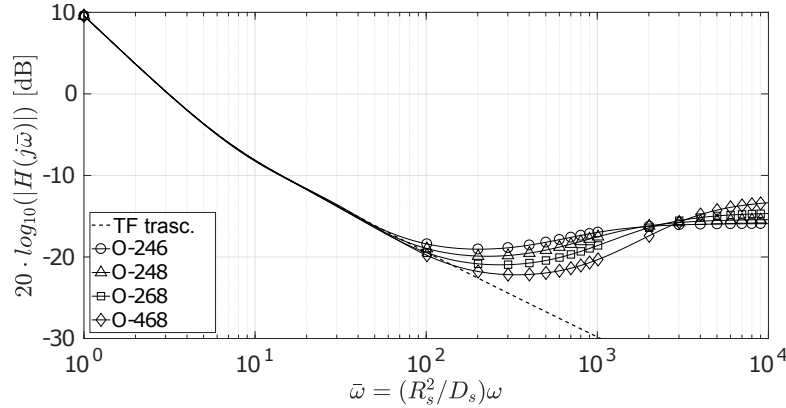
Figura 2.6: Diagramas de Bode (PADM's 3 funciones temporales)

Dado que el número de polos coincide con el de ceros de los PADM's exhibidos en las Tablas 2.3, 2.4 y 2.5, las funciones de transferencia de todos los PADM's resultantes son exactamente propias. Además, al menos para los PADM's provenientes de polinomios de 3 y 4 monomios, los diagramas de Bode mostrados en las Figuras 2.6 y 2.7, presentan un desempeño cualitativo similar a los de los originados de los polinomios O-24 y O-246 tratados anteriormente.

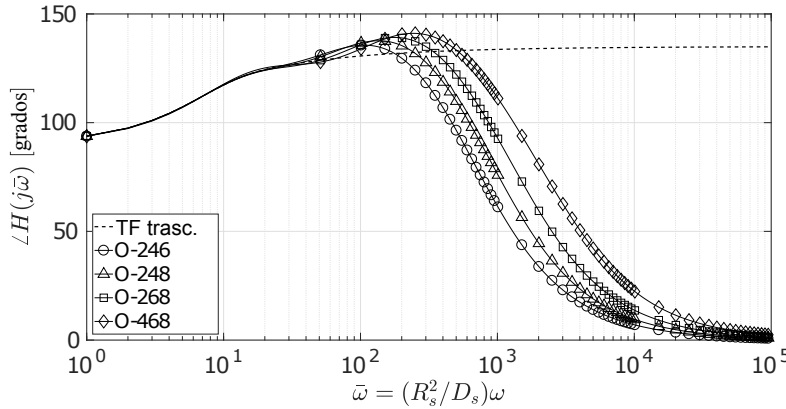
Por otra parte, los PADM's de 4 funciones temporales manifiestan, al igual que el PADM de 4 funciones temporales surgido del polinomio O-246 explicado antes, un cero de fase no mínima. En todos los casos, además de generar funciones de transferencia que son exactamente propias,

Tabla 2.4: Polos y ceros de PADM de 4 funciones temporales

O-246		O-248		O-268		O-468	
Λ	Z	Λ	Z	Λ	Z	Λ	Z
0	500.1	0	612.0	0	758.0	0	985.8
-21.3	-9.8	-22.1	-9.9	-24.1	-10.1	-28.7	-10.9
-782.2	-62.9	-1126.4	-72.2	-1739.1	-87.6	-3141.7	-112.5



(a) Magnitud (en dB)



(b) Fase (en grados)

Figura 2.7: Diagramas de Bode (PADMs 4 funciones temporales)

aumentar el grado del polinomio aproximante provoca que los polos y ceros reales se alejen más del origen en el plano complejo, es decir que sus valores absolutos se incrementen y que sus dinámicas asociadas sean más rápidas. En lo que concierne a los PADM de 5 funciones temporales, los ceros complejos conjugados parecen alejarse de dicho origen como se aprecia en el PADM obtenido del polinomio O-24810 respecto del PADM inducido por el polinomio O-2468 analizado anteriormente. No obstante lo anterior, la naturaleza estable o inestable de los polos y de los ceros permanece manifiestamente inalterable.

Los resultados de esta indagatoria, sobre cómo tal o cual polinomio aproximante determina los polos y ceros de los PADM, inducen a pensar que, bajo el método propuesto por Subramanian *et al.* (2005), las limitaciones concernientes al surgimiento de polos inestables y de ceros de fase no mínima se deben, esencialmente, al número de monomios (o bien, de funciones temporales) del polinomio aproximante seleccionado, y no precisamente a su grado.

Tabla 2.5: Polos y ceros de PADM de 5 funciones temporales

O-2468		O-24810	
Λ	Z	Λ	Z
862.7	21.9+i336.5	1296.1	53.3+i425.7
0	21.9-i336.5	0	53.3-i425.7
-20.3	-9.9	-20.6	-9.9
-112.9	-44.0	-150.9	-49.0

2.5. Conclusiones de capítulo

En este capítulo se han descubierto limitaciones teóricas previamente desconocidas del método de aproximación polinómica (PA), que es usado recurrentemente para simplificar el modelo pseudo-bi-dimensional (P2DM) de Fuller-Doyle-Newman para celdas Li-ion. Empleando inducción matemática para el método de integrales volumétricas sobre la ecuación de difusión radial que describe la concentración de SSLi^+ , se ha encontrado que, aunque es intuitivo incrementar el grado de la PA con objeto de mejorar su precisión, para PAs de 5 o más funciones temporales, los PADM resultantes de orden cuatro o mayor son inestables debido al surgimiento de al menos un valor propio con parte real positiva en sus dinámicas. Otra notable e interesante característica de los PADM resultantes mostrada en este capítulo es la aparición de al menos un cero de fase no mínima en los PADM de orden tres o mayor. Estas características inestables y de fase no mínima en los modelos son indeseables, ya que no se presentan físicamente en la naturaleza del modelo dinámico de difusión de SSLi^+ , y conllevan una evidente restricción para el uso de PADM de orden superior.

El análisis en el dominio frecuencial demuestra que, a pesar de que los diagramas de Bode de fase presentan una mejora significativa en mantener una divergencia de fase razonable debajo de una frecuencia angular adimensional $\bar{\omega} = 200$, los diagramas de Bode de magnitud muestran que la extensión de ancho de banda provista por el PADM de orden tres es irrelevante respecto a la proporcionada por el PADM de orden dos. Más aún, de los diagramas de Bode de magnitud, el ancho de banda de los modelos es claramente limitado, en el mejor caso, a permanecer debajo de la frecuencia angular crítica adimensional $\bar{\omega}_c = 137$, en la que hay una coincidencia espectral del 80% respecto de la función de transferencia trascendente de referencia. Esta frecuencia angular crítica adimensional $\bar{\omega}_c$, posee un valor nominal correspondiente ω_c , el cual depende de la relación $\omega = (D_s/R_s^2)\bar{\omega}$ dada por el coeficiente de difusión D_s de SSLi^+ y del radio de la partícula representativa R_s . La bien conocida restricción de evitar regímenes de carga/descarga de pulsos de corriente muy cortos o de variación muy rápida, es evidente en los diagramas de Bode cuando se considera el tiempo característico $\kappa = R_s^2/D_s$ del problema de difusión radial.

De las simulaciones en el dominio temporal, aunque el PADM de orden tres describe mejor que los PADM de orden uno y dos la concentración superficial en la relajación de regímenes de carga/descarga constantes, en cada transición entre regímenes de carga, relajación y descarga, el comportamiento de su concentración superficial presenta subimpulsos (picos) debido al cero de fase no mínima del modelo inducido. Por lo tanto, la única opción conveniente es el PADM de segundo orden, ya que la mejor precisión lograda por el PADM de tercer orden es insignificante debido a errores en transición mayores. En el caso de la concentración promedio, todos los PADM proporcionan justamente el mismo resultado a causa de sus dinámicas de integrador idénticas.

En una exploración adicional del método de PA, que estriba en proponer algunas PAs de cierto grado para el perfil de concentración de SSLi^+ , las cuales omiten monomios de potencia par en sus secuencias, a diferencia de la secuencia completa de monomios pares de las PAs tradicionales

(2.35); el autor de esta tesis ha descubierto que, siguiendo el método de PA típico prescrito por Subramanian *et al.* (2005), las limitaciones concernientes al surgimiento de polos inestables y de ceros de fase no mínima se deben, aparente y esencialmente, al número de monomios (o bien, de funciones temporales) de la PA elegida y no a su grado.

Capítulo 3

Reducción por agrupamiento residual y balanceo por valores singulares

Dadas la recientemente expuestas limitaciones estructurales importantes de los PADMs descritos en el capítulo anterior, y también publicadas en Ortiz-Ricardez *et al.* (2020), ahora este capítulo presenta un método constructivo en el dominio frecuencial, para obtener aproximaciones de orden bajo y de amplio ancho de banda (amplio espectro) de la ecuación de difusión de iones de litio en fase sólida (SSLi^+).

El método es un mejoramiento de la técnica de agrupamiento residual propuesta por Smith *et al.* (2007, 2008), el cual, mediante una combinación adecuada con las técnicas de balanceo y truncamiento/residualización estándares tomadas de la teoría de control de sistemas dinámicos, conduce a sustanciales reducciones del modelo, desde orden 3000 a orden 5, con pérdidas de precisión mínimas en el sentido entrada/salida.

Determinar el orden de los modelos obtenidos con este esquema de construcción de modelos que hibrida las técnicas de agrupamiento residual con el balanceo por valores singulares, no depende del tiempo característico considerado: se propone un método para cuantificar en dominio frecuencial el error de las funciones de transferencia de los modelos aproximados de orden elegido de forma arbitraria resultantes, para que con el error cuantificado se determine, ya sea un tiempo mínimo de pulso rectangular de corriente para la celda, o bien, un tiempo característico máximo que bajo el cual el modelo aproximado sea aceptablemente preciso.

Mediante simulaciones numéricas, se utiliza un caso de estudio ubicuo de celdas de iones de litio para ilustrar que, en un escenario real, la familia de modelos de amplio espectro de quinto orden obtenida es capaz de ofrecer aproximaciones de la concentración superficial de SSLi^+ con errores absolutos máximos (respecto de la concentración de SSLi^+ máxima permisible en el electrodo) de 0.5%. En el caso de las pruebas de caracterización estándares para baterías de vehículos puramente eléctricos (EVs) e híbridos eléctricos (VEHs) y puramente eléctricos, se obtienen errores relativos máximos (respecto de la concentración superficial de SSLi^+ inicial de las simulaciones) de sólo un 6%. Finalmente, incluso bajo pulsos de corriente tan cortos como de un segundo, los errores relativos máximos resultan menores a un 10%.

3.1. Introducción

Entre los métodos frecuenciales de reducción de orden prevalentes en la literatura y brevemente señalados en el capítulo introductorio, el agrupamiento residual (RG) estriba en calcular

los residuos de la función de transferencia (TF) trascendente de Jacobsen y West (1995), la cual describe el problema de difusión radial unidimensional (1.3)-(1.4) desde una perspectiva de entrada/salida. El RG produce modelos de orden bajo, razonablemente precisos en una banda frecuencial, mediante el englobamiento de valores propios y sus residuos en D bandas de frecuencia para obtener un conjunto de D valores propios ponderados con sus correspondientes residuos ponderados (Smith *et al.*, 2007, 2008).

La trama seguida en este capítulo es que el modelo obtenido por RG puede someterse a una reducción de orden adicional mediante técnicas de descomposición por valores singulares. Entre muchas de ellas (Antoulas y Sorensen, 2001), hay dos esquemas basados en valores singulares para sistemas dinámicos lineales invariantes en el tiempo (LTI): la reducción balanceada residualizada (RBR) y la reducción balanceada truncada (TBR) (Aizad *et al.*, 2014). Estos esquemas de balanceo-reducción se construyen desde una descomposición del sistema fundamentada en valores singulares de Hankel, que están fuertemente relacionados con los gramianos de controlabilidad y observabilidad del modelo inicial (Moore, 1981; Gajic y Lelic, 2000; Glover, 1984; Aizad *et al.*, 2014). El balanceo-reducción de sistemas es todavía un área de investigación activa (Peng y Carlberg, 2017; Himpe y Ohlberger, 2014; Shaker, 2012), sobre todo en sistemas marginalmente estables e inestables (Zhou *et al.*, 1999; Kim *et al.*, 1996; Therapos, 1989; Kenney y Hewer, 1987). Algunos trabajos (Himpe y Ohlberger, 2014; Kenney y Hewer, 1987) utilizan también el más general *gramiano cruz*, herramienta primeramente usada para determinar la minimalidad (controlabilidad y observabilidad) de modelos de sistemas lineales, sin tener que calcular de forma independiente ambos gramianos de controlabilidad y observabilidad (Fernando y Nicholson, 1983, 1982).

El objetivo principal de este capítulo es generar una familia de modelos basada en RG que sea numéricamente eficiente (en el sentido coloquial del término), que describa el problema de difusión radial unidimensional (1.3)-(1.4) en una banda frecuencial amplia. Tales modelos basados en RG, originados desde un desarrollo de fracciones parciales finita de alto orden, el cual es equivalente a la TF trascendente de Jacobsen en un extenso espectro de frecuencia, preservan los modos originales de baja frecuencia y se sirven del RG para construir los modos de alta frecuencia. Este procedimiento, denominado agrupamiento residual selectivo (SRG) en lo sucesivo, conduce a un desarrollo de fracciones parciales híbrido que contiene valores propios originales y ponderados con sus respectivos residuos. Finalmente, los modelos obtenidos por SRG se someten a una etapa de reducción adicional RBR o TBR, lo que resulta en una reducción de orden final desde orden 3000 a orden 5. Cabe aclarar que este capítulo está consagrado únicamente a la ecuación de difusión de SSLi^+ . Así, el resto del modelo de la celda Li-ion, incluyendo las ecuaciones de tensión de salida y los fenómenos en el electrolito, se descarta del enfoque por ser prescindible para el objetivo principal perseguido.

Este capítulo se organiza como sigue: La Sección 3.2 plantea el problema basado en una versión normalizada de la ecuación de difusión de SSLi^+ . La Sección 3.3 aborda conceptos preliminares y técnicas que apuntalan el método propuesto. Específicamente, la Subsección 3.3.1 explica el método de agrupamiento residual (RG), del cual se deriva el método de agrupamiento residual selectivo (SRG). La Subsección 3.3.2 expone la técnica de balanceo-reducción basada en valores singulares de Hankel usando el gramiano cruz. Como resultado principal, los modelos propuestos obtenidos de orden reducido se presentan en la Sección 3.4. La Sección 3.5 analiza y evalúa cuantitativamente en el dominio frecuencial de dichos modelos. Las simulaciones en el dominio temporal se discuten en la Sección 3.6, y finalmente, las conclusiones del capítulo se suman en la Sección 3.7.

3.2. Planteamiento

3.2.1. Modelo normalizado

Por generalidad del estudio, se introducen las variables normalizadas aquí. Primero, sean las variables independientes de tiempo $0 \leq t < \infty$ y de de radio $0 \leq r \leq R_s$ normalizadas como $\tau = (D_s/R_s^2)t$ y $\xi = r/R_s$, de forma que $0 \leq \tau < \infty$ y $0 \leq \xi \leq 1$. Así, la variable de concentración normalizada resulta $\zeta(\tau, \xi) = c(\tau, \xi)/c_{sm}$, donde $c_{sm} > 0$ es la concentración de SSLi⁺ máxima permisible físicamente. Aunque la normalización de la $c(\tau, \xi)$ hecha por Subramanian *et al.* (2005) toma la condición inicial $c_0 \triangleq c(t=0, r)$ en vez de c_{sm} , es conveniente emplear esta última para evitar que las simulaciones de la concentración superficial normalizada $\zeta_s \triangleq \zeta(\tau, \xi=1)$ comiencen siempre en 1, y para subrayar que la concentración superficial no sobrepasa el límite físico c_{sm} del electrodo. Además, es preferible usar esta normalización para presentar las simulaciones de los estados de carga promedio y crítico de la celda como porcentajes en el Capítulo 4.

Así pues, la ecuación (1.3) puede reescribirse entonces como

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \tau} - \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \zeta}{\partial \xi} \right) = 0 \quad (3.1)$$

con las condiciones normalizadas inicial $\zeta(0, \xi) = \zeta_0(\xi)$ y de frontera

$$\left. \frac{\partial \zeta(\tau, \xi)}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = 0 \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial \zeta(\tau, \xi)}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = -\delta(\tau), \quad (3.2)$$

donde $\delta(\tau) = (R_s/c_{sm}D_s)j_n(\tau)$ es el flujo iónico adimensional resultante.

La función de transferencia (TF) trascendente de Jacobsen y West (1995), usada regularmente como referencia para evaluar modelos aproximados de orden reducido para el problema de difusión radial (Smith *et al.*, 2007, 2008; Forman *et al.*, 2011; Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2011), describe la relación entrada-salida de la ecuación de difusión normalizada (3.1)-(3.2) como

$$H(\bar{s}) = \frac{\zeta_s(\bar{s})}{\delta(\bar{s})} = \left(\frac{\tanh(\sqrt{\bar{s}})}{\tanh(\sqrt{\bar{s}}) - \sqrt{\bar{s}}} \right), \quad (3.3)$$

con $\bar{s} = (R_s^2/D_s)s$ y los valores propios normalizados

$$q_k = -\gamma_k^2, \quad (3.4)$$

donde γ_k son las soluciones no negativas de $\tan(\gamma) = \gamma$. Ya que la difusión radial es un problema que se puede transformar a un problema regular de Sturm-Liouville de valores propios (Haberman, 2012, p.157), por lo que la TF (3.3) posee infinitos polos reales únicos. Para todos ellos, excepto para el polo en cero $q_k = 0$, las soluciones γ_k pueden calcularse mediante el algoritmo simple de Newton-Raphson explicado en (Chapra y Canale, 2015, pp.151-152). Así, la TF trascendente (3.3) se expresa como el desarrollo infinito de fracciones parciales

$$H(\bar{s}) = \frac{-3}{\bar{s}} + \frac{-2}{(\bar{s} - q_1)} + \frac{-2}{(\bar{s} - q_2)} + \dots, \quad (3.5)$$

cuyos numeradores (residuos) son: -3 para el polo cero, y -2 para los polos no nulos (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2011). Tomando un truncamiento arbitrario de banda amplia con $n = N + 1$ términos, la ecuación (3.5) puede escribirse directamente como la forma canónica modal

(diagonal) de orden n

$$\dot{\chi} = \begin{bmatrix} 0 & & & \\ & q_1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & q_N \end{bmatrix} \chi + \begin{bmatrix} -3 \\ -2 \\ \vdots \\ -2 \end{bmatrix} \delta(\tau), \quad (3.6a)$$

$$\zeta_s(\tau) = [1 \quad \dots \quad 1] \chi, \quad (3.6b)$$

donde $\chi = [\chi_0(\tau) \chi_1(\tau) \dots \chi_N(\tau)]^T \in \mathbb{R}^n$ y $\dot{\chi} = d\chi/d\tau$. El sistema (3.6) es una forma de Jordan con polos (valores propios desde el punto de vista de la ec. de estado (3.6)) únicos y reales. En comparación con los modelos discretizados espacialmente de Di Domenico *et al.* (2010); Dey *et al.* (2015); Lee y Filipi (2011); Ramadesigan *et al.* (2010); Romero-Becerril y Alvarez-Icaza (2011), excepto por la variable de estado χ_1 que representa la concentración volumétrica promedio normalizada $\zeta_{avg}(\tau) = c_{avg}(\tau)/c_{sm}$ del perfil de solución $\zeta(\tau, \xi)$, el resto de variables de estado en χ no posee significado físico directo.

3.2.2. Ancho de banda del modelo

Se puede determinar un número adecuado de valores propios para el modelo inicial (3.6) utilizando el criterio de truncamiento por ancho de banda, que estriba en calcular la energía de un pulso rectangular de corriente de cierta duración. En específico, el orden del modelo se establece considerando únicamente los pulsos más cortos de la corriente aplicada, puesto que los lóbulos de sus transformadas de Fourier encierran los de los pulsos más largos. Entonces, dado un pulso rectangular de duración t_p para el flujo iónico j_n , con objeto de mantener el 90% o el 95% de su energía, las frecuencias críticas angulares (límites de ancho de banda) son respectivamente (véanse los detalles en (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2011))

$$\omega_{c(90\%)} = \frac{2\pi}{t_p} \quad \text{y} \quad \omega_{c(95\%)} = \frac{4\pi}{t_p}. \quad (3.7)$$

Definiendo el tiempo característico $\kappa \triangleq R_s^2/D_s$, de las relaciones normalizantes explicadas para (3.1)-(3.2), resultan las relaciones de frecuencias angulares normalizadas a nominales $\bar{s} = \kappa s$, y $\bar{\omega}_c = \kappa \omega_c$ con $s = j\omega$. De esta manera, el criterio de truncamiento por ancho de banda establece que el valor propio más grande (en magnitud) q_k dado por la Ec. (3.4) se elige como el primer valor propio inmediatamente mayor (en magnitud) a la frecuencia crítica normalizada $\bar{\omega}_c = \kappa \omega_c$ derivada de la Ec. (3.7). Dicho truncamiento conduce a una aproximación adecuada, aunque conservadora, desde una perspectiva energética (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2011).

Las Tablas 3.1 y 3.2 muestran numerosos valores de tiempos característicos κ entre diversas químicas de electrodos positivos y negativos halladas en la literatura. Como se puede apreciar, existe una gran dispersión de valores para κ , incluso en electrodos de la misma composición; para el coeficiente de difusión D_s , los rangos de valores posibles se presentan para diversos compuestos en (Schmidt, 2013, p.10) y (Park *et al.*, 2010; Prosini *et al.*, 2002a,b). En consecuencia, y con base en el criterio de truncamiento por ancho de banda de Romero-Becerril y Alvarez-Icaza (2011), es crucial desarrollar modelos con ancho de banda suficientemente extenso dado un tiempo mínimo para un pulso de corriente rectangular, debido a la gran variabilidad de los parámetros D_s y R_s .

En (U.S. Advanced Battery Consortium (UASBC), 2015, pp.6-7), se utilizan pulsos de corriente con duración de 10 s para pruebas de caracterización de potencia pulsante híbrida (HPPC),

Tabla 3.1: Tiempos característicos de electrodos positivos

Material	Referencia	R_s [m]	D_s [m ² /s]	κ [s]
TiS ₂	Doyle <i>et al.</i> (1993)	1×10^{-6}	5×10^{-13}	2
Li _y (NiCoAl)O ₂	Kim <i>et al.</i> (2011)	1.633×10^{-6}	3×10^{-15}	889
	Guo y White (2013)	5×10^{-6}	3×10^{-15}	8333
Li _y CoO ₂	Doyle y Fuentes (2003)	4×10^{-6}	1×10^{-13}	1.6
	Santhanagopalan <i>et al.</i> (2006)	2×10^{-6}	1×10^{-14}	400
	Sikha <i>et al.</i> (2005)	8×10^{-6}	1×10^{-13}	640
	Luo <i>et al.</i> (2013)	10×10^{-6}	1×10^{-13}	1000
	Santhanagopalan y White (2006)	12.5×10^{-6}	3.9×10^{-14}	4006
	Guo y White (2012)	8.5×10^{-6}	1.213×10^{-14}	5956
	Guo <i>et al.</i> (2011)	8.5×10^{-6}	1×10^{-14}	7225
	Zhang y White (2007)	10×10^{-6}	1.2×10^{-14}	8333
	Santhanagopalan <i>et al.</i> (2007)	11×10^{-6}	4.3×10^{-15}	28140
Santhanagopalan <i>et al.</i> (2007)	11×10^{-6}	3.9×10^{-15}	31026	
Li _y Mn ₂ O ₄	Fuller <i>et al.</i> (1994b)	1×10^{-6}	1×10^{-13}	10
	Doyle y Newman (1996)	8.5×10^{-6}	1×10^{-13}	722
LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	Smith y Wang (2006b)	1×10^{-6}	3.7×10^{-16}	2702
No especificado	Gu <i>et al.</i> (2016)	1.18×10^{-5}	1.1×10^{-14}	12658
LiFePO ₄	Forman <i>et al.</i> (2012)	1.637×10^{-7}	1.736×10^{-14}	1.5
	Srinivasan y Newman (2004)	43×10^{-9}	8×10^{-18}	234
	Srinivasan y Newman (2004)	52×10^{-9}	8×10^{-18}	338
	Srinivasan y Newman (2004)	94×10^{-9}	8×10^{-18}	1095
	Safari y Delacourt (2011a)	36.5×10^{-9}	1.184×10^{-18}	1125
	Safari y Delacourt (2011a)	36.5×10^{-9}	3.907×10^{-19}	3409

las cuales sirven para evaluar el manejo de potencia y energía en EV-HEVs. Otras evaluaciones de desempeño para celdas Li-ion son las pruebas de arranque en frío «Cold-Cranking» (C-C) y las pruebas de ciclo de vida de sostenimiento de carga «Charge-Sustaining Cycle Life» (U.S. Vehicle Technologies Program, 2010, pp.9-14), en las que los pulsos de corriente más cortos duran sólo 2 s. Para dilucidar el número de términos que pueden tomar los desarrollos de fracciones parciales, la Tabla 3.3 presenta el orden del modelo bajo escenarios que combinan dos tiempos característicos diferentes $\kappa = 5000$ s y $\kappa = 31026$ s encontrados en la literatura, tiempos de pulso para pruebas HPPC (10 s) o pruebas C-C (2 s), y conservación del 90 % o 95 % de la energía del pulso de corriente aplicado.

Tomando de Santhanagopalan *et al.* (2007) $\kappa = 31026$ s como caso de estudio (el mayor tiempo característico de las Tablas 3.1 y 3.2), la Tabla 3.3 ilustra la necesidad de más de cien términos en el desarrollo de fracciones parciales para satisfacer el criterio de truncamiento por ancho de banda. Sin embargo, aunque el balanceo y reducción basado en valores singulares de Hankel (Sección 3.3.2) ayuda a minimizar la dimensión de su sistema asociado, no es recomendable para sistemas de órdenes mayores a 100 debido a ineficiencia numérica (Antoulas y Sorensen, 2001).

Así, para evitar sobredimensionamiento, se abordan en Sección ?? los dos métodos de reducción de orden de sistemas lineales que se utilizan en este capítulo para formular el nuevo esquema de reducción de orden híbrido propuesto: el agrupamiento residual y el balanceo/reducción por valores singulares.

Tabla 3.2: Tiempos característicos de electrodos negativos

Material	Referencia	R_s [m]	D_s [m ² /s]	κ [s]
Li _x C ₆	Kim <i>et al.</i> (2011)	5.08×10^{-7}	9×10^{-14}	2.8
	Santhanagopalan <i>et al.</i> (2007)	12.5×10^{-6}	1×10^{-11}	15
	Santhanagopalan <i>et al.</i> (2006)	2×10^{-6}	3.9×10^{-14}	102
	Forman <i>et al.</i> (2012)	3.6×10^{-6}	8.275×10^{-14}	156
	Safari y Delacourt (2011b)	3.5×10^{-6}	2×10^{-14}	612
	Fuller <i>et al.</i> (1994b)	18×10^{-6}	5×10^{-13}	648
	Doyle y Fuentes (2003)	7.5×10^{-6}	5.5×10^{-14}	1022
	Guo y White (2013)	12.5×10^{-6}	9×10^{-14}	1736
	Luo <i>et al.</i> (2013)	10×10^{-6}	3.9×10^{-14}	2564
	Doyle y Newman (1996)	12.5×10^{-6}	3.9×10^{-14}	4006
	Sikha <i>et al.</i> (2005)	12.5×10^{-6}	3.89×10^{-14}	4016
	Smith y Wang (2006b)	1×10^{-6}	2×10^{-16}	5000
	Gu <i>et al.</i> (2016)	2.3×10^{-5}	1×10^{-13}	5290
	Santhanagopalan y White (2006)	11×10^{-6}	1×10^{-14}	12100

Tabla 3.3: Frecuencias críticas en [rad/s]

κ [s]	$\bar{\omega}_{c(90\%)}$	n	$\bar{\omega}_{c(95\%)}$	n
Hybrid Pulse Power Characterization (HPPC)				
5000	3141.6	19	6283.2	26
31026	1.949×10^4	45	3.898×10^4	64
Cold-Cranking (C-C)				
5000	1.5708×10^4	41	3.1416×10^4	57
31026	9.747×10^4	100	1.9494×10^5	142

3.3. Ingredientes del esquema reductor de orden propuesto

En las subsecciones 3.3.1 y 3.3.2 se explican las principales características de los métodos de reducción de orden de sistemas lineales que se utilizan en este capítulo para formular el esquema de reducción de orden propuesto: el agrupamiento residual y el balanceo/reducción por valores singulares.

La idea de utilizar el balanceo por valores singulares de Hankel es simplemente averiguar cuánto se puede reducir el orden del modelo de modo que se desempeñe aceptablemente bien al describir la concentración superficial de SSLi⁺: si bien el balanceo permite estudiar cuantitativamente las propiedades de controlabilidad y observabilidad de las variables de estado de un modelo, no se pretende en principio analizar cuán observable o controlable es cierta variable de estado del modelo a reducir.

Se espera que mediante una conjunción de estas dos técnicas de reducción de orden expuestas en las subsecciones 3.3.1 y 3.3.2, se logre hallar modelos de orden muy bajo, tal como se había postulado en la hipótesis de esta tesis.

3.3.1. Agrupamiento residual

Como se ha indicado antes, si una TF trascendente como (3.3) posee únicamente valores propios reales únicos, entonces puede expresarse como un desarrollo infinito de fracciones parciales en términos de sus valores propios q_k y sus residuos r_k correspondientes (véase la Ec. (3.5)).

El agrupamiento residual (RG) (Smith *et al.*, 2007, 2008) divide el rango de frecuencias de interés, que puede ser arbitrariamente amplio pero finito, en D bandas equidistantes logarítmicamente llamadas cajones (traducción directa y cruda del término «bins» empleado en el trabajo original de Smith *et al.* (2008)). Luego, aglutina matemáticamente la influencia de todos los valores propios contenidos en cada cajón. Los límites de cada cajón confinan un conjunto de valores propios no nulos q_k que posee cada uno cierto valor de índice k . Particularmente, para la TF (3.5), los residuos ponderados de los cajones $f \in \{1, 2, \dots, D\}$ se calculan como

$$r_f^* = \sum_{k=k_{f-1}+1}^{k_f} r_k, \quad (3.8)$$

y sus valores propios ponderados correspondientes se obtienen mediante

$$q_f^* = \left(\sum_{k=k_{f-1}+1}^{k_f} q_k r_k \right) / r_f^*. \quad (3.9)$$

Para las ecuaciones (3.8)-(3.9), los índices de agrupamiento $k_f \subseteq \{1, 2, \dots, N\}$ son los índices tope k de cada cajón, los cuales satisfacen $0 < k_1 < \dots < k_D = N$. Además, en las ecuaciones (3.8)-(3.9), el primer componente índice k_{f-1} es siempre zero para el primer cajón ($f = 1$); por tanto, el primer índice del primer cajón es $k = 1$. (Véanse las peculiaridades de todas estas formulaciones en (Smith *et al.*, 2008)). El proceso de agrupamiento conduce al desarrollo en fracciones parciales

$$\frac{\zeta_s(\bar{s})}{\delta(\bar{s})} = \frac{-3}{\bar{s}} + \frac{r_1^*}{(\bar{s} - q_1^*)} + \dots + \frac{r_D^*}{(\bar{s} - q_D^*)} \quad (3.10)$$

de orden $d = D + 1$. El RG no puede aplicarse al valor propio cero, ya que su contribución desaparecería en la Ec. (3.8). Consecuentemente, debe subrayarse que el RG se aplica exclusivamente a los valores propios no nulos q_k y a sus residuos r_k .

La idea de utilizar el RG es disminuir drásticamente, en un conjunto de bandas frecuenciales delimitadas por los cajones, el número de fracciones parciales de la expansión que aproxima a la TF trascendente. Así, esta técnica permite obtener una suma de fracciones parciales de la TF aproximada que no requiere demasiados términos; por tanto, el modelo aproximado en forma de Jordan resultante no presenta un número excesivo de variables de estado.

3.3.2. Balanceo por valores singulares

Sea el sistema lineal e invariante en el tiempo (LTI) asintóticamente estable

$$\dot{x} = Ax + Bu, \quad y = Cx + Du \quad (3.11)$$

mínimo (observable y controlable), constituido por $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$, $B \in \mathbb{R}^{n \times m}$, $C \in \mathbb{R}^{r \times n}$, y $D \in \mathbb{R}^{r \times m}$, con $u \equiv u(t) \in \mathbb{R}^{m \times 1}$, $\forall t \geq 0$. Puesto que A es Hurwitz, los gramianos de controlabilidad y

observabilidad

$$W_c = \int_0^\infty e^{At} B B^T e^{A^T t} dt \quad y \quad W_o = \int_0^\infty e^{A^T t} C^T C e^{At} dt \quad (3.12)$$

son ambos no singulares (invertibles). El balanceo consiste en calcular una matriz no singular T tal que la transformación $x = T\tilde{x}$ para la Ec. (3.11) induzca, en las nuevas coordenadas \tilde{x} , que los gramianos W_c y W_o sean ambos diagonales y, de ser posible, idénticos. Por tanto, la matriz T transforma el sistema como

$$\tilde{A} = T^{-1}AT, \quad \tilde{B} = T^{-1}B, \quad \tilde{C} = CT, \quad y \quad \tilde{D} = D; \quad (3.13)$$

y T consigue la diagonalización simultánea de los gramianos simétricos mediante las transformaciones de congruencia (Uhlig, 1973)

$$D_1 = T^{-1}W_c T^{-T} \quad y \quad D_2 = T^T W_o T. \quad (3.14)$$

Si D_1 y D_2 son diagonales, la Ec. (3.11) está *balanceada* por T . Si además $D_1 \equiv D_2$, la Ec. (3.11) está *internamente balanceada* por T . Para asegurar la existencia y unicidad de los gramianos de controlabilidad W_c y observabilidad W_o , definidos también por las soluciones para las ecuaciones algebraicas de Lyapunov

$$AW_c + W_c A^T = -BB^T, \quad (3.15)$$

$$A^T W_o + W_o A = -C^T C, \quad (3.16)$$

una condición necesaria y suficiente es que no existan valores propios comunes entre $\lambda(A)$ y $\lambda(-A)$ (Laub, 2005, p.145). En tales casos, la matriz A puede tener valores propios positivos (inestables). De esta manera, se prescinde de la estabilidad asintótica del sistema (3.11) para la existencia de soluciones únicas para las ecuaciones (3.15) y (3.16) (Fernando y Nicholson, 1982).

Para sistemas asintóticamente estables, los valores singulares de Hankel σ_i se definen como las raíces cuadradas de los valores propios $\lambda_i(W_c W_o)$, es decir $\sigma_i \triangleq \sqrt{\lambda_i(W_c W_o)}$ (Glover, 1984, p.1118); véanse también (Laub *et al.*, 1987) y (Tan y Lei-He, 2007). Así, para obtener la **reducción balanceada truncada (TBR)**, únicamente la parte del vector de estado completo $\tilde{x} = [\tilde{x}_1, \tilde{x}_2]^T$, cuyas variables se relacionan a valores singulares de Hankel arbitrariamente pequeños bajo criterio del diseñador, se fuerzan a equivaler idénticamente a cero, es decir $\tilde{x}_2 = 0$. Por consiguiente, el modelo (3.11) se transforma en

$$\dot{\tilde{x}}_1 = \tilde{A}_{11}\tilde{x}_1 + \tilde{B}_1 u, \quad y = \tilde{C}_1\tilde{x}_1 + D u. \quad (3.17)$$

En el caso de la **reducción balanceada residualizada (RBR)**, el modelo de orden reducido aparece fijando a cero las derivadas de las variables de estado asociadas a los valores singulares de Hankel arbitrariamente pequeños, es decir $\dot{\tilde{x}}_2 = 0$. Con lo cual, la Ec. (3.11) conduce a

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{x}}_1 &= \left(\tilde{A}_{11} - \tilde{A}_{12}\tilde{A}_{22}^{-1}\tilde{A}_{21} \right) \tilde{x}_1 + \left(\tilde{B}_1 - \tilde{A}_{12}\tilde{A}_{22}^{-1}\tilde{B}_2 \right) u, \\ y &= \left(\tilde{C}_1 - \tilde{C}_2\tilde{A}_{22}^{-1}\tilde{A}_{21} \right) \tilde{x}_1 + \left(D - \tilde{C}_2\tilde{A}_{22}^{-1}\tilde{B}_2 \right) u. \end{aligned} \quad (3.18)$$

La función de transferencia de orden reducido $G_{n-r}(s)$, obtenida ya sea por truncamiento o residualización, satisface $\|G_n(s) - G_{n-r}(s)\|_\infty \leq 2(\sigma_{n-r+1} + \sigma_{n-r+2} + \dots + \sigma_n)$ (Glover, 1984, p.1170), donde G_n es la función de transferencia original de orden completo. Así, los valores singulares de

Hankel definen una cota para el error de truncamiento/residualización. Laub *et al.* (1987) pusieron primero el siguiente algoritmo, extraído de (Tan y Lei-He, 2007, p.42), para balancear internamente y reducir (3.11):

1. Resolver $AW_c + W_cA^T + BB^T = 0$ para W_c .
2. Resolver $A^TW_o + W_oA + C^TC = 0$ para W_o .
3. Calcular los factores de Cholesky de los gramianos $W_c = L_cL_c^T$ y $W_o = L_oL_o^T$.
4. Calcular la descomposición en valores singulares para el producto $USV^T = L_o^TL_c$, donde Σ es una matriz diagonal positiva y las matrices U, V son ortonormales por columnas.
5. Calcular las matrices balanceantes $T = L_cV\Sigma^{-1/2}$ y $T^{-1} = \Sigma^{-1/2}U^TL_o^T$.
6. Construir la realización balanceada $\tilde{A} = T^{-1}AT, \tilde{B} = T^{-1}B, \tilde{C} = CT, \tilde{D} = D$.
7. Elegir el orden para el modelo reducido.
8. Truncar o residualizar $\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{C}, \tilde{D}$.

Además de los gramianos de controlabilidad y observabilidad, el gramiano cruz es una herramienta alternativa para construir modelos de orden reducido para sistemas simétricos¹; particularmente, es fácilmente aplicable en sistemas SISO (de una entrada y una salida), ya que éstos son trivialmente simétricos porque sus matrices de transferencia constan de una sola función de transferencia.

Así pues, para sistemas simétricos, el gramiano cruz se define mediante la solución de la ecuación de Sylvester

$$AW_{co} + W_{co}A = -BC, \quad (3.19)$$

donde no existen valores propios comunes entre $\lambda(A)$ y $\lambda(-A)$, lo que garantiza unicidad de soluciones para (3.19) (Fernando y Nicholson, 1982, 1983). La ecuación de Sylvester (3.19) es una igualdad matricial más general que la ecuación algebraica de Lyapunov (Laub, 2005, p.144).

Para la definición estándar del gramiano cruz (3.19), la diagonalización real de W_{co} mediante la transformación de similitud $T^{-1}W_{co}T$ es una condición necesaria y suficiente para la existencia de balanceo interno y, consecuentemente, para la similitud real positiva del producto de gramianos W_cW_o (Kenney y Hower, 1987). Si una realización es controlable y observable, entonces W_{co} es no singular (Kenney y Hower, 1987, p.159). La idea original de verificar la no singularidad de W_{co} era evitar comprobar, por separado, si los gramianos W_c y W_o son no singulares (Fernando y Nicholson, 1982).

Aunque la definición clásica del gramiano cruz W_{co} mediante a la ecuación de Sylvester (3.19) se ha mostrado frágil, ya que hay realizaciones (A,B,C,D) que incumplen con la similitud real del gramiano cruz W_{co} , o incluso con la similitud real del producto de gramianos W_cW_o —ver ejemplos de ellas en (Kenney y Hower, 1987) y (Zhou *et al.*, 1999)—, dicha definición se considera adecuada para para los objetivos de este capítulo y de esta tesis. No obstante, se ofrece en el Apéndice B una propuesta condensada de relación entre balanceo interno y sencillo a través del gramiano cruz y los gramianos clásicos de controlabilidad y observabilidad.

¹Veáse definición de este tipo de sistemas en (Kenney y Hower, 1987, p.158)

3.4. Resultados principales

3.4.1. Agrupamiento residual selectivo (SRG)

La aproximación

$$\frac{\zeta_s(s_n)}{\delta(s_n)} = \frac{-3}{s_n} + \frac{-2}{(s_n - q_1)} + \cdots + \frac{-2}{(s_n - q_K)} + \frac{r_1^*}{(s_n - q_1^*)} + \cdots + \frac{r_D^*}{(s_n - q_D^*)} \quad (3.20)$$

del desarrollo de fracciones parciales (3.5) se propone como una mezcla de valores propios originales y ponderados obtenidos mediante RG, y se denomina agrupamiento residual selectivo (SRG). Este desarrollo de fracciones parciales basado en SRG conduce a un modelo de orden 18 compuesto por: el valor propio nulo con residuo $r_0 = -3$; un conjunto constituido por los $K = 6$ valores propios no nulos más pequeños q_k con sus residuos $r_k = -2$ y, empleando RG, un conjunto de $D = 11$ valores propios ponderados q_f^* con sus residuos ponderados r_f^* , los cuales fueron calculados con las ecuaciones (3.8) y (3.9). Los valores de todos los residuos y valores propios se listan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4: Residuos originales y ponderados con sus valores propios correspondientes

Originales		Ponderados	
r_k	q_k	r_f^*	q_f^*
-2	-20.1907	-10	-908.4706
-2	-59.6795	-18	-2,750.7970
-2	-118.8998	-32	-8,508.0663
-2	-197.8578	-54	-25,766.7146
-2	-296.5544	-94	-77,378.1659
-2	-414.9899	-162	-231,923.0113
-	-	-282	-696,426.0728
-	-	-488	-2,092,218.4259
-	-	-844	-6,274,937.0319
-	-	-1,462	-18,815,315.6016
-	-	-2,532	-56,427,802.2472

Para construir el desarrollo de fracciones parciales basado en SRG (3.20), se calcularon 3000 valores propios normalizados $q_k = -\gamma_k^2$ mediante la resolución de la Ec. (3.4) para γ_k con un algoritmo simple de Newton-Raphson, los cuales son identificados como los *valores propios originales*. El número y el ancho de los cajones fueron ajustados empíricamente hasta que dicha aproximación coincidiese gráficamente de forma arbitraria con el diagrama de Bode de magnitud de la TF trascendente, como se mostrará después. La Figura 3.1 exhibe las magnitudes absolutas de los residuos originales r_k y de los ponderados r_f^* correspondientes con sus valores propios no nulos originales q_k y ponderados q_f^* a lo largo del eje horizontal. Obsérvese que, conforme la frecuencia se incrementa, los residuos de los valores propios ponderados aumentan linealmente en escala logarítmica.

De acuerdo con el procedimiento de RG explicado en la Subsección 3.3.1, la distribución de cajones elegida mostrada en la Fig. 3.1 es la siguiente: límite inicial (primera línea sólida vertical) $\bar{\omega} = 500$ para el primer cajón ($f = 1$), luego el siguiente límite inferior (segunda línea sólida vertical) $\bar{\omega} = 1500$ del segundo cajón ($f = 2$), y así sucesivamente cada 3 veces el límite inferior. Dado que el desarrollo de fracciones parciales basado en SRG mantiene un conjunto de residuos

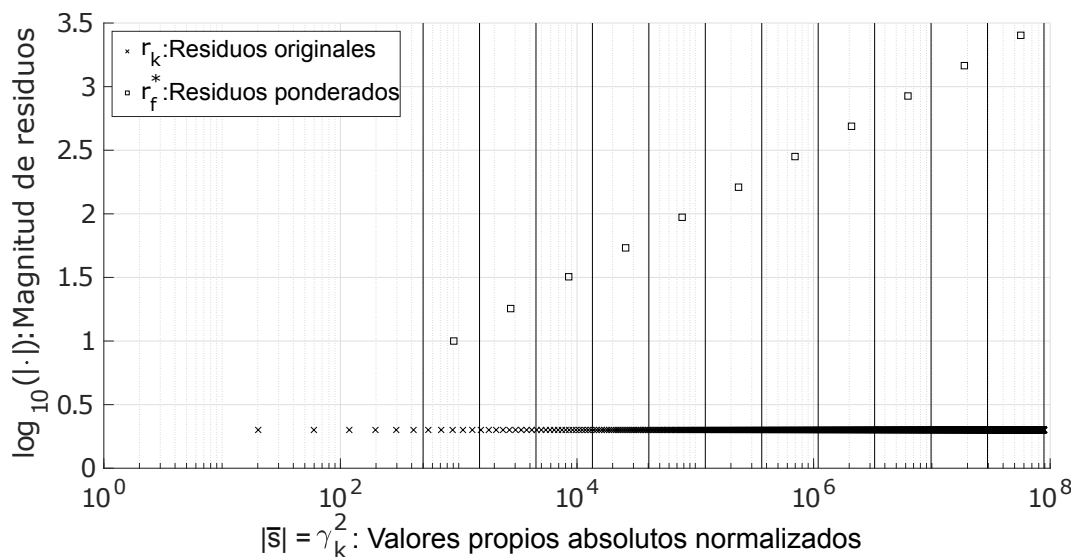


Figura 3.1: Valores propios y residuos absolutos

de baja frecuencia y otro conjunto de residuos ponderados de alta frecuencia, entonces tiene un modelo con rango amplio de frecuencia que también es fiable a bajas frecuencias .

3.4.2. Reducciones balanceadas y truncadas-residualizadas

El balanceo de la porción Hurwitz del desarrollo de fracciones parciales basado en SRG de orden 18 fue realizado usando la matriz de diagonalización T calculada en MATLAB[®] con el comando `eig` en el gramiano cruz W_{co} , que es una solución única obtenida para la ecuación de Sylvester (3.19). Las etapas de reducción dadas por los procedimientos TBR y RBR, prescritos respectivamente por las ecuaciones (3.17)-(3.18), condujeron a dos modelos dinámicos de quinto orden, referidos en conjunto en adelante como modelos basados en SRG. El orden de los modelos (quinto) fue establecido arbitrariamente con el fin de explotar las capacidades de cada esquema TBR y RBR para obtener modelos razonables de orden bajo que concidiesen gráficamente con la TF trascendente. Por sencillez, estos modelos resultantes de quinto orden serán específicamente referidos como modelos TBR-SRG y RBR-SRG.

3.4.3. Otras aproximaciones comparadas

Como objeto de comparación, la porción Hurwitz de un desarrollo de fracciones parciales de orden $n = N + 1 = 101$ (100 valores propios originales no nulos) se balancea usando su gramiano cruz W_{co} , y luego se reduce por truncamiento y por residualización. Como resultado, se obtuvieron dos modelos TBR y RBR de quinto orden (ver método en la Subsección 3.3.2) que pueden compararse con los modelos propuestos TBR-SRG y RBR-SRG. El Apéndice A presenta las matrices resultantes de todos estos modelos anteriormente mencionados, y su propiedad de observabilidad, bajo la consideración de la concentración superficial como salida, se demuestra en el Capítulo 5, Sección (5.1).

Por otra parte, los modelos dinámicos basados en aproximaciones polinómicas (PADMs) se comparan en los diagramas de Bode. Las aproximaciones polinómicas (PAs) del perfil que los originan tienen monomios finitos cada uno con coeficientes variantes en el tiempo $\phi_i(\tau)$ y de grado

par respecto de la coordenada radial ξ , de modo que son de la forma

$$\zeta(\tau, \xi) = \sum_{i=1}^n \phi_i(\tau) \xi^{2(i-1)}, \quad (3.21)$$

las cuales describen la concentración de SSLi⁺ sujeta a las ecuaciones (3.1)-(3.2). Una descripción simple para las concentraciones superficial y volumétrica promedio proviene del PADM de primer orden (Subramanian *et al.*, 2001; Sikha *et al.*, 2005)

$$\dot{\bar{C}}(\tau) = -3\delta(\tau), \quad (3.22a)$$

$$\zeta_s(\tau) = \bar{C}(\tau) - \frac{1}{5}\delta(\tau), \quad (3.22b)$$

con $\dot{\bar{C}}(\tau) = d\bar{C}(\tau)/d\tau$. EL PADM de primer orden (3.22) se utiliza en (Santhanagopalan y White, 2006, 2010) para estimar el estado de carga y en Santhanagopalan *et al.* (2006) para determinar el estado de salud de celdas Li-ion. De forma similar, el PADM de segundo orden, también muy prevalente en la literatura, es

$$\begin{bmatrix} \dot{\bar{C}}(\tau) \\ \dot{\bar{Q}}(\tau) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -30 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{C}(\tau) \\ \bar{Q}(\tau) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -3 \\ -\frac{45}{2} \end{bmatrix} \delta(\tau), \quad (3.23a)$$

$$\zeta_s(\tau) = \begin{bmatrix} 1 & \frac{8}{35} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{C}(\tau) \\ \bar{Q}(\tau) \end{bmatrix} - \frac{1}{35}\delta(\tau), \quad (3.23b)$$

donde \bar{Q} , el flujo de concentración volumétrica promedio, define el cambio de concentración promedio $\zeta(\tau, \xi)$ con respecto a la posición ξ , y la nueva ecuación diferencial es $\dot{\bar{Q}}(\tau) = d\bar{Q}(\tau)/d\tau$; remítase a Subramanian *et al.* (2005) para los detalles de estos dos modelos. Como se había señalado en la introducción, ambos PADMs son ubicuos en la literatura, por lo que son sujetos de comparación valiosos. Los PADMs de alto orden, estudiados en el capítulo 2 de esta tesis, no fueron analizados debido a sus limitaciones estructurales allí explicadas y también publicadas en (Ortiz-Ricardez *et al.*, 2020).

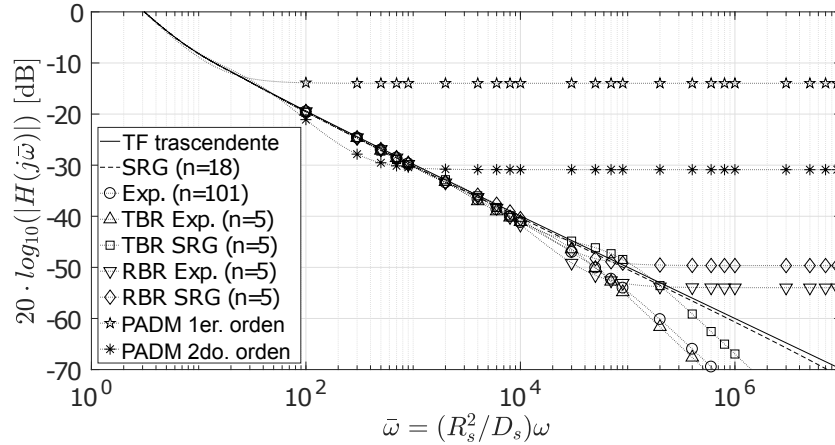
3.4.4. Evaluación cualitativa de modelos

La Figura 3.2 muestra los diagrams de Bode para todas las aproximaciones antes mencionadas contra los diagrams de Bode de la TF trascendente de Jacobsen (3.3) usada como referencia. Los puntos en el dominio frecuencial normalizado $\bar{\omega}$ empleados para construir los diagrams de Bode están espaciados como se indica a continuación: para $1 \leq \bar{\omega} \leq 999$: 1 rad; para $10^3 \leq \bar{\omega} \leq 9.99 \times 10^3$: 10 rad; para $10^4 \leq \bar{\omega} \leq 9.99 \times 10^4$: 100 rad; para $10^5 \leq \bar{\omega} \leq 9.99 \times 10^5$: 10^3 rad; y para $10^6 \leq \bar{\omega} \leq 9.99 \times 10^6$: 10^4 rad. Naturalmente, dichas resoluciones pueden extenderse o enfocarse más detalladamente en bandas específicas, pero se observó que esta resolución de 4599 puntos para este dominio basta para los objetivos de este capítulo.

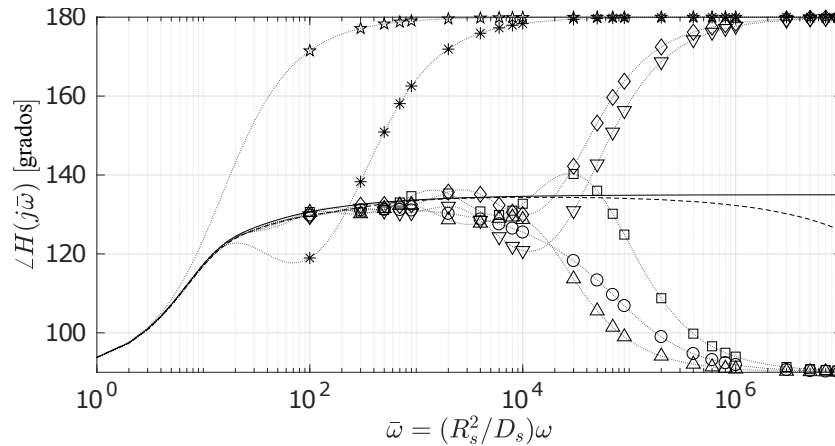
La Figura 3.2a presenta el diagrama de Bode de magnitud de las TFs normalizadas en el dominio frecuencial adimensional $\bar{\omega}$. Las TFs nominales poseen un sesgo aditivo de $20 \log_{10}(R_s/D_s)$. Considerando que $\omega = \bar{\omega}/\kappa$, las relaciones de divergencias de magnitud con respecto de las TFs nominales se conservan en la escala de frecuencia nominal. Como se observa en la Figura 3.2a, el ancho de banda de los PADMs es sobrepasado inmensamente por cualquier modelo aproximado de quinto orden, ya sean los modelos basados en SRG o los modelos TBR-RBR basados en el desarrollo de fracciones parciales 101 términos. Además, los PADMs comienzan a ser imprecisos

desde frecuencias normalizadas tan bajas como de 100 aproximadamente.

La Figura 3.2b ilustra los diagramas de Bode de fase en grados decimales de la TF trascendente normalizada y de las TFs de todos los modelos aproximados. Si se establece un tolerancia de $\pm 10^\circ$ en los diagramas de Bode de fase como límite de error para las fases de los modelos aproximados comparados con la TF de Jacobsen, la Figura 3.2b demuestra el desempeño superior de los modelos basados en SRG en contraste con los esquemas TBR-RBR simples. Nótese que, además, los PADM s presentan la peor descripción de fase.



(a) Respuesta de magnitud



(b) Respuesta de fase

Figura 3.2: Diagramas de Bode de modelos aproximados

3.5. Evaluación cuantitativa de modelos en dominio frecuencial

Con objeto de evaluar precisa y cuantitativamente todas las aproximaciones a lo largo una porción del dominio frecuencial, se utiliza la norma \mathcal{L}_2

$$\mathcal{L}_2\{H(\bar{\omega}_f)\} \triangleq \sqrt{\int_{\bar{\omega}_0}^{\bar{\omega}_f} |H(\bar{\omega})|^2 d\bar{\omega}} \quad (3.24)$$

para obtener una medida del error de aproximación. La frecuencia inicial $\bar{\omega}_0$ se establece arbitrariamente como $\bar{\omega}_0 = 1$ y la frecuencia final $\bar{\omega}_f$ se selecciona de acuerdo con la longitud deseada del

dominio frecuencial a evaluar. Con esto, los errores relativos para cualquier aproximación pueden cuantificarse como

$$R(\bar{\omega}_f) \triangleq 100 \times \left| \frac{\mathcal{L}_2\{H_{app}(\bar{\omega}_f)\} - \mathcal{L}_2\{H_{ref}(\bar{\omega}_f)\}}{\mathcal{L}_2\{H_{ref}(\bar{\omega}_f)\}} \right|. \quad (3.25)$$

Elegir la frecuencia final $\bar{\omega}_f$ no es sencillo, ya que los tiempos característicos κ apuntados en las Tablas 3.1 y 3.2 se encuentran muy dispersos. Debido a esta gran variabilidad, las frecuencias críticas normalizadas

$$\bar{\omega}_{c(95\%)} = \left(\frac{4\pi}{t_p} \right) \kappa \quad (3.26)$$

en el dominio $\bar{\omega}$, las cuales resultan del criterio de truncamiento por ancho de banda (3.7) para mantener el 95 % de la energía de un pulso de corriente de duración t_p , se esparcen ampliamente a lo largo del dominio de frecuencia $\bar{\omega}$. Este problema quizá sea causado por las numerosas técnicas de construcción y caracterización distintas para celdas Li-ion (Park *et al.*, 2010; Prosini *et al.*, 2002a,b). Consecuentemente, las frecuencias críticas no poseen una distribución específica en el dominio frecuencial que esté relacionada a ciertos materiales o compuestos de los electrodos.

Como primer paso, las frecuencias críticas tomadas de la Tabla 3.3 para los tiempos característicos listados en las Tablas 3.1-3.2, se usan para construir modelos en formas canónicas modales. Posteriormente, los errores resultantes (3.25) de dichos modelos se evalúan en sus frecuencias críticas $\bar{\omega}_{c(95\%)} \equiv \bar{\omega}_f$, y en las frecuencias correspondientes a sus valores propios máximos $\bar{\omega}_{\lambda_{max}} \equiv \bar{\omega}_f$. Como resultado, los errores relativos varían dentro del rango $2.7\% \leq R(\bar{\omega}_f) \leq 4.5\%$ para ambas opciones de frecuencias $\bar{\omega}_f$, ya sea con pulsos de corriente de duración de 10 s o de 2 s, como lo requieren las pruebas HPPC o C-C respectivamente.

Para superar el problema de la dispersión de frecuencias críticas, para cada modelo aproximado en la Figura 3.2, se calculó el error (3.25) situando la frecuencia final $\bar{\omega}_f$ en cada décimo dentro de cada década del dominio $\bar{\omega}$, lo cual necesita que la Ec. (3.24) se calcule repetidamente a lo largo del dominio progresivamente más grande $1 \leq \bar{\omega} \leq \bar{\omega}_f$. De esta manera, se obtuvieron tres conjuntos de errores relativos $R(\bar{\omega}_f)$, que fueron graficados en las Figuras 3.3a-3.3c.

Dados los errores relativos presentados en la Figura 3.3, y de acuerdo con los resultados del estudio de desempeño de errores relativos de los modelos en forma canónica modal, se establece un error relativo máximo $R(\bar{\omega}_f) \leq 2\%, \forall \bar{\omega}_f \leq \bar{\omega}_\ell$. Luego, se determina una frecuencia normalizada máxima $\bar{\omega}_\ell \geq \bar{\omega}_c$ como tope, bajo la cual un modelo aproximado es admisible. Las frecuencias límite normalizadas $\bar{\omega}_\ell$ permiten evaluar un tiempo característico máximo κ_{max} dado un tiempo de pulso t_p específico (ver Tabla 3.5) o bien, de manera inversa, determinar un tiempo mínimo t_{min} para un pulso, dado un tiempo característico κ fijo (observar Tabla 3.6), como se describe abajo.

Reemplazando las frecuencias límite $\bar{\omega}_\ell$ de la Tabla 3.5 por $\bar{\omega}_c$ en la Ec. (3.26) y suponiendo tiempos de pulso $t_p = 10$ s y $t_p = 2$, los tiempos característicos máximos κ se exponen en las últimas dos columnas de la Tabla 3.5. Si las frecuencias límite $\bar{\omega}_\ell$ de la Tabla 3.5 se comparan con las frecuencias críticas de la Tabla 3.3 concernientes a las pruebas HPPC y C-C, se concluye que solamente el modelo TBR-SRG garantiza el cumplimiento de los criterios combinados: el de truncamiento por ancho de banda para conservar el 95 % de la energía de un pulso cuadrado de corriente, y el del error relativo de la norma \mathcal{L}_2 de dicha aproximación. Además, el modelo TBR-SRG es el único que admite el rango completo de tiempos característicos κ encontrados en la literatura, como lo muestra la última fila de la Tabla 3.5.

Tabla 3.5: Tiempos característicos máximos κ_{max} [s]

Modelo	$\bar{\omega}_\ell(R \leq 2\%)$	$\kappa_{max}(t_p=10s)$	$\kappa_{max}(t_p=2s)$
PADM 1 ^{er} orden	70	55.7	11.1
PADM 2 ^{do} orden	200	159.1	31.8
RBR	1×10^4	7.957×10^3	1.591×10^3
TBR	2×10^4	1.591×10^4	3.183×10^3
RBR-SRG	3×10^4	2.387×10^4	4.774×10^3
TBR-SRG	6×10^5	4.774×10^5	9.549×10^4

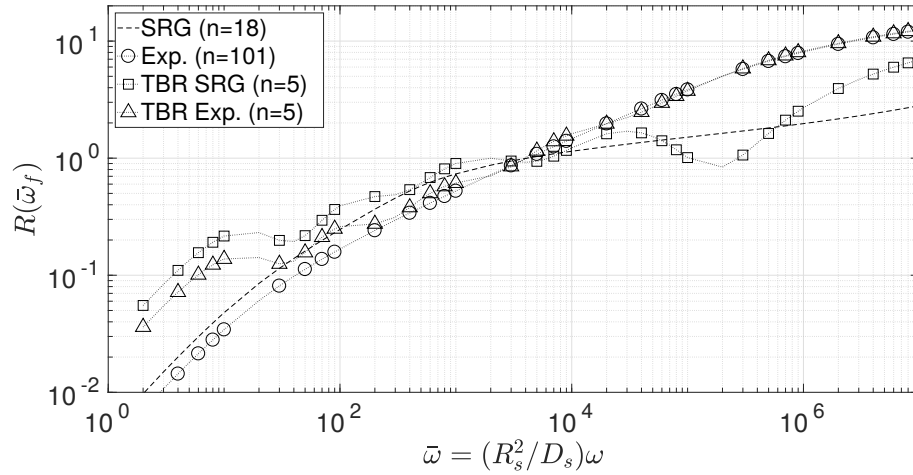
Tabla 3.6: Tiempos característicos mínimos t_{min} [s]

Modelo	$\bar{\omega}_\ell(R \leq 2\%)$	$t_{min}(\kappa=5000s)$	$t_{min}(\kappa=31026s)$
PADM 1 ^{er} orden	70	897.6	5569.7
PADM 2 ^{do} orden	200	314.1	1949.4
RBR	1×10^4	6.2831	38.98
TBR	2×10^4	3.1416	19.5
RBR-SRG	3×10^4	2.094	12.996
TBR-SRG	6×10^5	0.105	0.650

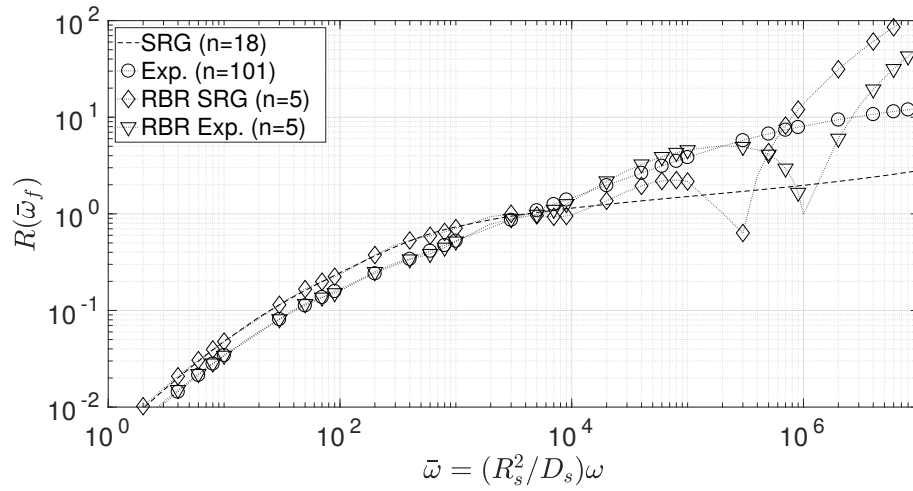
El precario desempeño del PADM de primer orden ya se había reportado con base en simulaciones o experimentos en tiempo normalizado (Sikha *et al.*, 2005), o en analizar gráficamente su diagrama de Bode de magnitud (Smith y Wang, 2006b). No obstante, ninguno de estos trabajos había propuesto una evaluación frecuencial que pudiese comparar los errores relativos aceptables $R(\bar{\omega}_f)$ con las frecuencias críticas normalizadas $\bar{\omega}_c$ derivadas del criterio de truncamiento por ancho de banda (3.7). Los PADMs ostentan gran fiabilidad sólo para tiempos característicos κ ubicados bajo los valores límite κ_{max} . Desafortunadamente, la mayor parte de los valores de κ reportados en la literatura son mayores que dichos límites, lo que origina los pobres desempeños de los PADMs comparados con el desempeño de varios modelos discretizados espacialmente suponiendo $\kappa = 5000$ s (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2011).

En la Tabla 3.6, si el tiempo característico mayor (el caso menos favorable) $\kappa = 31026$ s (Santhanagopalan *et al.*, 2007) se calcula a lo largo de las frecuencias usando la más exigente de las ecuaciones (3.7), los tiempos mínimos respectivos t_{min} para el pulso de corriente que puede aplicarse a los PADM resultan ser de ≈ 93 min para el PADM de primer orden y de ≈ 32 min para el PADM de segundo orden, cumpliendo ambos, hasta cierto punto, con la restricción de que el pulso de tiempo sea mayor a 3000 s (≈ 50 min) tal como prescriben Smith y Wang (2006b). Consecuentemente, con fundamento en los errores relativos de las normas \mathcal{L}_2 , se justifica numéricamente el uso restringido que poseen los modelos dinámicos basados en aproximación polinómica (PA) a corrientes constantes o de variación lenta en regímenes de carga/descarga, para tiempos característicos máximos y usuales recuperados de la literatura.

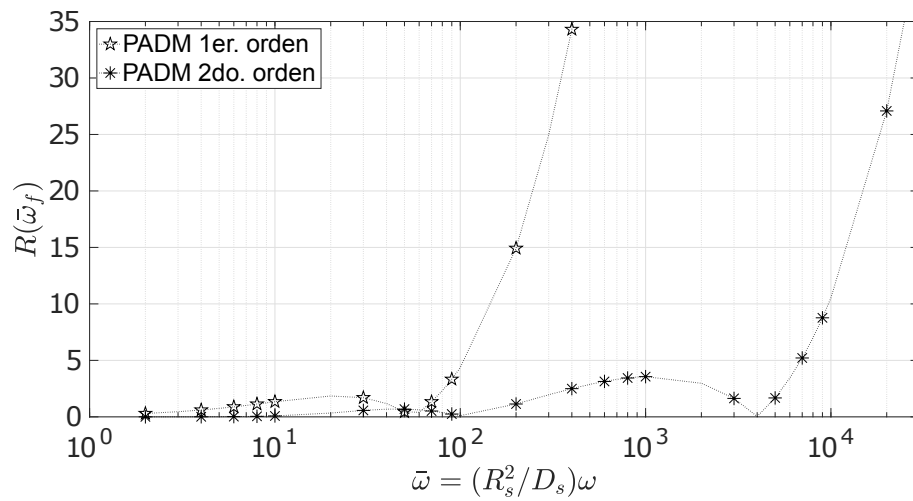
Para un tiempo característico típico $\kappa = 5000$ s, el único modelo aproximado adecuado es el modelo TBR-SRG, ya que el tiempo mínimo de pulso t_{min} permanece bajo los tiempos de pulso de 10 s y 2 s empleados en las pruebas HPPC y C-C respectivamente. El modelo RBR-SRG, empero, puede lucir como opción apropiada si los tiempos característicos se limitan a $\kappa < 5000$ s. Si se toma el tiempo característico más grande $\kappa = 31026$ s listado en la Tabla 3.1, la única aproximación recomendable es, no obstante, el modelo TBR-SRG.



(a) Modelos basados en TBR



(b) Modelos basados en RBR



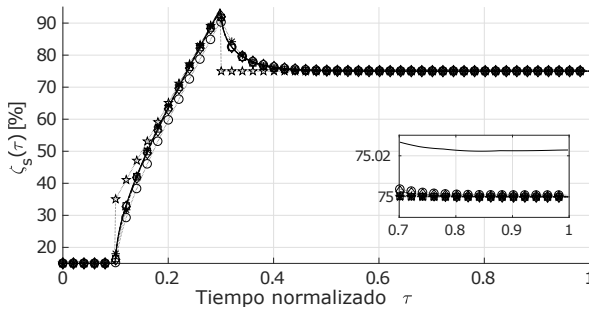
(c) Modelos dinámicos basados en aproximación polinómica (PADMs)

Figura 3.3: Cuantificaciones de error relativo $R(\bar{\omega}_f)$ [%]

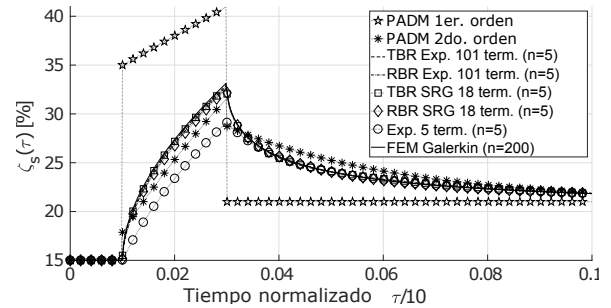
3.6. Simulaciones en dominio temporal

La Figura 3.4 presenta las concentraciones superficiales provistas por los distintos modelos aproximados. Como referencia, una solución base calculada por elemento finito (FE) para la ecuación de difusión radial se obtuvo en MATLAB[®] mediante la función `pdepe`, que es un resolvidor para ecuaciones diferenciales parciales unidimensionales parabólicas y elípticas. El resolvidor se basa en el algoritmo propuesto en (Skeel y Berzins, 1990), el cual ejecuta una semidiscretización espacial por el método no lineal a tramos de Galerkin/Petrov-Galerkin, cuyo error de truncamiento es de segundo orden². La solución se calcula sobre una malla uniforme de un espacio de dimensión radial de 200 puntos. La condición inicial $\zeta(0, \xi)$, distribuida a lo largo de los 200 puntos de la coordenada radial $0 \leq \xi \leq 1$, se establece como $\zeta(0, \xi) \triangleq \zeta_0 = 0.15$ sin pérdida de generalidad. En la condición de frontera no nula de la Ec. (3.2), la señal $\delta(\tau)$ con tiempo de simulación normalizado $0 \leq \tau < 1$ se usa como entrada, con valores

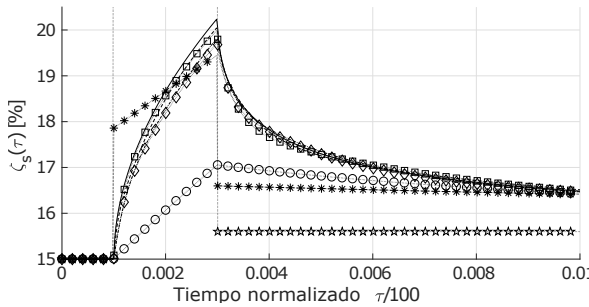
$$\delta(\tau) = \begin{cases} 0 & \text{para } 0 \leq \tau < 0.1, \\ 1 & \text{para } 0.1 \leq \tau < 0.3, \\ 0 & \text{para } 0.3 \leq \tau < 1. \end{cases} \quad (3.27)$$



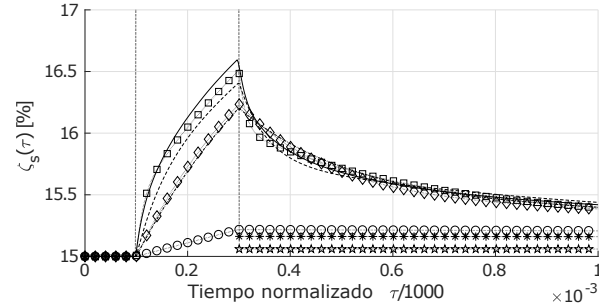
(a) Tiempo real total: $\kappa \times (\tau) = 5000s$



(b) Tiempo real total: $\kappa \times (\tau/10) = 500s$



(c) Tiempo real total: $\kappa \times (\tau/100) = 50s$



(d) Tiempo real total: $\kappa \times (\tau/1000) = 5s$

Figura 3.4: Concentración superficial de $SSLi^+$ $\zeta_s(\tau)$ [%]

Los gráficos de la Figura 3.4 ilustran la precisión de los PADMs, los modelos basados en SRG y los modelos TBR-RBR simples contra la solución de referencia calculada por FE, mientras los pulsos de carga/descarga se contraen gradualmente en el tiempo normalizado (adimensional) τ por un factor de 0.1 en cada simulación. Dicha contracción ayuda a mostrar el desempeño de los modelos bajo pulsos de corriente progresivamente más cortos. Las magnitudes de los pulsos

²Aquí orden se refiere al error de truncamiento del método numérico.

fueron establecidas arbitrariamente con objeto de evitar sobrepasar la concentración superficial normalizada máxima $\zeta_s(\tau) = 1$. Justo como para la solución de referencia, la condición inicial para todos los modelos aproximados también se estableció fijó en $\zeta_0 = 0.15$. Las soluciones numéricas de las ODEs involucradas en el perfil de referencia y en todos los modelos aproximados fueron obtenidas con la función `ode15s` de `MATLAB`®.

Asumiendo el tiempo característico típico $\kappa = 5000$ s, las Figuras 3.4a–3.4d muestran simulaciones de las concentraciones superficiales para todos los modelos aproximados y la referencia, todos a lo largo de los tiempos de simulación equivalentes totales respectivos 5000 s (≈ 83 min), 500 s (≈ 8.3 min), 50 s y 5 s. Estos tiempos de simulación equivalentes resultan de $t = \kappa\tau$, lo cual relaciona el tiempo normalizado (adimensional) τ y el tiempo nominal t . Cada simulación comprende un pulso de corriente cuyas duraciones son las que siguen: Figura 3.4a, 1000 s; Figura 3.4b, 100 s; Figura 3.4c, 10 s, y Figura 3.4d, 1 s.

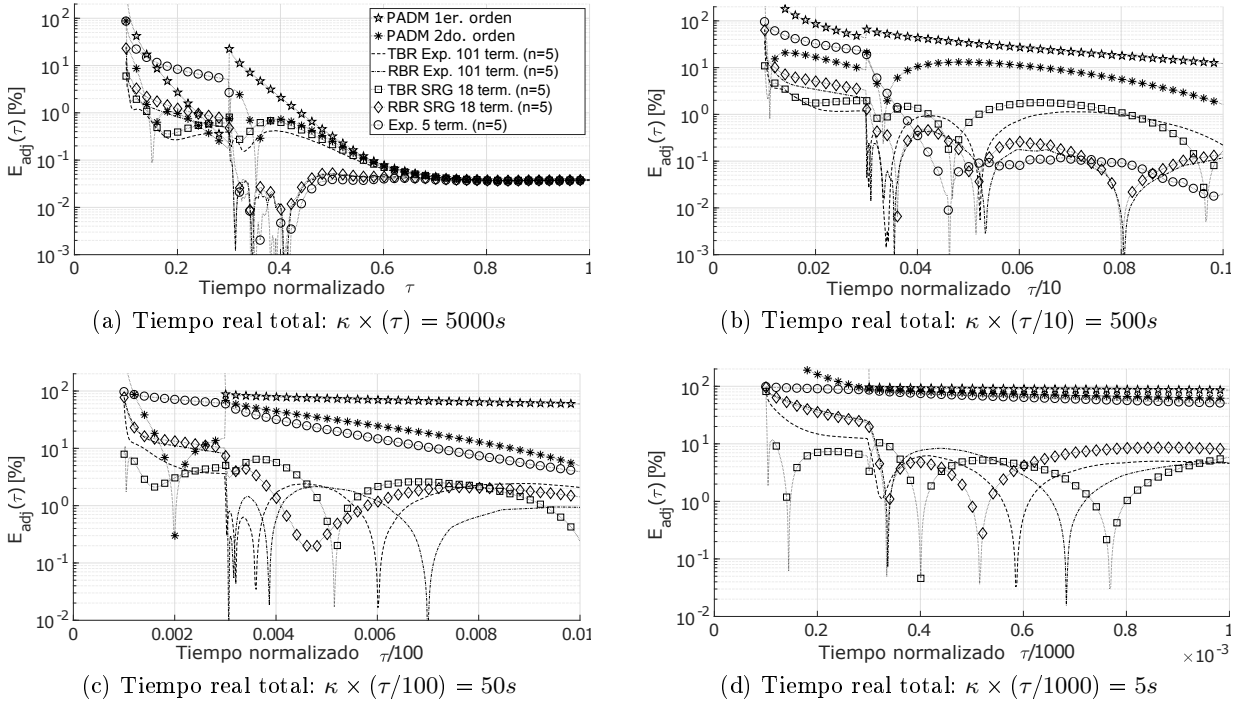


Figura 3.5: Errores relativos ajustados $E_{adj}(\tau)$ [%] dados por la Ec. (3.28)

Los pulsos de corriente de 10 s usados en las pruebas HPPC (U.S. Advanced Battery Consortium (UASBC), 2015, pp.6-7) fueron simulados en la Figura 3.4c. Los perfiles más exigentes de carga/descarga, las pruebas C-C y las pruebas de ciclo de vida de sostenimiento de carga (U.S. Vehicle Technologies Program, 2010, pp.9-14), emplean pulsos tan cortos como de 2 s para cualquier régimen de carga o descarga. La prueba, cuyos resultados se muestran en la Figura 3.4d, sobrepasa esta exigencia de tiempo usando un pulso de 1 s, la mitad de la duración indicada para las pruebas C-C. Si se logra un desempeño aceptable ante este pulso tan corto, el modelo se comportará mejor bajo pulsos de duración más larga, como se exhibe en las Figuras 3.4a–3.4c.

Pese al desempeño superior de los modelos basados en SRG y los modelos TBR-RBR simples, los cuales en el peor caso exhiben un error de 0.6%; para efectuar un análisis más preciso, los errores relativos de la concentración superficial de todos los modelos con respecto a la referencia

se calculan como

$$E_{adj}(\tau) = 100 \times \left| \frac{\zeta_{s(app)}(\tau) - \zeta_{s(ref)}(\tau)}{\zeta_{s(ref)}(\tau) - \zeta_0} \right| \quad (3.28)$$

y se ilustran en la Figura 3.5. El error relativo (3.28) permite apreciar la precisión del modelo independientemente de la concentración superficial inicial $\zeta_s(0)$. El error relativo (3.28) podría parecer excesivamente grande en los primeros puntos de los pulsos en la Figura 3.5, pero deben ser considerados en el marco de los errores absolutos implicados en la Figura 3.4. Por lo tanto, el error relativo (3.28) es esclarecedor después de que ha pasado una pequeña fracción (un décimo) del tiempo de pulso. Los errores relativos antes de los pulsos no se muestran debido a la indeterminación numérica causada por la división entre cero en la ecuación (3.28).

Con objeto de enfatizar la mejoría obtenida con la combinación del esquema de agrupamiento residual (RG) junto con el balanceo-reducción utilizando el gramaino cruz que resulta en modelos de orden 5, el desarrollo de fracciones parciales simple

$$\frac{\zeta_s(s_n)}{\delta(s_n)} = \frac{-3}{s_n} + \frac{-2}{(s_n - q_1)} + \dots + \frac{-2}{(s_n - q_K)}, \quad (3.29)$$

con $K = 4$ y con ello compuesto de 5 términos originales, es comparado en simulaciones contra todos los modelos basados en SRG y los modelos simples RBR-TBR previamente explicados y mostrados en el Apéndice A. De los resultados de simulación presentados en la Figura 3.5a, el PADM de primer orden no se comporta muy bien, puesto que muestra errores mayores a 10 % durante la mayor parte del pulso y al comienzo del régimen de relajación. Entonces, no satisface el tiempo de pulso mínimo de $t_{min} = 897.6$ s indicado en la Tabla 3.6. Por otra parte, el PADM de segundo orden empieza a presentar errores relativos inaceptables de más del 20 % en régimen de carga/descarga como se muestra desde el tiempo de simulación $\tau/5$ en la Figura 3.5b, y alcanza más del 10 % en relajación. Además, el PADM de segundo orden no cumple con el tiempo de pulso mínimo $t_{min} = 314.1$ s recomendado en la Tabla 3.6. En consecuencia, para tiempos de simulación más rápidos, los PADM y el desarrollo simple de 5 términos originales (3.29) no son analizados.

Durante el pulso de 10 s que representa una prueba HPPC, la Figura 3.5c exhibe que los modelos RBR-SRG y RBR presentan errores relativos mayores a 10 % y 8 % correspondientemente. En comparación, sus contrapartes TBR-SRG y TBR muestran errores de 5 % y 4 % respectivamente al final del pulso. Además, el modelo TBR-SRG ostenta un error máximo relativo de 10 % al comienzo del pulso. A lo largo del pulso de 1 s, los modelos TBR-RBR y el modelo RBR-SRG presentan errores relativos mayores al 10 % en la Figura 3.5d. Por lo tanto, la única aproximación adecuada es el modelo TBR-SRG, el cual exhibe errores relativos máximos de 10 % al inicio del pulso y del régimen de relajación. En todas las simulaciones durante el pulso de corriente, los modelos basados en SRG y los modelos RBR-TBR simples se desempeñan ostensiblemente mejor que el desarrollo simple de 5 términos originales (3.29).

3.7. Conclusiones de capítulo

Un desarrollo de fracciones parciales derivado de la función de transferencia (TF) trascendente de Jacobsen, la cual representa el problema de difusión radial unidimensional para la intercalación de iones de litio en estado sólido en baterías, fue sometido a una primera reducción denominada agrupamiento residual (RG) sólo para sus modos de alta frecuencia, resultando en un desarrollo de fracciones parciales reducido de modos ponderados. Dicho procedimiento para

obtener el nuevo desarrollo fue nombrado agrupamiento residual selectivo (SRG) por el autor. Posteriormente, el desarrollo resultante basado en SRG se reescribió como ecuación de espacio de estado en forma canónica modal, la cual fue balanceada utilizando su gramiano cruz y después reducida por ambos esquemas de residualización y truncamiento basados en valores singulares de Hankel. El resultado fue una reducción balanceada truncada (TBR) y una reducción balanceada residualizada (RBR), ambas denominadas modelos TBR-SRG y RBR-SRG.

El balanceo por valores singulares de Hankel se realizó con el fin de averiguar cuánto era posible reducir el orden del modelo de modo que se desempeñase aceptablemente bien al describir la concentración superficial de SSLi^+ : no era la idea estudiar cuán observable o controlable era cierta variable de estado del modelo, aunque es verdad es posible hacer un estudio de tales propiedades de controlabilidad y observabilidad de los modelos propuestos.

Los errores relativos de los diagramas de Bode de magnitud de las TFs de los modelos aproximados fueron calculados a lo largo del dominio frecuencial mediante normas \mathcal{L}_2 . Así, se determinaron frecuencias límite para los modelos aproximados con objeto de evaluar tiempos característicos máximos κ_{max} permitidos dado un tiempo específico t_p para un pulso de corriente o, por otro lado, determinar los tiempos mínimos t_{min} para un pulso de corriente provisto un tiempo característico κ particular. Los tiempos característicos κ dependen de los coeficientes de difusión D_s y de los radios de partícula R_s , que pueden tomar muchos de los valores existentes en la literatura para distintas composiciones de electrodo. Esto conlleva una gran dispersión de las frecuencias críticas originadas del criterio de truncamiento por ancho de banda: se superponen para las distintas composiciones existentes. En consecuencia, no es concluyente afirmar que existen bandas específicas para ciertos compuestos de electrodo en particular.

Para el tiempo característico típico $\kappa = 5000$ s, el modelo TBR-SRG se desempeñó muy bien en simulaciones normalizadas ante tiempos de pulso de 1 s en régimen de carga/descarga. Dicha aproximación presentó un error absoluto máximo de 0.5 % del total de la concentración de iones de litio en fase sólida al describir la concentración superficial en regímenes de carga/descarga. En este caso, se obtuvo un error relativo máximo de alrededor del 10 % para la concentración superficial ζ_s , independientemente de su valor inicial $\zeta_s(0)$ entre 0 % y 100 %. El modelo TBR-SRG fue la mejor opción debido a su buen compromiso entre bajo orden y amplio ancho de banda; representa un equilibrio conveniente entre tamaño de modelo y precisión sujeta a las restricciones de tiempos de pulso dictadas por las pruebas de caracterización de baterías Li-ion empleadas en HEVs y EVs.

Es evidente que el número de valores propios usados en la solución de la ecuación (3.4), el número y ancho de los cajones en SRG y, finalmente, el orden de las TBR y RBR son grados de libertad de diseño. Los valores utilizados en este capítulo fueron encontrados (propuestos) empíricamente. Su optimización puede dejarse como trabajo futuro. Además, los modelos finales obtenidos después de la reducción, principalmente los modelos TBR-SRG y RBR-SRG se comparan en cuanto a número de parámetros independientes con otras técnicas de obtención de modelos de orden reducido de baterías Li-ion, tales como circuitos equivalentes; no obstante, son válidos para un rango más amplio de composiciones químicas de electrodo.

Las funciones de error relativo denominadas R que cuantifican la precisión de algún modelo a lo largo del dominio frecuencial mediante normas \mathcal{L}_2 , utilizan un margen de error relativo aceptable establecido tras haber realizado un estudio estadístico del comportamiento del error relativo de la magnitud de TFs de formas modales que aproximan la TF de Jacobsen, cuyos órdenes se determinaron al aplicar el criterio de truncamiento por ancho de banda considerando distintos tiempos característicos κ hallados en la literatura. Por tanto, como conclusión final y general de capítulo, se ha formulado, para el problema de difusión radial de dimensión infinita, un esquema de construcción y evaluación de modelos aproximados de orden finito muy reducido, de ancho de

banda amplio, que no depende de la información que se tenga a priori de la dinámica sujeta a algún tiempo característico o de la composición particular de los electrodos.

Capítulo 4

Modelos de partícula única reducidos (SPMRs)

Las técnicas de reducción de orden para el problema de difusión radial que rige la dinámica de la concentración de SSLi^+ en la superficie de la esfera y la concentración promedio de SSLi^+ presentadas en los Capítulos 2 y 3, fueron determinadas eligiendo la variable de concentración superficial como salida del modelo. En este capítulo, se elige ahora como salida la tensión de la celda, y se toma como punto de partida un modelo de partícula única (SPM), descrito por la ecuación parcial de difusión radial de SSLi^+ , pero altamente simplificado sobre todo en cuanto a la descripción de la tensión de la celda se refiere.

Naturalmente, el SPM simplificado mostrado en este capítulo, que es de orden infinito por basarse en el problema de difusión radial, puede reducirse de orden mediante cualquiera de las técnicas revisadas en los Capítulos 2 y 3. Evidentemente, se elige la técnica fundamentada en agrupamiento residual por ser la que mejores resultados ha dado de las dos. Tras la reducción de orden del problema de difusión por cada electrodo, se presentan en este capítulo modelos de partícula única reducidos (SPMRs) que se evalúan en el dominio temporal y se diseña un observador de Luenberger que estima las variables de estado de interés del mejor de ellos.

4.1. Modelo de partícula única (SPM) simplificado

En este trabajo de tesis, basta con utilizar una versión altamente simplificada del modelo electroquímico de partícula única. Sin el afán de repetir toda la exposición hecha por Romero (2015) sobre cómo formular el modelo electroquímico simplificado de partícula única, se sugiere al lector interesado en los detalles consultar en (Romero, 2015, Cap. 2) las suposiciones empleadas y desarrollos realizados para derivar el modelo de partícula única (SPMs) simplificado que se presenta a continuación:

Difusión de iones de litio en la partícula representativa del electrodo negativo:

$$\frac{\partial \zeta^-}{\partial t} = \frac{D_s^-}{(R_s^-)^2} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \zeta^-}{\partial \xi} \right) \quad \text{con} \quad \zeta^-(0, \xi) = \zeta_0^-(\xi) \quad (4.1a)$$

$$\frac{\partial \zeta^-}{\partial \xi} = 0 \quad \text{en} \quad \xi = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \zeta^-}{\partial \xi} = \frac{-R_s^-}{FSD_s^- a^- c_{sm}^- \ell^-} i_d \quad \text{en} \quad \xi = 1 \quad (4.1b)$$

Difusión de iones de litio en la partícula representativa del electrodo positivo:

$$\frac{\partial \zeta^+}{\partial t} = \frac{D_s^+}{(R_s^+)^2} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \zeta^+}{\partial \xi} \right) \quad \text{con} \quad \zeta^+(0, \xi) = \zeta_0^+(\xi) \quad (4.2a)$$

$$\frac{\partial \zeta^+}{\partial \xi} = 0 \quad \text{en} \quad \xi = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \zeta^+}{\partial \xi} = \frac{R_s^+}{FSD_s^+ a^+ c_{sm}^+ \ell^+} i_d \quad \text{en} \quad \xi = 1 \quad (4.2b)$$

donde se normalizan, correspondientemente en cada electrodo, la concentración de iones de litio en estado sólido c_s con respecto a su valor máximo c_{sm} y la coordenada radial r con respecto al radio R_s de la partícula representativa.

Las funciones que representan las impedancias debidas a la cinética de las reacciones son

$$\varrho^-(\zeta_s^-) = \frac{RT}{F^2 S \sqrt{c_e^0} a^- c_{sm}^- k_r^- \ell^-} [(1 - \zeta_s^-) \zeta_s^-]^{-\frac{1}{2}}, \quad (4.3a)$$

$$\varrho^+(\zeta_s^+) = \frac{RT}{F^2 S \sqrt{c_e^0} a^+ c_{sm}^+ k_r^+ \ell^+} [(1 - \zeta_s^+) \zeta_s^+]^{-\frac{1}{2}}, \quad (4.3b)$$

y la función de tensión de celda, que es la salida, es

$$v_d = -U^-(\zeta_s^-) + U^+(\zeta_s^+) - (\varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + R_{cel}) i_d, \quad (4.4)$$

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

Para cada electrodo, k_r^\pm es una constante de tasa cinética de la reacción (Smith *et al.*, 2007). La concentración de Li^+ en la solución electrolítica c_e^0 se asume homogénea y constante a lo largo de toda la celda (Romero, 2015)[p.21]. Esta suposición es válida si la celda opera bajo regímenes que permitan la relajación del electrolito (Fuller *et al.*, 1994a), o bien, bajo corrientes pulsantes no prolongadas en el tiempo (ver detalles de esta suposición y del desarrollo de este modelo de partícula única simplificado en Romero (2015), Capítulo 2).

Del resto de constantes que aparecen en las ecuaciones (4.3a) y (4.3b), se ofrece en la Tabla (C.1) del Apéndice C una breve descripción de cada una de ellas, ya que no es necesario profundizar en ellas para seguir el hilo conductor del trabajo de investigación. Asimismo, la resistencia total de la celda R_{cel} se define posteriormente de modo detallado en la sección de simulaciones 4.6, ya que su desglose es prescindible de momento.

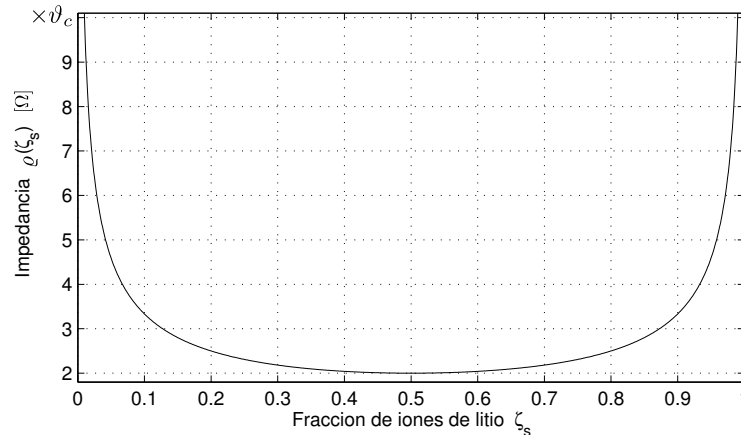


Figura 4.1: Perfil normalizado de las funciones $\varrho^-(\zeta_s^-)$ y $\varrho^+(\zeta_s^+)$

En la Figura 4.1 se muestra el perfil de las funciones $\varrho^-(\zeta_s^-)$ y $\varrho^+(\zeta_s^+)$ normalizado contra los parámetros ϑ_c^- y ϑ_c^+ , respectivamente. Estos parámetros se definen más adelante en (4.10), ya que, para la exposición de ideas de este capítulo, no es conveniente explicarlos de momento.

Cabe señalar que, por la platitude exhibida en medio de las funciones $\varrho^-(\zeta_s^-)$ y $\varrho^+(\zeta_s^+)$, ilustradas en la Figura 4.1; y por los intervalos que las concentraciones superficiales toman sujetas a las limitaciones estequiométricas que suele presentar cada electrodo, es recurrente aproximar las funciones $\varrho^-(\zeta_s^-)$ y $\varrho^+(\zeta_s^+)$, como en (Smith y Wang, 2006b), por valores constantes ϱ_0^- y ϱ_0^+ .

4.1.1. Condiciones de frontera

Aunque el discurso de todo el trabajo de investigación había considerado como entrada el flujo iónico poroso j_n , las condiciones de frontera (4.1b) y (4.2b) están ahora expresadas en función de la corriente eléctrica i_d . Se decide modificar las condiciones de frontera porque es más comprensible simular o experimentar con modelos cuya entrada sea la corriente eléctrica, que es fácilmente medible.

Las relaciones entre la corriente eléctrica y el flujo iónico poroso son, para cada electrodo:

$$j_n^- = \frac{i_d}{FSa^-l^-}, \quad y \quad j_n^+ = \frac{-i_d}{FSa^+l^+}, \quad (4.5)$$

las cuales surgen de la simplificación del SPM explicada en (Romero, 2015, p.23).

Es importante tomar en cuenta las relaciones (4.5), ya que todo el análisis llevado a cabo en los dominios frecuencial y temporal en los Capítulos 2 y 3, así como el cómputo de las matrices de las realizaciones (A, B, C, D) ofrecidas en el Apéndice A; fueron efectuados asumiendo como entrada el flujo iónico poroso, y no la corriente de entrada. Por tanto, si se usan dichas realizaciones, debe tenerse cuidado de multiplicar por -1 las matrices B y D del electrodo positivo para realizar simulaciones o experimentos, los cuales consideran nominalmente la corriente eléctrica como la entrada de los modelos.

4.2. SPMR de electrodo doble (SPMR-2e)

El modelo de partícula única simplificado de la Sección 4.1 es de orden infinito, ya que la dinámica de las concentraciones de $SSLi^+$ en los electrodos están descritas por el problema de difusión a lo largo de toda la coordenada radial ξ .

Si mediante cualquier técnica de reducción de orden, como las vistas en los Capítulos 2 y 3, se disminuye el orden del problema de difusión radial por cada electrodo, se consigue un modelo de partícula única simplificado y reducido de orden, referido en adelante como *modelo de partícula única reducido de electrodo doble (SPMR-2e)*, cuya ecuación de estado del contiene dos submodelos desacoplados, uno por cada electrodo (negativo «-», positivo «+»), de modo que

$$\begin{bmatrix} \dot{\zeta}^- \\ \dot{\zeta}^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vartheta_a^- A^- & 0 \\ 0 & \vartheta_a^+ A^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \zeta^+ \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -\vartheta_b^- B^- \\ \vartheta_b^+ B^+ \end{bmatrix} i_d \quad \text{con} \quad \begin{bmatrix} \zeta^-(0) \\ \zeta^+(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \zeta_0^- \\ \zeta_0^+ \end{bmatrix}, \quad (4.6)$$

donde todas las matrices son de dimensiones adecuadas. La señal de entrada es la corriente $i_d(t)$.

Por otro lado, la tensión de celda (función de salida) es

$$v_d = \underbrace{-U^-(\zeta_s^-) + U^+(\zeta_s^+)}_{\triangleq \phi = -\phi^- + \phi^+} - (\varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + \vartheta_d) i_d, \quad (4.7)$$

en la que la diferencia de potenciales de equilibrio $\phi \triangleq -U^-(\zeta_s^-) + U^+(\zeta_s^+)$ representa la contribución más significativa en sentido cuantitativo para el voltaje de celda. Para analizar posteriormente a detalle el SPMR-2e, es conveniente reexpresar la diferencia de potenciales de equilibrio como $\phi = -\phi^- + \phi^+$, donde ϕ^\mp son los potenciales de equilibrio en los electrodos negativo y positivo respectivamente. Por otro lado, las impedancias

$$\varrho^-(\zeta_s^-) = \vartheta_c^- [(1 - \zeta_s^-)\zeta_s^-]^{-\frac{1}{2}} \quad \text{y} \quad \varrho^+(\zeta_s^+) = \vartheta_c^+ [(1 - \zeta_s^+)\zeta_s^+]^{-\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

debidas a la cinética de las reacciones en los electrodos son considerablemente menores en proporción.

Las fracciones molares de iones de litio en la superficie ($\xi = 1$) de las partículas representativas, necesarias para evaluar la función de salida, se calculan con las funciones

$$\zeta_s^- = C^- \zeta^- - \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} D^- i_d \quad \text{y} \quad \zeta_s^+ = C^+ \zeta^+ + \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} D^+ i_d. \quad (4.9)$$

Los parámetros $\vartheta > 0$ del modelo son

$$\begin{aligned} \vartheta_a^- &= \frac{D_s^-}{(R_s^-)^2}, & \vartheta_b^- &= \frac{1}{FSR_s^- a^- c_{sm}^- \ell^-}, & \vartheta_c^- &= \frac{RT}{F^2 S \sqrt{c_e^0} a^- c_{sm}^- k_r^- \ell^-}, \\ \vartheta_a^+ &= \frac{D_s^+}{(R_s^+)^2}, & \vartheta_b^+ &= \frac{1}{FSR_s^+ a^+ c_{sm}^+ \ell^+}, & \vartheta_c^+ &= \frac{RT}{F^2 S \sqrt{c_e^0} a^+ c_{sm}^+ k_r^+ \ell^+}, & \vartheta_d &= R_{cel}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

4.3. SPMR de electrodo único (SPMR-1e)

Por inspección de la función de salida (4.7) y bajo el argumento de que hay más de un par de valores (ζ_s^-, ζ_s^+) para los cuales la diferencia $-U^-(\zeta_s^-) + U^+(\zeta_s^+)$ da el mismo resultado, Di Domenico *et al.* (2008) y Moura *et al.* (2012a,b,c) concluyen que el estado del SPMR de celdas Li-ion no es observable desde la tensión $v_d(t)$ (aunque en el siguiente capítulo se muestra que tal conclusión es incompleta y falsa).

La solución típica para superar la carencia de observabilidad es descartar la dinámica de uno de los electrodos del SPMR-2e y aproximar su fracción superficial de iones de litio, necesaria para evaluar la función de salida, a partir de la composición del electrodo conservado. La selección del electrodo a eliminar no es sencilla porque depende de la información disponible (en general escasa) sobre los materiales de fabricación de cada celda en particular: comúnmente sólo se tiene certeza sobre la composición de los electrodos negativos (LiC_6) mientras, en contraste, frecuentemente se prueban nuevos materiales para fabricar electrodos positivos. Además, valores paramétricos como la porosidad, el radio promedio de las partículas activas y la difusividad en estado sólido dependen del fabricante, la aplicación, la degradación de la celda y la temperatura (notar que los modelos son isotérmicos).

Las ecuaciones (4.11)-(4.12) resumen dos modelos de partícula única reducidos de un solo electrodo (SPMR-1e) tomados de la literatura. El SPMR-1e de (4.11) lo proponen Di Domenico *et al.* (2008) como base para diseñar un observador de estado tipo filtro de Kalman extendido para la celda de Smith y Wang (2006b). En este caso, como las constantes de tiempo de los electrodos son del mismo orden de magnitud, se esperan respuestas similares del modelo final al escoger cualquiera de los dos electrodos; los autores conservan la dinámica del electrodo positivo por ser el que aporta mayoritariamente a la función de salida. Además asumen conocidos todos los parámetros y las funciones de los potenciales de equilibrio de los electrodos; ver también (Di

Domenico *et al.*, 2010).

El segundo SPMR-1e lo proponen Moura *et al.* (2012a,b,c), sin discretizar, para diseñar un observador adaptable basado en la teoría de control de ecuaciones parabólicas a través de las fronteras, compendiada en (Krstic y Smyshlyaev, 2008). Se asume que la celda tiene un electrodo positivo de LiFePO_4 con dinámica muy rápida en comparación con el electrodo negativo ($\tau^+ \ll \tau^-$), por lo cual se conserva el segundo. Como se ve en (4.12), los autores proponen aproximar la composición superficial ζ_s^+ del electrodo positivo a través de la fracción superficial ζ_s^- del electrodo negativo.

1. SPMR-1e de Di Domenico *et al.* (2008)

$$\dot{\zeta}^+ = \vartheta_a^+ A^+ \zeta^+ + \vartheta_b^+ B^+ i_d \quad \text{con} \quad \zeta^+(0) = \zeta_0^+, \quad (4.11a)$$

$$v_d = \underbrace{-U^-(\tilde{\zeta}_s^-) + U^+(\zeta_s^+)}_{\triangleq \psi^+} - (\varrho^-(\tilde{\zeta}_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + \vartheta_d) i_d, \quad (4.11b)$$

$$\tilde{\zeta}_s^- = -k_1^- \zeta_s^+ + k_0^-, \quad \zeta_s^+ = C^+ \zeta^+ + \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} D^+ i_d. \quad (4.11c)$$

2. SPMR-1e de Moura *et al.* (2012a,b,c)

$$\dot{\zeta}^- = \vartheta_a^- A^- \zeta^- - \vartheta_b^- B^- i_d \quad \text{con} \quad \zeta^-(0) = \zeta_0^-, \quad (4.12a)$$

$$v_d = \underbrace{-U^-(\zeta_s^-) + U^+(\tilde{\zeta}_s^+)}_{\triangleq \psi^-} - (\varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\tilde{\zeta}_s^+) + \vartheta_d) i_d, \quad (4.12b)$$

$$\tilde{\zeta}_s^+ = -k_1^+ \zeta_s^- + k_0^+, \quad \zeta_s^- = C^- \zeta^- - \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} D^- i_d. \quad (4.12c)$$

En todos los SPMR-1e, las definiciones de la diferencia de potenciales de equilibrio se denominan de modo distinto ψ^- y ψ^+ , esto con el fin de estudiar detalladamente el comportamiento de dichas diferencias en cada modelo de electrodo único.

Por otra parte, la aproximación de la concentración superficial correspondiente ζ_s se expresa como $\tilde{\zeta}_s$, en la que los parámetros de ajuste $k > 0$ que intervienen son

$$k_1^- = -\frac{\zeta_{100\%}^- - \zeta_0^-}{\zeta_{100\%}^+ - \zeta_0^+}, \quad k_0^- = \zeta_0^- + k_1^- \zeta_0^+, \quad (4.13a)$$

$$k_1^+ = -\frac{\zeta_{100\%}^+ - \zeta_0^+}{\zeta_{100\%}^- - \zeta_0^-}, \quad k_0^+ = \zeta_0^+ + k_1^+ \zeta_0^-, \quad (4.13b)$$

para los electrodos negativo y positivo, respectivamente. Los valores de los parámetros $\zeta_0\%$ y $\zeta_{100\%}$, denominados límites estequiométricos, para la celda de ejemplo se muestran en la Tabla C.1, tomada de (Smith y Wang, 2006b). En la siguiente sección se explica el rol que desempeñan los límites estequiométricos en la estimación del estado de carga.

4.4. Estado de carga (SoC)

El estado de carga (SoC) indica la fracción utilizable de la carga eléctrica nominal (o máxima) de una celda electroquímica (Dell y Rand, 2001), y se define como el cociente

$$\text{SoC}(t) = \frac{Q_0 - Q(t)}{Q_m} \quad \text{con} \quad 0 \leq \text{SoC} \leq 1, \quad (4.14)$$

donde Q_m es la carga máxima, $Q_0 = Q(t_0)$ es la carga inicial y $Q(t)$ es la carga recibida-entregada (carga R-E) durante el lapso $t - t_0$. Cuando se evalúa a partir de la carga R-E crítica $Q_c(t)$, el estado de carga crítico $\text{SoC}_c(t)$ está directamente relacionado con la potencia que puede desarrollar la celda en el instante t ; si se trata de la carga R-E promedio $Q_p(t)$, el estado de carga promedio $\text{SoC}_p(t)$ indica cuánta energía está disponible en la celda (Chaturvedi *et al.*, 2010; Di Domenico *et al.*, 2010). Aunque el SoC en general se expresa en porcentaje, en este trabajo se conservará, por simplicidad, como proporción adimensional.

El SoC es una variable fundamental para diseñar algoritmos y estrategias de manejo de potencia y energía de celdas electroquímicas (Miller, 2010). Sin embargo, aunque conceptualmente es sencillo de determinar, en general es complicado calcular la carga R-E en cada instante. En el caso de las baterías electroquímicas, el recurso tradicional para calcular el SoC es evaluar el inventario de la corriente aplicada por medio de la ecuación

$$\text{SoC}(t) = \frac{1}{C} \left[C_0 - \frac{1}{3600} \int_{t_0}^t i_d(t) dt \right], \quad (4.15)$$

también conocida como «conteo de Coulomb», donde $C_0 = C(t_0)$ es la capacidad inicial y C es la capacidad nominal especificada por el fabricante, ambas en Ah. Ejemplos de su uso se encuentran principalmente en trabajos sobre modelos de circuito equivalente, por ejemplo, (Moss *et al.*, 2008; Rahimian *et al.*, 2011; Hu y Yurkovich, 2012). A pesar de su popularidad y evidente equivalencia con el SoC promedio, la ecuación (4.15) es intrínsecamente frágil porque la integración directa del ruido en las mediciones de la corriente $i_d(t)$ induce un sesgo creciente en el SoC calculado.

4.4.1. Estado de carga de celdas Li-ion

El SoC de una celda Li-ion se puede determinar a partir de la fracción de iones de litio difundidos en las partículas representativas de los electrodos. El SoC promedio puede calcularse a partir de cualquiera de los dos electrodos debido al principio de conservación de carga en la celda (Klein *et al.*, 2010, 2013). A partir de cualquier fracción promedio ζ_p^- o ζ_p^+ , se tienen las relaciones equivalentes decir,

$$\text{SoC}_p(t) = \frac{\zeta_p^-(t) - \zeta_{0\%}^-}{\zeta_{100\%}^- - \zeta_{0\%}^-} = \frac{\zeta_p^+(t) - \zeta_{0\%}^+}{\zeta_{100\%}^+ - \zeta_{0\%}^+}. \quad (4.16)$$

Cabe subrayar que la veracidad de los límites estequiométricos es crucial para garantizar, idealmente, la equivalencia numérica entre ambas formas (4.4.1) de calcular el SoC promedio. Físicamente, los límites estequiométricos, listados en el Apéndice C, dictan el valor máximo que puede tomar la concentración en cualquier punto de la coordenada radial de la ecuación de difusión. Ante una variación en la corriente eléctrica, la variación de la concentración es más sensible en el radio normalizado máximo de la esfera, esto es, en el valor de la coordenada radial normalizada $\xi = 1$, lo que corresponde a la variación de la concentración superficial ζ_s^\mp . La concentración en el resto de la coordenada radial tiene también estos límites estequiométricos, sólo que tarda más en

alcanzarlos, en especial cuando la coordenada radial normalizada ξ toma valores cercanos a cero. Esto último conlleva a la saturación de la concentración, a lo largo de toda la coordenada radial, hasta los límites estequiométricos al 0 % y 100 % del SoC promedio de cada electrodo.

Por otro lado, a partir de la primera variable de estado de los PADMs del Capítulo 2, o bien de los modelos propuestos basados en SRG formulados en el Capítulo 3, se sabe que la fracción de iones de litio promediada, resulta

$$\dot{\zeta}_p = \pm 3 \vartheta_b i_d, \quad (4.17)$$

donde «-» corresponde al electrodo negativo y «+» al positivo. En la ecuación (4.17), el parámetro ϑ_b representa la capacidad del electrodo y, por lo tanto, de la celda (Lin *et al.*, 2011).

A diferencia del SoC promedio, el SoC crítico debe calcularse con respecto del electrodo dominante, es decir, aquel cuya constante de tiempo $\kappa = R_s^2/D_s$ sea la de mayor magnitud. Tal selección se debe a que la variación de la fracción de iones de litio en la frontera $\xi = 1$, a través de la cual fluyen los iones de litio de las partículas activas, es más acentuada en el electrodo «lento» que en el «rápido», esto es, en el electrodo cuyo tiempo característico es más lejano a cero, con lo cual se aproxima menos a una descripción provista por una dinámica de integrador. Ya que, en general, el electrodo dominante es el negativo, el SoC crítico puede calcularse como

$$\text{SoC}_c(t) = \frac{\zeta_s^-(t) - \zeta_{0\%}^-}{\zeta_{100\%}^- - \zeta_{0\%}^-}, \quad (4.18)$$

donde ζ_s^- es la fracción de iones de litio en la superficie de la partícula representativa del electrodo negativo. Cuando los tiempos característicos entre electrodos difieren poco (son del mismo orden de magnitud), es posible aproximar el SoC crítico a a partir del electrodo no dominante (generalmente el positivo) como

$$\text{SoC}_c(t) \approx \frac{\zeta_s^+(t) - \zeta_{0\%}^+}{\zeta_{100\%}^+ - \zeta_{0\%}^+}, \quad (4.19)$$

donde ζ_s^+ es la fracción de iones de litio en la superficie de la partícula representativa del electrodo positivo. Tras una prolija revisión en la literatura, tratando de analizar la relación entre tiempos característicos de electrodos fabricados con diversos compuestos, se ha constatado que, como se aprecia en las Tablas 3.1 y 3.2, el electrodo negativo posee, en términos generales, la dinámica dominante; razón por la cual se conserva éste en el SPMR-1e de Moura *et al.* (2012a,b,c).

En ciertas ocasiones conviene conservar la dinámica del electrodo positivo, como en el caso del SPMR-1e de Di Domenico *et al.* (2008, 2010); ya sea porque, como se indica en dichos trabajos y como se analiza en el Apéndice D, el potencial de equilibrio originado en el electrodo positivo es sustancialmente mayor que el proveniente del electrodo negativo, o bien por tener la certeza de que, para cierta combinación de compuestos de electrodos en una celda, el electrodo positivo presenta —atípicamente— un tiempo característico mayor que el del negativo. Algunos de estos casos anómalos se presentan en Ramadass *et al.* (2003); Safari y Delacourt (2011b), que se listan también en (Romero, 2015, p.60). Sin embargo, el motivo preeminente de conservar el electrodo negativo es que, los electrodos positivos de LiFePO_4 presentan una variación de potencial de equilibrio insignificante en la mayor parte de la ventana del SoC crítico (Romero, 2015), lo cual impide estimar el SoC promedio usando el SPMR-1e positivo.

Para estudiar la descripción de la tensión de celda provista por los modelos de electrodo único cuando los tiempos característicos entre los electrodos difieren mucho, en Romero (2015)

se consideraron casos de celdas en los que el electrodo positivo presenta un tiempo característico mucho más corto que el electrodo negativo: en las simulaciones de Romero (2015), empleando los parámetros de la Tabla C.1, se disminuyó hasta en 2 órdenes de magnitud el tiempo característico del electrodo positivo de su valor original ($\kappa^+ = 2702$ s). Físicamente, esta condición simulada estudia —por ejemplo—, un aumento del coeficiente de difusión D_s^+ del electrodo positivo, lo que en consecuencia modifica el tiempo característico de κ^+ a $\kappa_0^+ = 0.01\kappa^+$. En teoría, este decremento repercute en que la dinámica del sistema se vuelve más «rápida», y presenta menor efecto transitorio, y se parece progresivamente más a una dinámica de integrador. Como se corroboró en (Romero, 2015), la concentración superficial adquirió un comportamiento cada vez más figurado al de una rampa ante pulsos cuadrados de corriente de carga o descarga; y se mantiene en un valor casi constante bajo regímenes de relajación (sin demanda o suministro de corriente). En consecuencia, el conjunto de valores que puede tomar la concentración superficial es mayor para el electrodo con tiempo característico mayor: razón por la que el electrodo conservado es a menudo el negativo para formular modelos de electrodo único (Moura *et al.*, 2012a,b,c; Romero, 2015)

Dados estos efectos, es evidente que, si se mantienen los mismos límites estequiométricos y se varían los tiempos característicos a voluntad, las concentraciones superficiales de los electrodos negativo y positivo divergen progresivamente, lo que repercute de modo nocivo en la descripción de la tensión de la celda. Para mitigar este comportamiento, Romero (2015) propuso, bajo el argumento del modelo de electrodo único negativo debido a su ancho de banda dominante, el modelo de electrodo único «alternativo»

$$\dot{\zeta}^- = \vartheta_a^- A^- \zeta^- - \vartheta_b^- B^- i_d \quad \text{con} \quad \zeta^-(0) = \zeta_0^-, \quad (4.20a)$$

$$v_d = -U^-(\zeta_s^-) + U^+(\tilde{\zeta}_s^+) - (\varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\tilde{\zeta}_s^+) + \vartheta_d) i_d, \quad (4.20b)$$

$$\tilde{\zeta}_s^+ = -k_1^+ \zeta_p^- + k_0^+, \quad \zeta_s^- = C^- \zeta^- - \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} D^- i_d, \quad (4.20c)$$

el cual es muy parecido a (4.12), salvo que la concentración superficial del electrodo positivo se expresa en términos de la concentración promedio del electrodo negativo.

Aunque el modelo de electrodo único alternativo presenta en (Romero, 2015) un buen desempeño en las simulaciones y está cualitativamente bien fundamentado, se desconocen los límites estequiométricos del hipotético electrodo positivo de tiempo característico $\kappa_0^+ = 0.01\kappa^+$ que justifica su formulación, ya que no se tomaron de alguna referencia existente en la literatura de experimentos de celdas que presentan esta discrepancia de tiempos característicos, como las compuestas por electrodos positivos (cátodos) de LiFePO_4 ; ni se midieron estos límites de algún modo: sólo se tomaron los límites estequiométricos de la Tabla C.1, que son para otro tipo de celda que no exhibe tiempos característicos severamente divergentes (Smith y Wang, 2006b).

En este trabajo de tesis sólo se manejan los parámetros exhibidos en C.1 de la bien documentada celda de referencia de Smith y Wang (2006b), se descarta el uso del modelo de electrodo único alternativo propuesto en Romero (2015), cuyo desempeño se mostró inadecuado para dicha celda en particular.

Definidos ya los estados de carga crítico y promedio, así como los modelos de electrodo único y algunos criterios básicos de su selección; se ilustra ahora una manera de obtener SPMRs totalmente lineales a partir del análisis expuesto en el Apéndice D sobre del comportamiento de las funciones de potencial de cada electrodo, junto con la consideración de sus respectivos límites estequiométricos.

4.5. SPMRs linealizados mediante regresión lineal por cuadrados mínimos (LSLR)

Con objeto de modelar el potencial de equilibrio, existe en la literatura una gran cantidad de funciones matemáticas (obsérvese el minucioso catálogo exhibido en Romero (2015), Apéndice B), cuyo ajuste o selección es un tema extenso que no se ha abordado en este último trabajo o en la investigación presente, aunque existen también esfuerzos encaminados a sistematizar los métodos generales de construcción de funciones de potencial (Karthikeyan *et al.*, 2008).

Por lo anterior, y con base en el intervalo que toman las concentraciones superficiales limitadas por las estequiometrías de los electrodos explicadas en la sección precedente, en esta sección se presentan modelos de partícula única reducidos lineales, que son adecuados debido a la certera aproximación mediante una línea recta de sus potenciales de equilibrio, explicada detalladamente en el Apéndice D, Sección D.1.

Esta simplificación de dichos potenciales, denominada regresión lineal por cuadrados mínimos (LSLR, del inglés «*least-squares linear regression*»), finalmente posibilita contruir modelos electroquímicos simplificados totalmente lineales, cuya principal ventaja es que, al no basarse en una linealización alrededor de un punto de operación en particular, son válidos para cualquier corriente de entrada y las pruebas de su observabilidad son también válidas en un dominio cuantificable de desde la perspectiva de la variable de concentración superficial, íntimamente relacionada con los potenciales de equilibrio y, consecuentemente, con la tensión de celda.

La elección de los intervalos de concentraciones superficiales que fundamenta estas simplificaciones se determinó mediante el análisis de dichas concentraciones durante la evaluación de modelos referenciales y modelos propuestos exhibida en la Sección 4.6.

4.5.1. SPMR de electrodo doble (SPMR-2e)

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

$$\begin{bmatrix} \dot{\zeta}^- \\ \dot{\zeta}^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vartheta_a^- A^- & 0 \\ 0 & \vartheta_a^+ A^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \zeta^+ \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -\vartheta_b^- B_n^- \\ \vartheta_b^+ B_n^+ \end{bmatrix} i_d, \quad (4.21)$$

donde todas las matrices son de dimensiones adecuadas. La señal de entrada es la corriente $i_d(t)$. La tensión de celda (función de salida) es de la forma

$$v_d = \underbrace{(a_0^+ - a_0^-) - a_1^- \zeta_s^- + a_1^+ \zeta_s^+}_{=-y_{lr}^- + y_{lr}^+ \approx -\phi^- + \phi^+ \triangleq \phi} - (\varrho^- (\zeta_s^-) + \varrho^+ (\zeta_s^+) + \vartheta_d) i_d, \quad (4.22)$$

donde los potenciales de equilibrio definidos como $\phi^- \triangleq U^-(\zeta_s^-)$ y $\phi^+ \triangleq U^+(\zeta_s^+)$ de la Ec. (4.7) se aproximan mediante LSLR como $\phi^- \approx y_{lr}^- = a_0^- + a_1^- \zeta_s^-$ y $\phi^+ \approx y_{lr}^+ = a_0^+ + a_1^+ \zeta_s^+$. La diferencia de los potenciales de equilibrio ϕ , y la diferencia de sus aproximaciones por LSLR, se indican en la Figura 4.2 como ϕ_{dif} y y_{dif} respectivamente.

Por claridad, a continuación se reescriben tanto los intervalos numéricos que toman las concentraciones superficiales ζ_s^- y ζ_s^+ , como los coeficientes a_0^- , a_0^+ , a_1^- y a_1^+ , todos expuestos y calculados la Sección D.1.

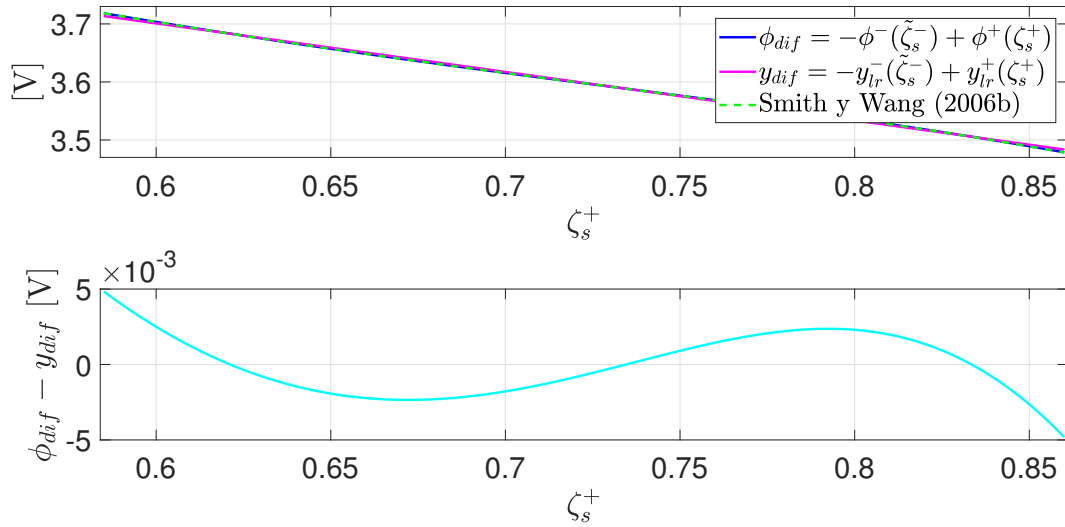


Figura 4.2: LSLR de diferencia potenciales de equilibrio ($\phi_{dif} \equiv \phi$) en SPMR-2e

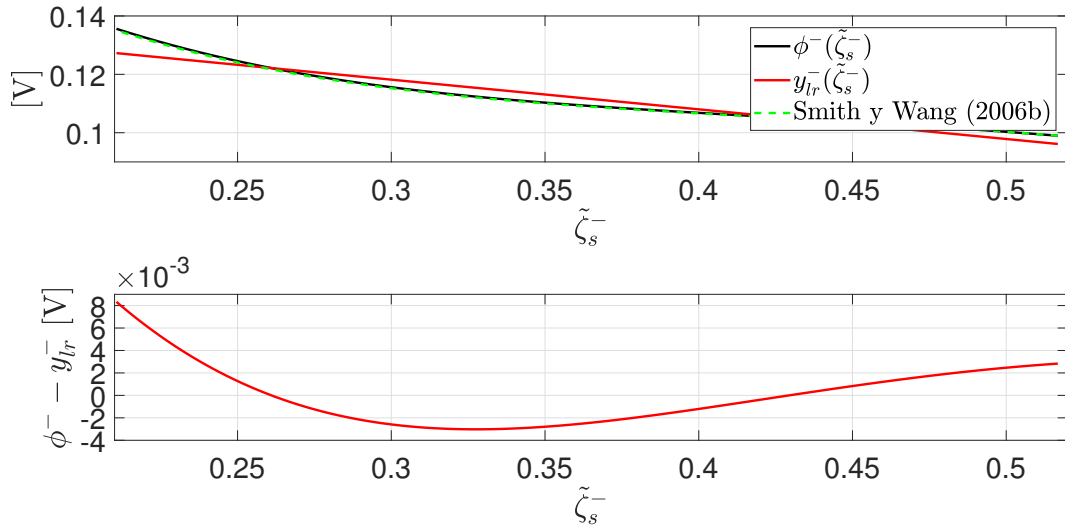


Figura 4.3: LSLR de potencial de equilibrio en electrodo negativo (ϕ^-) del SPMR-2e

Tabla 4.1: Evaluación de LSLR en SPMR-2e

Intervalos de dominio	$0.2106 \leq \tilde{\zeta}_s^- \leq 0.5168$		$0.585 \leq \zeta_s^+ \leq 0.860$	
Descripción	Variable	Valor	Variable	Valor
Número de puntos	n^-	276	n^+	276
Media de dominio	$\tilde{\zeta}_s^-$	0.3637	ζ_s^+	0.7225
Media de imagen	ϕ^-	0.1117	ϕ^+	3.7102
Desviación estándar de imagen	σ_{ϕ^-}	0.0578	σ_{ϕ^+}	0.0094
Coefficiente independiente	a_0^-	0.1487	a_0^+	4.2327
Coefficiente lineal	a_1^-	-0.1017	a_1^+	-0.7231
Error estándar de estimación	$s_{y/x}^-$	0.0026	$s_{y/x}^+$	0.0028
Coefficiente de determinación	$(r^2)^-$	0.9241	$(r^2)^+$	0.9976
Coefficiente de correlación	r^-	0.9613	r^+	0.9988

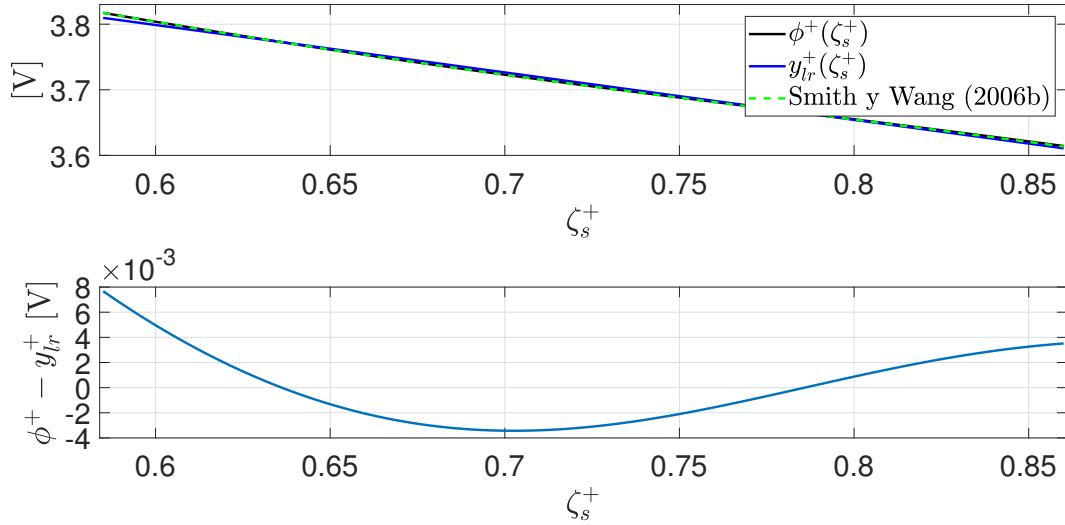


Figura 4.4: LSLR de potencial de equilibrio en electrodo positivo (ϕ^+) del SPMR-2e

Con objeto de analizar posteriormente la observabilidad del SPMR-2e simplificado por LSLR modelado por las ecuaciones (4.21) y (4.22), es conveniente ahora reescribir la tensión de celda (4.22) en función de los vectores de variables de estado ζ^- y ζ^+ . Para lograrlo, se recurre a las ecuaciones definitorias de las concentraciones superficiales

$$\zeta_s^- = C^- \zeta^- - \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} D^- i_d \quad y \quad \zeta_s^+ = C^+ \zeta^+ + \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} D^+ i_d, \quad (4.23)$$

previamente exhibidas en (4.9). Las ecuaciones (4.23), al sustituirse únicamente en la porción de la Ec. (4.22) concerniente a las aproximaciones mediante LSLR de los potenciales de equilibrio, permiten reformular la tensión de celda (4.22) como

$$v_d = (a_0^+ - a_0^-) + \begin{bmatrix} -a_1^- C^-, & a_1^+ C^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \zeta^+ \end{bmatrix} + \\ - \left\{ \varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + \vartheta_d - a_1^- \left(\frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} \right) D^- - a_1^+ \left(\frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} \right) D^+ \right\} i_d, \quad (4.24)$$

En la expresión de la tensión de celda (4.24), la dependencia de las impedancias $\varrho^-(\zeta_s^-)$ y $\varrho^+(\zeta_s^+)$, debidas a la cinética de las reacciones en los electrodos, no se realiza en términos de los vectores de estado ζ^- y ζ^+ , ya que un análisis minucioso de dichas impedancias es prescindible para los alcances del trabajo de investigación realizado.

4.5.2. SPMR de electrodo pseudo-doble (SPMR-p2e)

Puesto que en el Capítulo 5 se prueba matemáticamente que el SPMR de electrodo doble es inobservable, esta sección propone un esquema observable (demostrado en también en el Capítulo 5) denominado SPMR de electrodo pseudo-doble (SPMR-p2e), que consiste mantener un submodelo completo de algún electrodo —ya sea el positivo o el negativo—, y añadir la porción Hurwitz correspondiente a la dinámica asintóticamente estable del electrodo restante, de modo que se suprima una de las dinámicas de integrador del SPMR de electrodo doble.

SPMR-p2e negativo

Como se ha analizado de acuerdo con la metodología basada en SRG, y por los tiempos característicos hallados en la literatura para diversos compuestos de electrodos, la dominancia del electrodo negativo estriba en que posee predominantemente tiempos característicos más largos que el electrodo positivo, y esto promueve el diseño de modelos con ancho de banda extenso. Esta dominancia justifica y alienta el uso de modelos de electrodo único negativo (Moura *et al.*, 2012a,b,c); además, varios electrodos positivos de LiFePO_4 presentan una variación de potencial de equilibrio insignificante en la mayor parte de la ventana del SoC crítico (Romero, 2015), lo cual impide estimar el SoC promedio usando el SPMR-1e de electrodo único positivo.

Además de estos últimos hechos, de la relación equivalente de SoC promedio (4.4.1) provisto por cualquier electrodo, se sabe que la concentración promedio ζ_p^+ en el electrodo positivo es

$$\zeta_p^+ = -k_1^+ \zeta_p^- + k_0^+, \quad (4.25)$$

la cual se formula en términos de los parámetros de ajuste (4.13b).

La dependencia de la concentración promedio en el electrodo positivo ζ_p^+ de la concentración promedio en el electrodo negativo ζ_p^- exhibida en la ecuación (4.25) insta a reescribir la ecuación de estado (4.21) del SPMR-2e suprimiendo la variable de estado corespondiente con la concentración promedio ζ_p^- en el electrodo negativo. Sin embargo, dicha supresión de variable repercute en la constitución de la Ec. de tensión de celda (4.22), la cual debe evidenciarse. Para ello, es útil ahora reescribir a detalle las ecuaciones definitorias de las concentraciones superficiales de ambos electrodos (4.23) como

$$\zeta_s^- = [c_0^-, c_H^-] \begin{bmatrix} \zeta_p^- \\ \zeta_H^- \end{bmatrix} - \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} D^- i_d, \quad (4.26a)$$

$$\zeta_s^+ = [c_0^+, c_H^+] \begin{bmatrix} \zeta_p^+ \\ \zeta_H^+ \end{bmatrix} + \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} D^+ i_d, \quad (4.26b)$$

donde, de los vectores fila de salida desglosados $C^- = [c_0^-, C_H^-]$ y $C^+ = [c_0^+, C_H^+]$, c_0^- y c_0^+ son los primeros elementos de C^- y C^+ respectivamente, y los elementos correspondientes a sus dinámicas Hurwitz se ordenan en los vectores fila C_H^- y C_H^+ .

Si en (4.26b) se sustituye la concentración promedio correspondiente al electrodo positivo (incompleto) provista en (4.25), resulta

$$\zeta_s^+ = [-c_0^+ k_1^+, c_H^+] \begin{bmatrix} \zeta_p^- \\ \zeta_H^+ \end{bmatrix} + c_0^+ k_0^+ + \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} D^+ i(t), \quad (4.27)$$

donde si $D^+ = 0$ —como en los mejores modelos basados en SRG estudiados en el Capítulo 3, por ejemplo—, la concentración superficial para el electrodo positivo (incompleto) (4.27) se simplifica como

$$\zeta_s^+ = [-c_0^+ k_1^+, c_H^+] \begin{bmatrix} \zeta_p^- \\ \zeta_H^+ \end{bmatrix} + c_0^+ k_0^+. \quad (4.28)$$

Así, al reemplazar las concentraciones superficiales (4.26a) y (4.27) en la tensión de celda (4.22) y la ecuación de estados del modelo de electrodo doble SPMR-2e (4.21); y después de reordenar las variables de estado a conveniencia visual, el modelo de electrodo pseudo-doble que mantiene

el electrodo negativo completo, es decir, el SPMR-p2e negativo, resulta

$$\begin{bmatrix} \dot{\zeta}_p^- \\ \dot{\zeta}_H^- \\ \dot{\zeta}_H^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \vartheta_a^- A_H^- & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \vartheta_a^+ A_H^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta_p^- \\ \zeta_H^- \\ \zeta_H^+ \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -3\vartheta_b^- \\ -\vartheta_b^- B_H^- \\ \vartheta_b^+ B_H^+ \end{bmatrix} i(t), \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} v_d(t) = \varepsilon^- + [& -(a_1^- + a_1^+ c_0^+ k_1^+), \quad -a_1^- c_H^-, \quad a_1^+ c_H^+] \begin{bmatrix} \zeta_p^- \\ \zeta_H^- \\ \zeta_H^+ \end{bmatrix} + \\ & - \{ \varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + \vartheta_d - a_1^- \left(\frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} \right) D^- - a_1^+ \left(\frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} \right) D^+ \} i_d, \end{aligned} \quad (4.30)$$

donde $\varepsilon^- \triangleq a_0^+ - a_0^- + a_1^+ c_0^+ k_0^+$ y A_H^- es la porción Hurwitz de la matriz dinámica A^- del electrodo negativo; de los vectores columna de entrada desglosados $B^- = [b_0^-, B_H^-]^T$ y $B^+ = [b_0^+, B_H^+]^T$, b_0^- y b_0^+ son los primeros elementos de B^- y B^+ respectivamente, y los elementos restantes correspondientes a las dinámicas Hurwitz se ordenan en los subvectores columna B_H^- y B_H^+ ; los ceros escritos en tipografía gruesa son vectores y matrices de dimensiones adecuadas, cuyas casillas contienen ceros; los pares de constantes (a_0^-, a_1^-) y (a_0^+, a_1^+) surgen de las aproximaciones por LSLR correspondientes para los potenciales de equilibrio de los electrodos negativo $U^-(\zeta_s^-)$ y positivo $U^+(\zeta_s^+)$, y finalmente, las constantes de ajuste k_0^+ y k_1^+ se originan de la relación de equivalencia del SoC promedio (4.4.1).

En particular, si en la Ec. (4.28) las variables de estado de la dinámica Hurwitz incompleta ζ_H^+ equivalen todas a cero, el SPMR de electrodo pseudo-doble negativo exhibe una descripción de concentración superficial del electrodo incompleto positivo ζ_s^+ que es idéntica a la provista por el modelo aproximado de electrodo único «alternativo» (4.20) de Romero (2015), ya que los coeficientes del vector fila de salida c_0^\pm valen siempre uno tanto en los modelos construidos bajo el esquema de aproximación polinómica, explicado en el Capítulo 2, como en los modelos fundamentados en el procedimiento conjunto de agrupamiento residual y balanceo propuesto en el Capítulo 3.

SPMR-p2e positivo

En contraste con el modelo de electrodo pseudo-doble negativo, el modelo de electrodo pseudo-doble positivo, que conserva el electrodo positivo completo: Como la mayor porción de la tensión de celda está constituida por la contribución del potencial de equilibrio del electrodo positivo, se recurre frecuentemente al empleo del modelo de electrodo único positivo (Di Domenico *et al.*, 2008, 2010). Esto último podría explicar la mejor descripción de la tensión de celda provista por el modelo de electrodo único positivo observado en las simulaciones sin aproximar la tensión de celda por LSLR, es decir, empleando los potenciales de equilibrio de electrodo no lineales originales, o usando aproximaciones de tales potenciales de equilibrio originales mediante desarrollos polinómicos de Redlich-Kister, todos expuestos en el Capítulo D.

Para formular el modelo de electrodo pseudo-doble positivo, es útil primero copiar de nuevo

las ecuaciones definitorias de las concentraciones superficiales de ambos electrodos (4.26)

$$\zeta_s^- = [c_0^-, c_H^-] \begin{bmatrix} \zeta_p^- \\ \zeta_H^- \end{bmatrix} - \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} D^- i_d, \quad (4.31a)$$

$$\zeta_s^+ = [c_0^+, c_H^+] \begin{bmatrix} \zeta_p^+ \\ \zeta_H^+ \end{bmatrix} + \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} D^+ i_d, \quad (4.31b)$$

Otra vez, de la relación equivalente de SoC promedio (4.4.1) provisto por cualquier electrodo, se sabe que la concentración promedio ζ_p^- en el electrodo negativo resulta

$$\zeta_p^- = -k_1^- \zeta_p^+ + k_0^-, \quad (4.32)$$

la cual se caracteriza ahora en términos de los parámetros de ajuste (4.13a). Si se reemplaza la Ec. (4.32) en la variable de concentración promedio de la ecuación (4.31b), la concentración superficial del electrodo electrodo negativo (incompleto) es

$$\zeta_s^- = [-c_0^- k_1^-, c_H^-] \begin{bmatrix} \zeta_p^+ \\ \zeta_H^+ \end{bmatrix} + c_0^- k_0^- - \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} D^- i(t), \quad (4.33)$$

donde, si $D^- = 0$ —como en los mejores modelos basados en SRG estudiados en el Capítulo 3, por ejemplo—, la concentración superficial para el electrodo negativo (incompleto) (4.33) se simplifica como

$$\zeta_s^- = [-c_0^- k_1^-, c_H^-] \begin{bmatrix} \zeta_p^+ \\ \zeta_H^+ \end{bmatrix} + c_0^- k_0^-. \quad (4.34)$$

Así, tras sustituir las ecuaciones de concentraciones superficiales (4.33) y (4.31b) en la tensión de celda (4.22) y la ecuación de estados del modelo de electrodo doble SPMR-2e (4.21); y después de reordenar las variables de estado a conveniencia visual, el modelo de electrodo pseudo-doble que mantiene el electrodo positivo completo, resulta

$$\begin{bmatrix} \dot{\zeta}_p^+ \\ \dot{\zeta}_H^+ \\ \dot{\zeta}_H^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \vartheta_a^+ A_H^+ & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \vartheta_a^- A_H^- \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta_p^+ \\ \zeta_H^+ \\ \zeta_H^- \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 3\vartheta_b^+ \\ \vartheta_b^+ B_H^+ \\ -\vartheta_b^- B_H^- \end{bmatrix} i(t), \quad (4.35)$$

$$v_d(t) = \varepsilon^+ + [(a_1^+ c_0^+ + a_1^- c_0^- k_1^-), a_1^+ c_H^+, -a_1^- c_H^-] \begin{bmatrix} \zeta_p^+ \\ \zeta_H^+ \\ \zeta_H^- \end{bmatrix} + \\ - \{ \varrho^- (\zeta_s^-) + \varrho^+ (\zeta_s^+) + \vartheta_d - a_1^- \left(\frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} \right) D^- - a_1^+ \left(\frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} \right) D^+ \} i_d \quad (4.36)$$

donde $\varepsilon^+ \triangleq a_0^+ - a_0^- - a_1^- c_0^- k_0^-$ y A_H^+ es la porción Hurwitz de la matriz dinámica A^+ del electrodo positivo; de los vectores columna de entrada desglosados $B^- = [b_0^-, B_H^-]^T$ y $B^+ = [b_0^+, B_H^+]^T$, b_0^- y b_0^+ son los primeros elementos de B^- y B^+ respectivamente, y los elementos restantes correspondientes a las dinámicas Hurwitz se ordenan en los subvectores columna B_H^- y B_H^+ ; los ceros escritos en tipografía gruesa son vectores y matrices de dimensiones apropiadas, cuyas casillas contienen ceros; y por último, las constantes de ajuste k_0^- y k_1^- se originan también de la relación

de equivalencia del SoC promedio (4.4.1).

Los modelos de electrodo pseudo-doble son propuestas eclécticas para maridar las virtudes de los modelos de electrodo único bajo los siguientes dos principios en mente: seleccionar la dinámica Hurwitz del electrodo frecuencialmente dominante (típicamente el negativo), la cual proporcione ancho de banda amplio; y conservar la dinámica completa del electrodo potencialmente dominante (usualmente el positivo), la cual contribuya mayormente en voltaje a conformar la diferencia de potenciales de equilibrio, constituyente esencial de la tensión de celda.

4.5.3. SPMR de electrodo único (SPMR-1e)

A continuación se presentan los modelos resultantes de la aproximación por LSLR de las diferencias de potenciales de equilibrio $-U^-(\zeta_s^-) + U^+(\zeta_s^+)$ de los SPMR de electrodo único (SPMR-1e), dados por las ecuaciones (4.11)-(4.12), exhibidos anteriormente.

1. SPMR-1e de Di Domenico *et al.* (2008)

$$\dot{\zeta}^+ = \vartheta_a^+ A^+ \zeta^+ + \vartheta_b^+ B^+ i_d \quad \text{con} \quad \zeta^+(0) = \zeta_0^+, \quad (4.37a)$$

$$v_d = \underbrace{a_0^+ + a_1^+ \zeta_s^+}_{\triangleq y_{lr}^+ \approx \psi^+} - (\varrho^-(\tilde{\zeta}_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + \vartheta_d) i_d, \quad (4.37b)$$

$$\tilde{\zeta}_s^- = -k_1^- \zeta_s^+ + k_0^-, \quad \zeta_s^+ = C^+ \zeta^+ + \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} D^+ i_d. \quad (4.37c)$$

2. SPMR-1e de Moura *et al.* (2012a,b,c)

$$\dot{\zeta}^- = \vartheta_a^- A^- \zeta^- - \vartheta_b^- B^- i_d \quad \text{con} \quad \zeta^-(0) = \zeta_0^-, \quad (4.38a)$$

$$v_d = \underbrace{a_0^- + a_1^- \zeta_s^-}_{\triangleq y_{lr}^- \approx \psi^-} - (\varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\tilde{\zeta}_s^+) + \vartheta_d) i_d, \quad (4.38b)$$

$$\tilde{\zeta}_s^+ = -k_1^+ \zeta_s^- + k_0^+, \quad \zeta_s^- = C^- \zeta^- - \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} D^- i_d. \quad (4.38c)$$

En oposición a las aproximaciones por LSLR de los potenciales de equilibrio por separado involucrados en la tensión de celda (4.22) para el SPMR-2e, en los modelos (4.37) y (4.38) las diferencias de potenciales de equilibrio $\psi^\mp \triangleq -U^- + U^+$ se aproximan mediante LSLR respectivamente como $\psi^- \approx y_{lr}^- = a_0^- + a_1^- \zeta_s^-$, o bien, como $\psi^+ \approx y_{lr}^+ = a_0^+ + a_1^+ \zeta_s^+$.

Para normalizar el estudio del desempeño de los SPMR-1e en relación con el del SPMR-2e, se establece que los intervalos numéricos de las concentraciones superficiales ζ_s^- y ζ_s^+ sean los mismos que los del SPMR-2e. Así pues, se muestran en seguida los valores de los coeficientes a_0^- y a_1^- que describen la aproximación por LSLR de la diferencia de potenciales de equilibrio ϕ^+ en la Ec. (4.37b); y de los coeficientes a_0^+ y a_1^+ que caracterizan la aproximación por LSLR de la diferencia de potenciales de equilibrio ϕ^- en la Ec. (4.38b).

Los gráficos de la aproximación por LSLR del SPMR-1e de electrodo único negativo y de su precisión se exhiben en la Figura 4.5; y los de la aproximación por LSLR del SPMR-1e de electrodo único positivo en la Figura 4.6. Los parámetros necesarios para obtener dichas LSLR se enlistan en las Tablas 4.2 y 4.3. Al revisar las diferencias en los potenciales otorgados por las LSLR y los

dados por las aproximaciones de Redlich-Kister, se observa en las Figuras 4.5-4.6 que la LSLR en el SPMR-1e de electrodo negativo presenta un error máximo de alrededor de 4mV; y el error de la LSLR es menor a 5mV para el SPMR-1e de electrodo positivo.

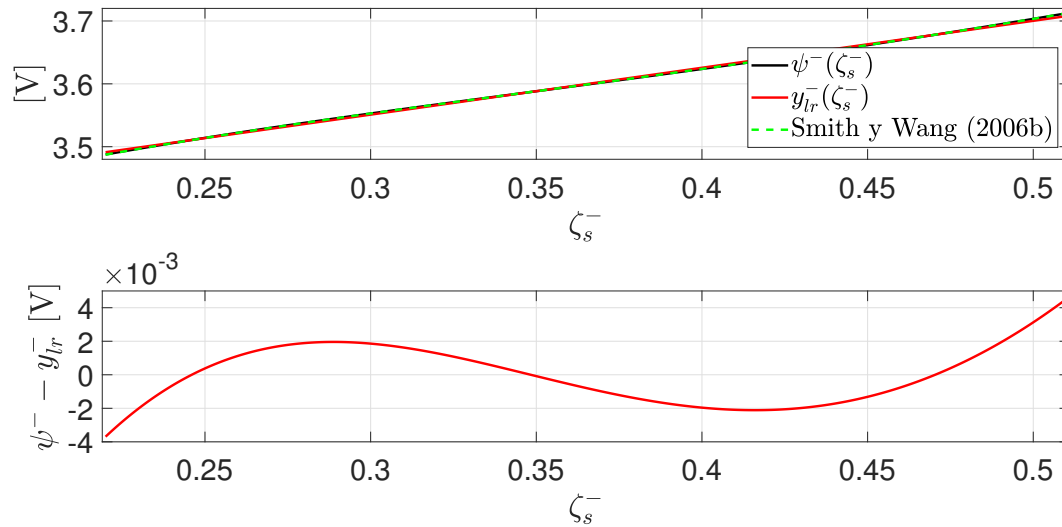


Figura 4.5: LSLR de diferencia de potenciales de equilibrio (ψ^-) en SPMR-1e de electrodo negativo

Tabla 4.2: Evaluación de LSLR en SPMR-1e de electrodo único negativo

Intervalo de dominio	$0.220 \leq \zeta_s^- \leq 0.510$	
Descripción	Variable	Valor
Número de puntos	n	291
Media de dominio	$\bar{\zeta}_s^-$	0.3650
Media de imagen	$\bar{\psi}^-$	3.5995
Desviación estándar de imagen	σ_{ψ^-}	0.0628
Coefficiente independiente	a_0^-	3.3271
Coefficiente lineal	a_1^-	0.7462
Error estándar de estimación	$s_{y/x}$	0.0017
Coefficiente de determinación	r^2	0.9993
Coefficiente de correlación	r	0.9996

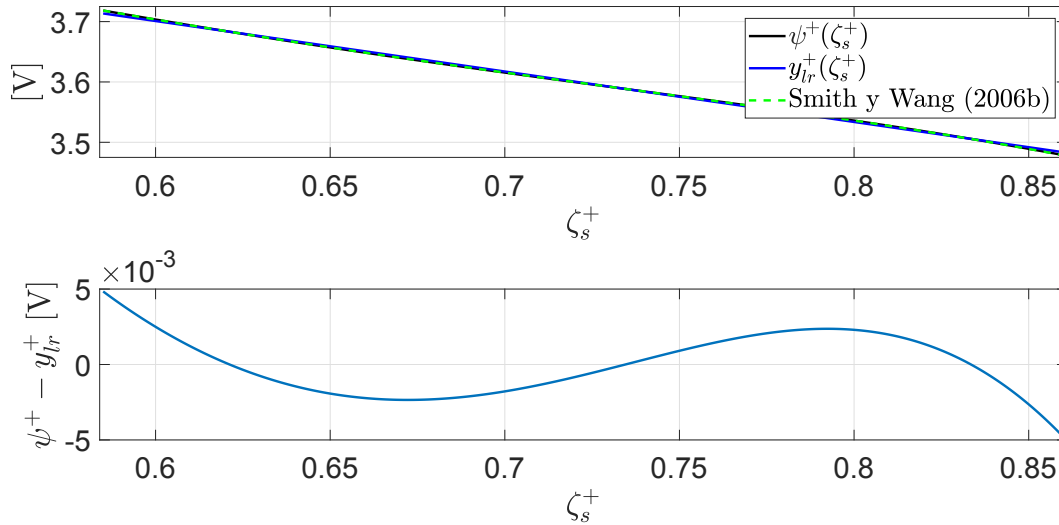


Figura 4.6: LSLR de diferencia de potenciales de equilibrio (ψ^+) en SPMR-1e de electrodo positivo

Tabla 4.3: Evaluación de LSLR en SPMR-1e de electrodo único positivo

Intervalo de dominio	$0.585 \leq \zeta_s^+ \leq 0.860$	
Descripción	Variable	Valor
Número de puntos	n	276
Media de dominio	$\bar{\zeta}_s^+$	0.7225
Media de imagen	$\bar{\psi}^+$	3.5985
Desviación estándar de imagen	σ_{ψ^+}	0.0668
Coefficiente independiente	a_0^+	4.2027
Coefficiente lineal	a_1^+	-0.8363
Error estándar de estimación	$s_{y/x}$	0.0020
Coefficiente de determinación	r^2	0.9991
Coefficiente de correlación	r	0.9996

De las Tablas 4.2 y 4.3 se puede deducir que, puesto que los errores estándar de estimación son más de un orden de magnitud más pequeños que las desviaciones estándar; y que los coeficientes de determinación y correlación son muy cercanos a la unidad, las LSLR son cuantitativamente meritorias y precisas en los intervalos de concentraciones superficiales analizados.

Por otro lado, si se comparan los intervalos de dominio de las concentraciones superficiales ofrecidos en las Tablas 4.2 y 4.3, con los valores de los límites estequiométricos de los electrodos de la Tabla C.1 del Apéndice C; se observa que los dominios válidos de las concentraciones superficiales cubren un 52.7 % del dominio restringido por los límites estequiométricos para el electrodo negativo; y de un 55.6 % del dominio restringido por los límites estequiométricos del electrodo positivo.

Para analizar la observabilidad de los SPMR-1e con tensiones de celda simplificadas por LSLR, es ventajoso reescribir las funciones ϕ^+ y ϕ^- , formuladas en los modelos (4.37) y (4.38), en términos de los vectores de variables de estado ζ^+ y ζ^- , de tal modo que, al reemplazar las ecuaciones definitorias de las concentraciones superficiales (4.37c) y (4.38c) en las ecuaciones de tensiones de celda (4.37b) y (4.38b) de los SPMR de electrodo único, los SPMR-1e (4.37) y (4.38) se reexpresan listados a continuación.

1. SPMR-1e de Di Domenico *et al.* (2008)

$$\dot{\zeta}^+ = \vartheta_a^+ A^+ \zeta^+ + \vartheta_b^+ B^+ i_d \quad \text{con} \quad \zeta^+(0) = \zeta_0^+, \quad (4.39a)$$

$$v_d = a_0^+ + a_1^+ C^+ \zeta^+ - \left(\varrho^-(\tilde{\zeta}_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + \vartheta_d - a_1^+ \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} D^+ \right) i_d, \quad (4.39b)$$

$$\tilde{\zeta}_s^- = -k_1^- \zeta_s^+ + k_0^-, \quad \zeta_s^+ = C^+ \zeta^+ + \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} D^+ i_d. \quad (4.39c)$$

2. SPMR-1e de Moura *et al.* (2012a,b,c)

$$\dot{\zeta}^- = \vartheta_a^- A^- \zeta^- - \vartheta_b^- B^- i_d \quad \text{con} \quad \zeta^-(0) = \zeta_0^-, \quad (4.40a)$$

$$v_d = a_0^- + a_1^- C^- \zeta^- - \left(\varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\tilde{\zeta}_s^+) + \vartheta_d + a_1^- \left(\frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} \right) D^- \right) i_d, \quad (4.40b)$$

$$\tilde{\zeta}_s^+ = -k_1^+ \zeta_s^- + k_0^+, \quad \zeta_s^- = C^- \zeta^- - \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} D^- i_d. \quad (4.40c)$$

Tal como en el SPMR-2e, en las ecuaciones descriptoras de la tensión de celda (4.39b) y (4.40b), la dependencia de las impedancias $\varrho^-(\zeta_s^-)$ y $\varrho^+(\zeta_s^+)$, debidas a la cinética de las reacciones en los electrodos, no se realiza en términos de los vectores de estado ζ^- y ζ^+ , pues un análisis detallado de tales impedancias es descartable para el ámbito de la investigación efectuada.

4.6. Evaluación temporal de todos los SPMRs

4.6.1. Modelos de referencia

A continuación se muestran las predicciones del potencial en terminales y del estado de carga del SPMR de celdas Li-ion usando el mejor modelo en cuanto a ancho de banda, obtenido mediante SRG en el Capítulo 3. Como ejemplo se toma la celda Li-ion de aplicación automotriz estudiada en (Smith y Wang, 2006b), cuyos parámetros se resumen en la Tabla C.1. Las referencias contra las cuales se comparan las predicciones de los modelos de orden reducido corresponden a soluciones obtenidas con la rutina `pdepe` de MATLAB del SPM sobre mallas uniformes de 200 puntos en el espacio y 500 en el tiempo. Algunos de los parámetros recuperados de la literatura se ajustaron a prueba y error hasta hacer coincidir la respuesta de los modelos contra datos experimentales dentro de un ciclo carga/descarga.

Debido a la información disponible, se asume en todos los casos que las funciones que modelan las impedancias debidas a la cinética de las reacciones (4.8) de la ecuación de salida (4.7) son parámetros constantes de la forma

$$\varrho^-(\zeta_s^-) = \varrho_0^- = \frac{RT}{F^2 S a^- \ell^- j_0^-} \quad \text{y} \quad \varrho^+(\zeta_s^+) = \varrho_0^+ = \frac{RT}{F^2 S a^+ \ell^+ j_0^+}. \quad (4.41)$$

y la resistencia total de la celda R_{cel} , definida en la ecuación 2.37 de Romero (2015), es

$$R_{cel} = \frac{1}{S} \left(\frac{l^-}{\kappa^- + \sigma^-} + \frac{l_{sep}}{\kappa_{sep}} + \frac{l^+}{\kappa^+ + \sigma^+} + R_f^{cel} \right), \quad (4.42)$$

donde la caída de potencial debida a la película del material activo de ambos electrodos se aglomera en el parámetro único

$$R_f^{cel} = \frac{R_f^-}{a^- \ell^-} + \frac{R_f^+}{a^+ \ell^+}, \quad (4.43)$$

en el que los parámetros R_f^\mp , a veces denotados en la literatura como R_{SEI}^\mp (Luo *et al.*, 2013), se pueden traducir, por cada electrodo, como resistencia óhmica filmica de interfaz sólida de electrolito, o bien como resistencia óhmica de película de electrodo.

En la Tabla C.1 se exhiben los valores que conforman de las variables que constituyen a las ecuaciones (4.42) y (4.43) para la celda de ejemplo estudiada. La resistencia filmica superficial total combinada de ambos electrodos R_f^{cel} de la celda de ejemplo, la cual se calibró de $20 \Omega \text{ cm}^2$ a $27 \Omega \text{ cm}^2$ para contemplar resistencias filmicas superficiales relativamente altas. En dicha tabla se reportan los valores de densidades de corriente de intercambio Fj_0^\mp como constantes, aunque las densidades de flujo de intercambio j_0^\mp que los definen son realmente funciones que dependen de las concentraciones superficiales (véase el proceso de simplificación del SPM detallado en el Capítulo 2 de Romero (2015)[pp.20-26] de cada electrodo).

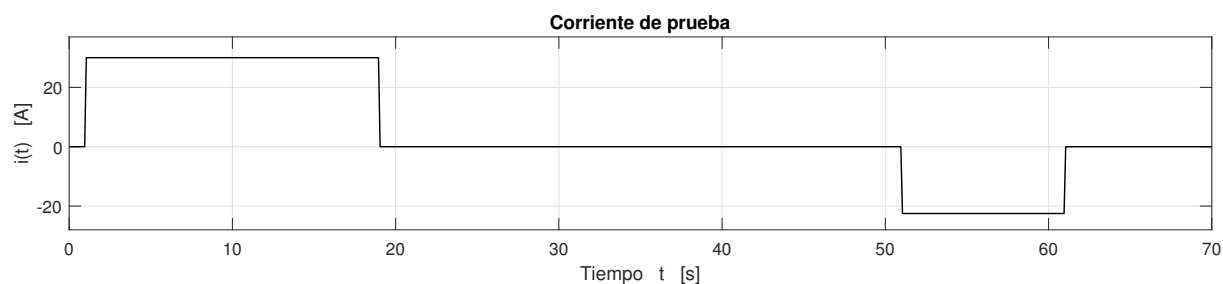
La señal de prueba es el HPPC (hybrid pulse power characterization) (U.S. DOE, 2003), el cual consiste en un pulso de descarga de 30 A de amplitud y 18 s de duración, 32 s de relajación a circuito abierto (0 A) y un pulso de recarga de -22.5 A de 10 s de duración, como se muestra en la Figura 4.7a. En la misma figura se compara la tensión usada como referencia contra datos recuperados de (Smith y Wang, 2006b), los cuales corresponden a pruebas experimentales hechas sobre la celda de ejemplo durante un ciclo de HPPC, y cuya composición se supone es $\text{LiC}_6(\text{grafito})\text{-LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. Por otro lado, el SoC inicial (promedio) se ajustó de 58.3 % a 57 % para otorgar claridad visual a las escalas numéricas de algunas de las simulaciones.

Como se observa, a pesar de no tomar en cuenta el proceso en la solución electrolítica y de considerar uniforme el proceso de intercalación con respecto a la posición a lo largo de los electrodos, entre otras suposiciones «fuertes» de la deducción del SPM (ver las Secciones 2.1 a 2.3 de Romero (2015)), la respuesta a corrientes de $5C = 30$ A (5 veces la corriente relativa a la capacidad nominal) es prácticamente idéntica a los datos recuperados de la literatura, lo cual verifica las validaciones del SPM reportadas en Di Domenico *et al.* (2008, 2010) para un ciclo completo del HPPC; únicamente existen pequeñas discrepancias a partir de $t = 51$ s debidas a picos de corriente que las soluciones usadas como referencia no reproducen por falta de información (no están documentadas ni la amplitud ni la duración de los picos). Los datos experimentales de (Smith y Wang, 2006b), garantizan que la señal de prueba del ciclo HPPC es adecuada como candidata para probar la validez de modelos, ya que sobreexige con creces la capacidad de carga de la celda y al ser un escenario tan demandante, puede garantizarse un mejor desempeño de los SPMR ante regímenes de carga y descarga más laxos de corrientes menores, las cuales se engloban dentro de las tasas $C \leq 1$ para las que el SPM es un modelo aceptable (Chaturvedi *et al.*, 2010).

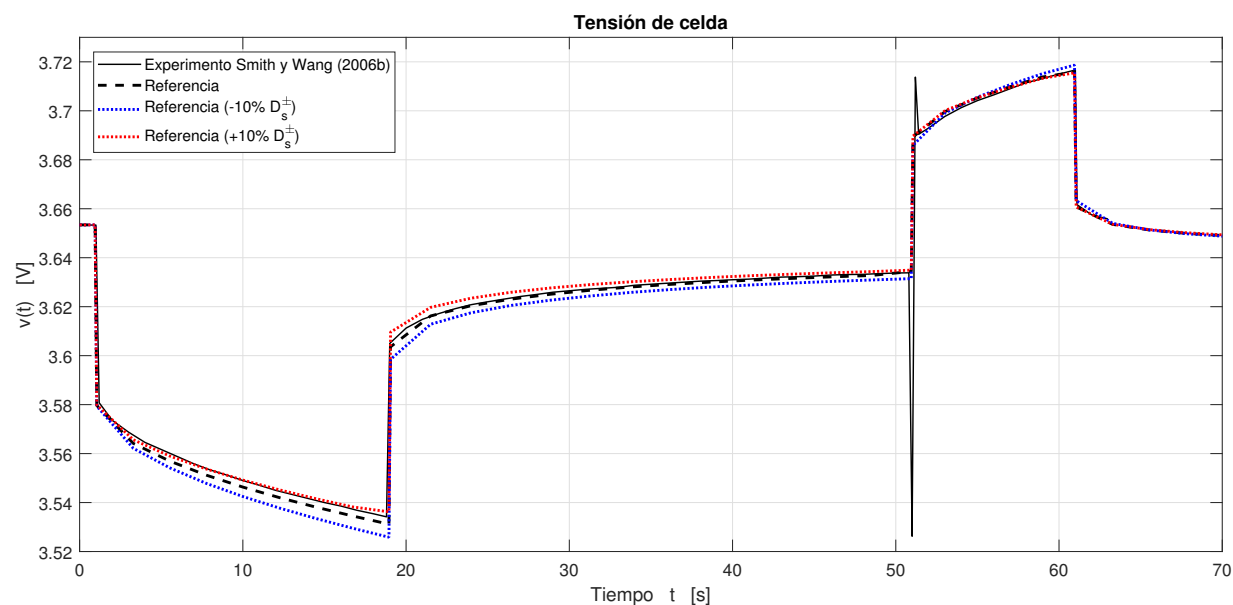
En simulaciones, el SPM de referencia bajo el régimen dado por la señal de prueba del HPPC refleja un muy buen desempeño, que aunque se contrapone a la aseveración de Chaturvedi *et al.* (2010), que afirma que el SPM falla estrepitosamente en su descripción para corrientes mayores a 1C, sobre todo para celdas de Li-ion de alta energía, cabe subrayar que Chaturvedi *et al.* (2010) no presentan la validez del SPM en comparaciones minuciosas de tasas C para celdas de Li-ion con capacidades de carga mayores a 3Ah, como la celda dedicada a VEHs que posee una capacidad de carga de 6Ah, empleada como sujeto de prueba en (Smith y Wang, 2006b). Con lo cual, la restricción impuesta en 1C es poco significativa para el estudio de desempeño de modelos bajo regímenes de pruebas extremos como el ciclo HPPC. Por otro lado, no debe olvidarse que

el proceso en la solución electrolítica puede limitar la capacidad de la celda bajo regímenes de carga o descarga sostenida (de duración muy larga), aunque dicho fenómeno no se manifieste en la tensión de salida.

Para comparar el desempeño de los SPMRs propuestos como los mejores en esta investigación respecto de los submodelos FEM de referencia, se varían los coeficientes de difusión D_s^\pm de estos últimos, incrementando o disminuyendo ambos en un 10 % de sus valores nominales dados en la Tabla C.1, y sus gráficos se presentan en la Figura 4.7b, en la que se observa una banda alrededor de la tensión dada por la referencia proveniente de los submodelos FEM con coeficientes de difusión nominales. La idea de establecer esta banda es observar cuánto se alejan las descripciones de los SPMRs propuestos como los mejores en el Capítulo 3, respecto de pequeñas variaciones en los coeficientes de difusión de los submodelos FEM de referencia.



(a) Corriente de prueba



(b) Tensión de celda

Figura 4.7: Respuestas de modelo FEM de referencia de orden alto contra datos experimentales

4.6.2. Tensiones de celda

En la Figura 4.8, se muestran los errores de las tensiones provistas por los SPMR-2e (imagen superior), del SPMR-1e de electrodo positivo (imagen central), y del SPMR-1e de electrodo negativo (imagen inferior); todas respecto de la tensión de referencia dada por el modelo de doble electrodo explicado en la Figura 4.7b, cuyos electrodos se describen cada uno por un submodelo

FEM sobre una malla de 200 puntos como el utilizado y explicado en los Capítulos 2 y 3.

De modo parecido a la Figura 4.7b, las gráficas denominadas «referencia» en la Figura 4.8, se deben entender como sigue: en la Figura 4.8-superior se refieren a la tensión de celda aumentando o decrementando ambos coeficientes de difusión para ambos submodelos FEM de los electrodos; en la Figura 4.8-central, se refieren a incrementar o decrementar el coeficiente de difusión del submodelo de referencia FEM de orden 200 del electrodo positivo; y en la Figura 4.8-inferior, se refiere a aumentar o disminuir el coeficiente de difusión del submodelo de referencia FEM de orden 200 del electrodo negativo. En todos los casos, la tensión de celda resultante, se compara con la tensión de celda de referencial exhibida en la Figura 4.7b.

Como en el Capítulo 3 se determinó que el mejor esquema de reducción de orden de modelos es el modelo SRG-TBR, se toma el modelo correspondiente a este esquema como modelo insignia básico para modelar la dinámica del vector de estado de todos los SPMRs, tanto para los de doble electrodo y electrodo pseudo doble (Figura 4.8-superior), como para los de electrodo único positivo (Figura 4.8-central) y electrodo único negativo (Figura 4.8-inferior): he allí la razón de la nomenclatura SRG-TBR al inicio de todos los SPMRs comparados en la Figura 4.8.

Ahora bien, la etiqueta SRG-TBR-NL se refiere a la tensión de celda constituida por los potenciales de equilibrio 4.7 descritos por las expansiones no lineales de Redlich-Kister explicadas en el Anexo D: como es natural, es esperable y evidente que la tensión dada por estas funciones no lineales sean las de menor error para todos los SPMRs.

Las tensiones denotadas sólo como SRG-TBR son tensiones de celda cuyas diferencias de potenciales de equilibrio fueron linealizadas por LSLR, proceso explicado en la Sección 4.5. Los paréntesis al final de las etiquetas (n=5, 8 ó 10) se refieren al orden del SPMR del que proviene la tensión: orden n=5 es para los SPMRs de electrodo único (SPMR-1e); orden n=10 es para el SPMR de electrodo doble (SPMR-2e); y n=8 es el orden de los SPMRs de electrodo pseudo-doble (SPMR-p2e). Las tensiones de los modelos SRG-TBR de electrodo único (Figuras 4.8 central e inferior), provienen ambas de la realización (A.1) del modelo SRG-TBR explicado en el Apéndice A. Para modelo SRG-TBR de electrodo doble (Figura 4.8 superior), se toma la misma realización (A.1) para cada electrodo, con lo que el orden del SPMR-2e es en total 10, por ser de orden 5 cada submodelo de electrodo.

Para los SPMRs de electrodo pseudo-doble SRG-TBR-p2e (Figura 4.8-superior), se toman sólo las primeras 4 filas y columnas de las matrices que componen la realización (A.1) para el electrodo que se conserva completo, denotado con signo positivo o negativo entre paréntesis en las etiquetas de los gráficos; con lo cual, el submodelo del electrodo completo (con dinámica de integrador) es de orden 4. El otro electrodo, el que sólo posee dinámica Hurwitz, proviene de conservar las últimas 4 filas y columnas de las matrices que conforman la realización (A.1), con lo cual, el submodelo del electrodo incompleto es de orden 4 y, en consecuencia, el orden total de los SPMRs de electrodo pseudo-doble es 8.

Para todas las simulaciones de la Figura 4.8-central y de la Figura 4.8-inferior se observa que, como las constantes de tiempo de los electrodos son de magnitud comparable, las predicciones de la tensión de salida tanto de los SPMR-1e de electrodo positivo, como de electrodo negativo se mantienen ambos cerca de la tensión de referencia. En la Figura 4.8-central, el mayor error que presenta el SPMR-1e de tensión linealizada SRG-TBR de electrodo positivo es de poco más de 4 mV; y en la Figura 4.8 inferior, el error que muestra el SPMR-1e de tensión linealizada SRG-TBR de electrodo negativo es de máximo 4 mV. Es interesante notar los modelos de tensión linealizada SRG-TBR de electrodo único no son objetivamente peores al describir la tensión de celda respecto del SPMR-2e de tensión linealizada SRG-TBR de la Figura 4.8-superior.

Por los resultados de las simulaciones para los SPMRs de electrodo pseudo-doble en la

Figura 4.8-superior, no parece merecer la pena emplearlos, ya que no consiguen mejoría alguna en la descripción de la tensión de celda. Si hubiese que elegir algún SPMR-1e de tensión linealizada SRG-TBR, de acuerdo con los gráficos de la Figura 4.8, se optaría por el de electrodo negativo, ya que en la mayor parte de la simulación de la Figura 4.8-inferior, el error se mantiene por debajo de los 3 mV. Otra razón que apoya esta elección es que el electrodo negativo es, en general el de la dinámica dominante por ser el que presenta tiempos característicos mayores. De hecho, las observaciones de Romero (2015) ya exhibían la predilección por conservar el electrodo negativo para una celda de electrodos como la usada en estas simulaciones, que es para una celda de electrodos con compuestos $\text{LiC}_6(\text{grafito})\text{-LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$.

Los errores concernientes a los modelo FEM de referencia con coeficientes de difusión aumentados o disminuidos son cualitativamente consistentes en la pérdida de precisión ya que, cuanto menor es el coeficiente de difusión, mayor es el tiempo característico de la dinámica de difusión; y como se ha visto detalladamente en el capítulo 3 a tiempos característicos mayores, los modelos aproximados de la ecuación de difusión pierden precisión para describir la concentración superficial. Sin embargo, en la Figura 4.8-superior, es interesante notar que, el SPMR-1e de tensión linealizada SRG-TBR de electrodo negativo no es menos preciso que el modelo de referencia FEM con decremento del 10 % en el valor del coeficiente de difusión D_s .

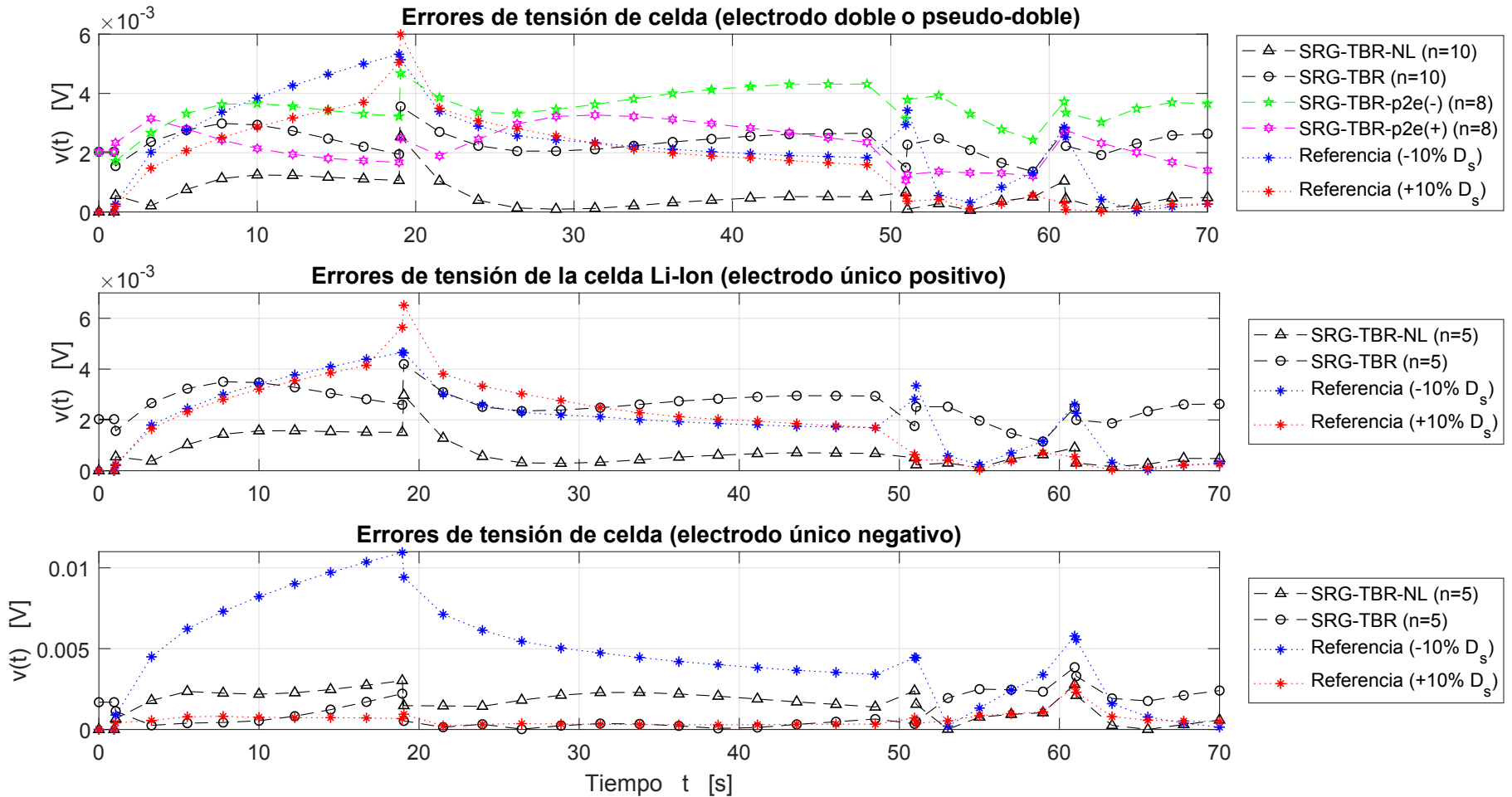


Figura 4.8: Error de tensión de celda de SPMRs de electrodo doble o pseudo-doble (superior), electrodo único positivo (central), y electrodo único negativo (inferior) [V]

4.6.3. Estados de carga crítico y promedio

En las Figuras 4.9a-superior y 4.11a-superior, se observa que las concentraciones superficiales ζ_s^\pm evolucionan de manera similar sin importar con respecto de qué electrodo se calculen. Esto se nota también en el comportamiento del SoC crítico de las Figuras 4.10a-superior y 4.12a-superior debido a las ecuaciones lineales (4.4.1) y (4.4.1) que relacionan las concentraciones superficiales con el SoC crítico. Los errores de las concentraciones superficiales y de los SoCs críticos mostrados en las Figuras 4.10b-superior y 4.12b-superior, muestran el mejor desempeño de los modelos SPMR-1e de electrodo único respecto de los modelos SPMR-p2e de electrodo pseudo-doble. Incluso, los SPMR-1e son más precisos que los modelos de referencia basados en FEM con coeficientes de difusión variados en un $\pm 10\%$.

En contraste, para las concentraciones promedio ζ_p^\pm de las Figuras 4.9a-inferior y 4.11a-inferior se notan errores de proporción, los cuales pueden atribuirse a errores de los valores de los límites estequiométricos al 0% del SoC promedio $\zeta_{0\%}^-$ y $\zeta_{0\%}^+$, así como de los valores de los límites estequiométricos al 100% del SoC promedio $\zeta_{100\%}^-$ y $\zeta_{100\%}^+$, todos tomados de (Smith y Wang, 2006b) y sin ningún ajuste posterior; en el SoC crítico, aunque hay errores de proporción debidos a errores de los valores de los límites estequiométricos, dichos errores no son tan pronunciados debido a que los tiempos característicos considerados no difieren severamente, lo cual permite con buena certeza, para la celda en particular considerada, expresar el SoC crítico con cualquier modelo sencillo de electrodo único.

En las Figuras 4.9a-inferior y 4.11a-inferior, para los dos modelos de electrodo pseudo-doble, se aprecia la misma clase de errores de proporcionalidad en las concentraciones promedio que los explicados en los SPMRs de partícula única. Naturalmente, este error de proporción también se nota en el SoC promedio de las Figuras 4.10a inferior y 4.12a inferior debido a las ecuaciones lineales (4.4.1) que asocian las concentraciones promedio ζ_p^\pm con el SoC promedio de la celda. A pesar de estos errores de proporción, es valioso mencionar que, para cada electrodo, la concentración promedio —y en consecuencia el SoC promedio— presentado por el modelo insignia SRG-TBR, prácticamente no exhibe error respecto de la concentración promedio —y del SoC promedio— exhibida por el submodelo FEM de referencia de cada electrodo.

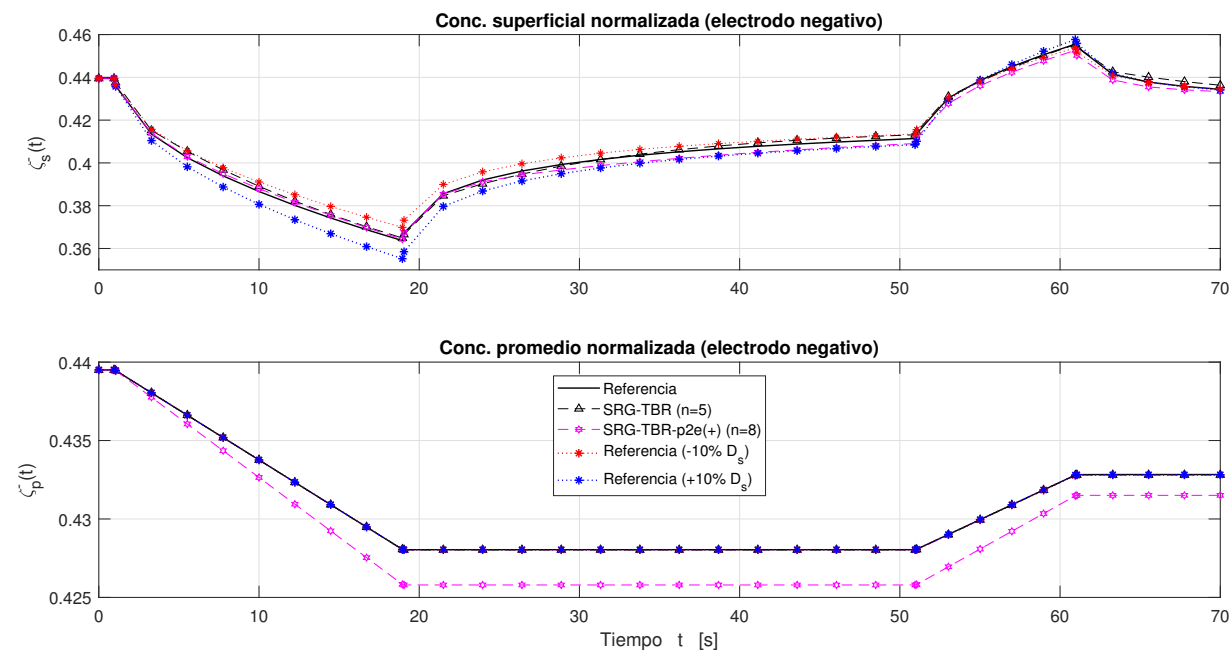
Puesto que el SoC promedio inicial es del 57%, eso implica que, mediante la relación (4.4.1), las concentraciones promedio iniciales son, para el electrodo negativo, $\zeta_p^-(t=0) = 0.4395$; y para el electrodo positivo, $\zeta_p^+(t=0) = 0.6544$. Para determinar los vectores de condiciones iniciales $\zeta_0^\pm \triangleq \zeta^\pm(t=0)$ de todos los SPMRs tipo-SRG-TBR, es decir, de los modelos no basados en FEM, es razonable suponer que las variables de estado que no representan la concentración promedio (las variables con dinámica Hurwitz) sean establecidas en cero, ya que la ecuación de difusión presenta dinámica estable y la variable concentración en todos los puntos a lo largo de la coordenada radial tiende al valor de la concentración promedio del electrodo. Con lo cual, los vectores de condiciones iniciales ζ_0^\pm resultan

$$\zeta_0^- = [0.4395 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0]^T, \quad y \quad \zeta_0^+ = [0.6544 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0]^T. \quad (4.44)$$

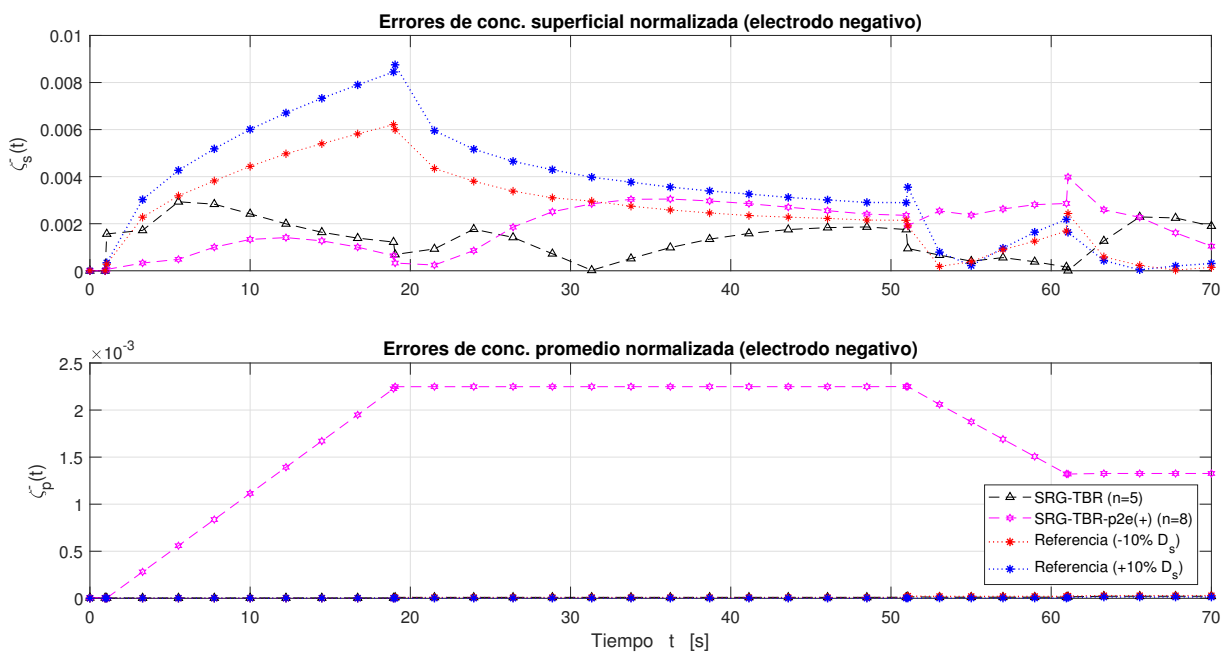
Como se ha expresado antes en 4.4.1, idealmente se puede calcular el SoC promedio con la concentración promedio de cualquier electrodo (negativo o positivo): como se puede observar al comparar las referencias de las Figuras 4.10a-inferior y 4.12a-inferior, ambos SoCs promedio de referencia resultan ser numéricamente muy similares, ya que sólo difieren en menos de un 0.5%. Esta diferencia se aprecia muy claramente también en las Figuras 4.10a inferior y 4.12a-inferior, si se compara el SoC promedio de la referencia con el SoC promedio provisto por los SPMR-p2e, ya

que la concentración promedio del electrodo incompleto o virtual se obtiene con la relación de SoC promedio equivalente 4.4.1 mediante los límites estequiométricos. De hecho, las diferencias en el SoC promedio entre la referencia y el modelo SPMR-p2e de electrodo pseudo-doble evaluado es, de acuerdo con las Figuras 4.10b-inferior y 4.12b-inferior, máximo de sólo el 0.4 %.

En la Figura 4.13, se exhibe el comportamiento de las concentraciones superficiales —y sus errores— del electrodo incompleto (o virtual) en los SPMRs de electrodo único. En la Figura 4.13b-superior se aprecia que el error máximo respecto de las referencias es de menos del 0.5 % para el SPMR-1e de electrodo negativo, y en la Figura 4.13b-inferior se visualiza de menos del 1 % para el SPMR-1e de electrodo positivo; lo cual, es otra buena razón para decantarse a elegir SPMRs de electrodo único negativo. Además, el error provisto por el SPMR-1e de electrodo negativo en la Figura 4.13b-superior es en general menor o igual que el error del modelo de referencia con variaciones de ± 10 % en coeficiente de difusión. En contraste, el error presentado por el SPMR-1e de electrodo positivo en la Figura 4.13b-inferior es casi siempre mayor que el error del modelo de referencia con variaciones de ± 10 % en coeficiente de difusión.

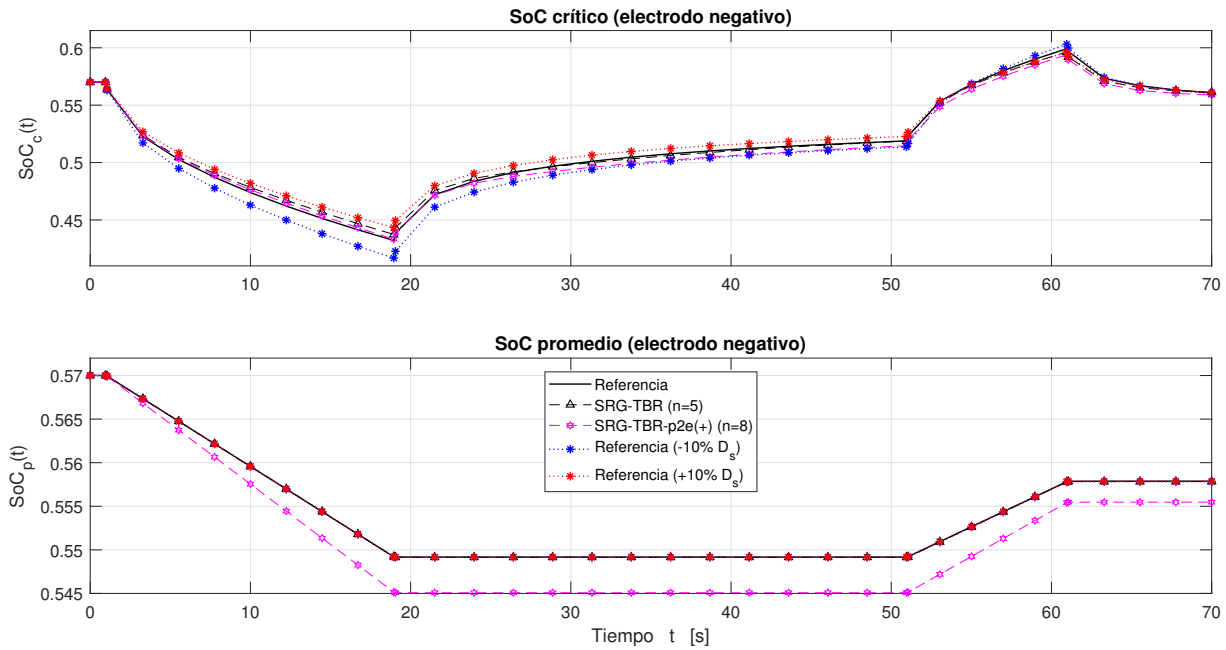


(a) Concentraciones superficial y promedio en electrodo negativo

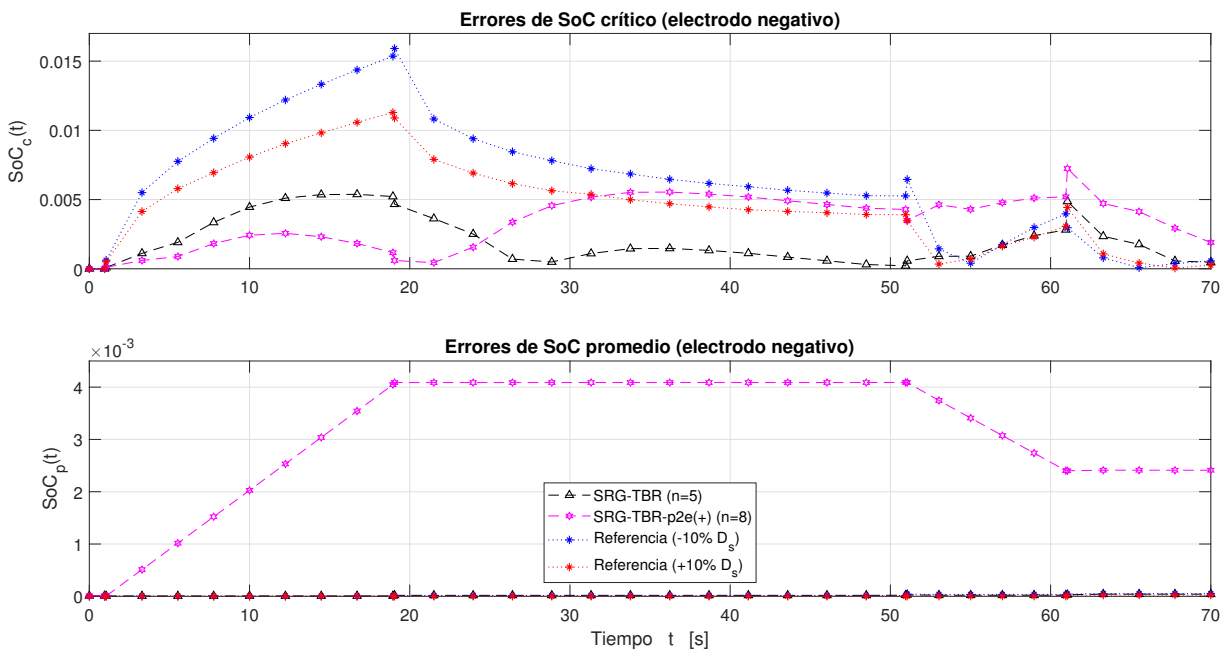


(b) Errores de concentraciones superficial y promedio en electrodo negativo

Figura 4.9: Concentraciones superficial y promedio en electrodo negativo (escala relativa de 0 a 1)



(a) Estados de carga crítica y promedio dados por electrodo negativo



(b) Errores de estados de carga crítica y promedio dados por electrodo negativo

Figura 4.10: Estados de carga crítica y promedio provistos por electrodo negativo (escala relativa de 0 a 1)

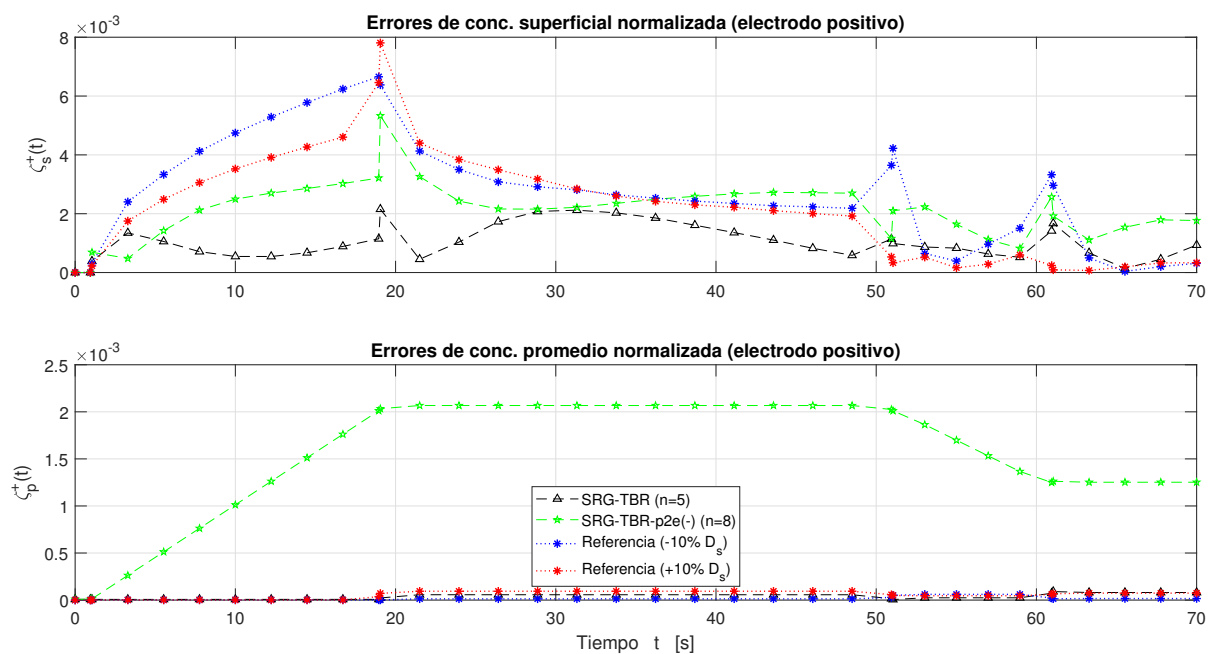
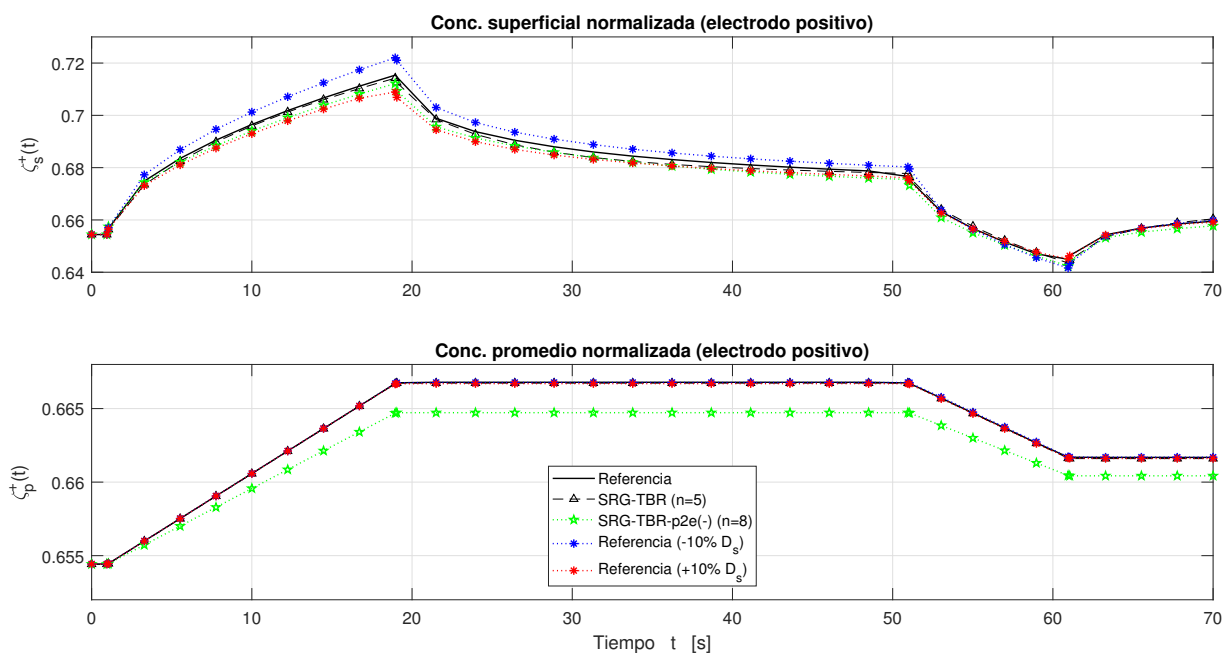
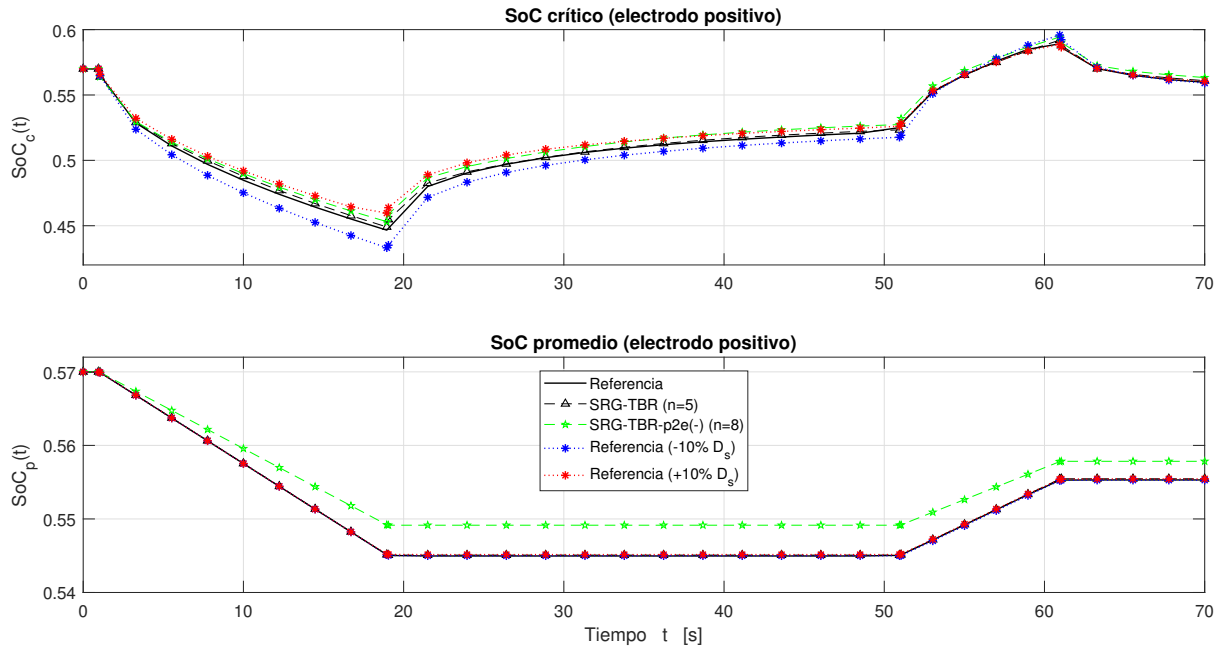
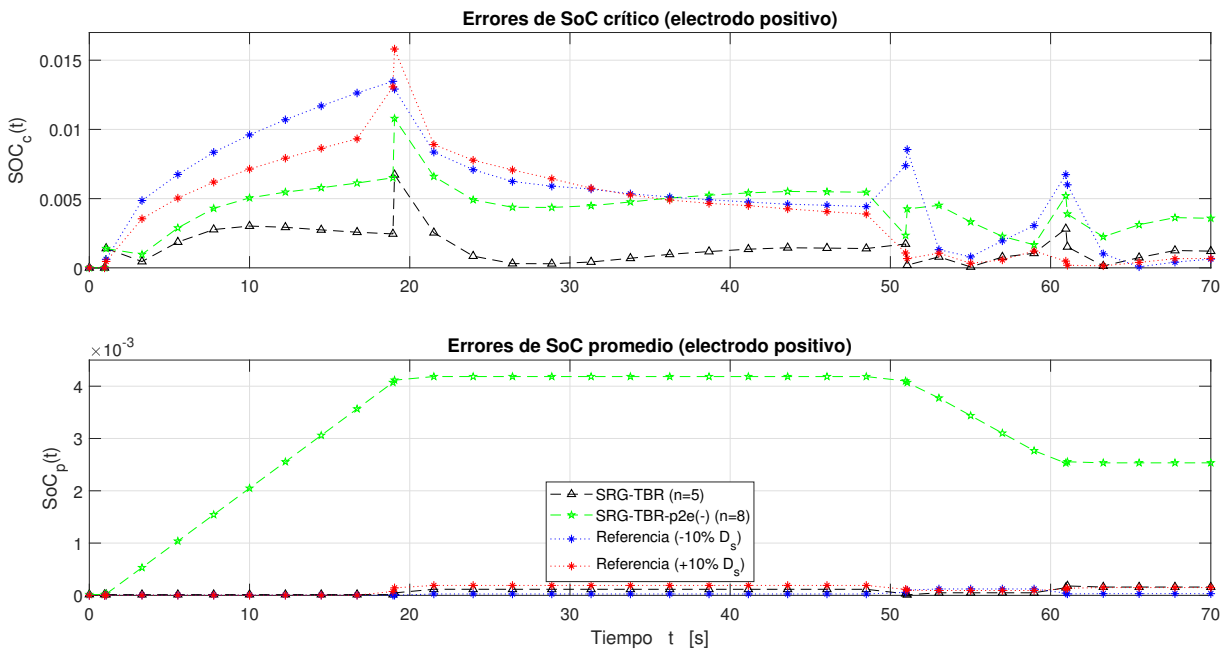


Figura 4.11: Concentraciones superficial y promedio provistas por electrodo positivo

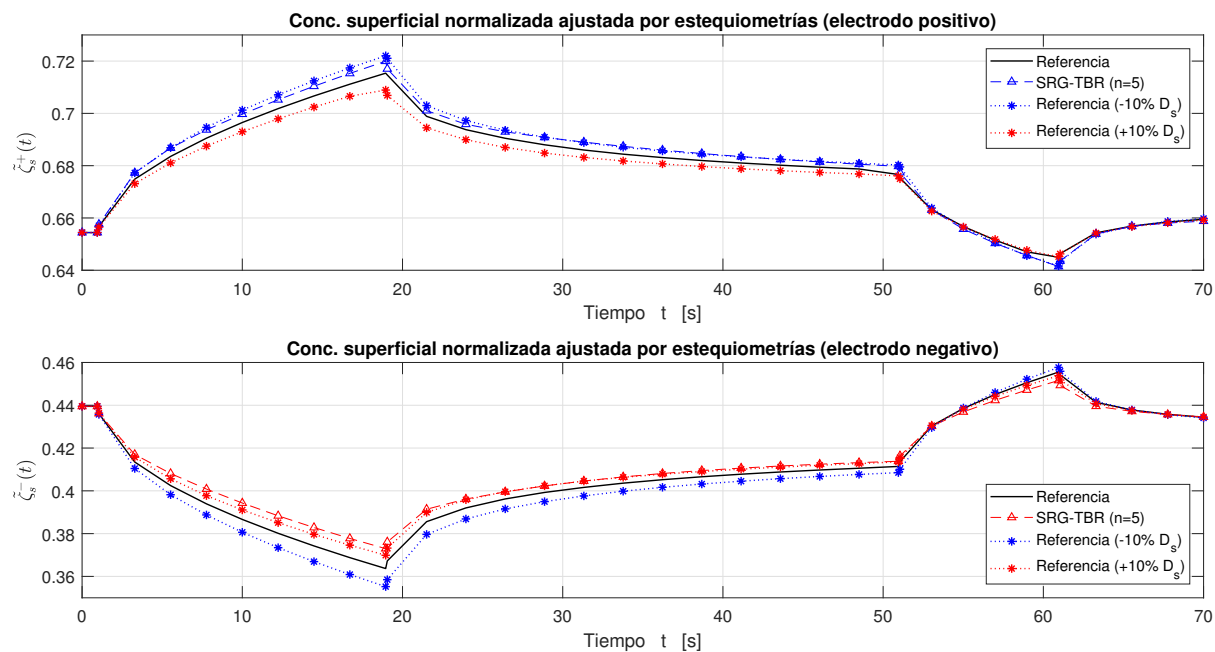


(a) Estados de carga crítica y promedio dados por electrodo positivo

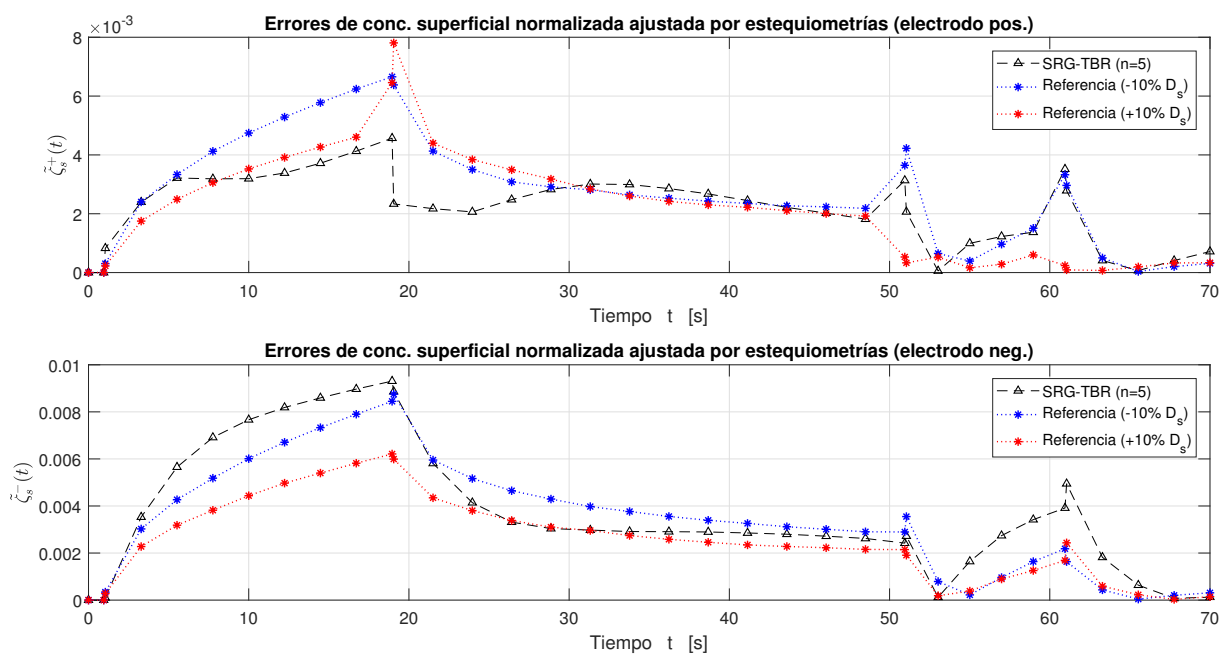


(b) Errores de estados de carga crítica y promedio dados por electrodo positivo

Figura 4.12: Estados de carga crítica y promedio (escala relativa de 0 a 1)



(a) Concentraciones superficiales ajustadas por estequiometrías



(b) Errores de concentraciones superficiales ajustadas por estequiometrías

Figura 4.13: Concentraciones superficiales $\tilde{\zeta}^-$ y $\tilde{\zeta}^+$ en electrodos virtuales (incompletos) de los SPMR-1e

4.7. Observador de Luenberger ilustrativo

A partir del modelo insignia SPMR-1e de electrodo único negativo con tensión de celda linealizada por LSLR (4.40), explicado y comparado en los gráficos anteriores, se diseña un sencillo observador de Luenberger con fines puramente ilustrativos. A continuación se reescribe el SPMR-1e cuyos estados se pretenden reconstruir

$$\dot{\zeta}^{-}(t) = \vartheta_a^{-} A \zeta^{-}(t) - \vartheta_b^{-} B i_d(t) \quad \text{con} \quad \zeta^{-}(0) = \zeta_0^{-}, \quad (4.45a)$$

$$v_d(t) = a_0^{-} + a_1^{-} \zeta_s^{-}(t) - (\varrho_0^{-} + \varrho_0^{+} + \vartheta_d) i_d(t), \quad (4.45b)$$

$$\tilde{\zeta}_s^{+}(t) = -k_1^{+} \zeta_s^{-}(t) + k_0^{+}, \quad \zeta_s^{-}(t) = C^{-} \zeta^{-}(t) - \frac{\vartheta_b^{-}}{\vartheta_a^{-}} D i_d(t), \quad (4.45c)$$

donde, en la ecuación (4.45b), las impedancias debidas a la cinética de las reacciones ϱ_0^{-} y ϱ_0^{+} son constantes, como se ha supuesto antes en (4.42); y además, por simplicidad de notación, se omiten los superíndices de las matrices (A^{-} , B^{-} , C^{-} , D^{-}) que indican que se trata del electrodo negativo.

Con objeto de mantener el análisis en frecuencias normalizadas, como se ha hecho en toda la tesis, se aplica la normalización de dominio temporal $\tau = (\vartheta_a^{-})t$ al modelo (4.45). Por otro lado, para facilitar el diseño del observador, la tensión de celda que se utiliza en el diseño del observador es la tensión sesgada $v_d^* = v_d - a_0^{-}$ debido al coeficiente independiente de la aproximación LSLR de la diferencia de potenciales de equilibrio explicada en la Sección (4.5). Hechas estas aclaraciones, el modelo normalizado en tiempo —y, por consiguiente, en frecuencia— con tensión sesgada es

$$\dot{\zeta}^{-}(\tau) = A \zeta^{-}(\tau) - (\vartheta_b^{-}/(\vartheta_a^{-})) B i_d(\tau) \quad \text{con} \quad \zeta^{-}(0) = \zeta_0^{-}, \quad (4.46a)$$

$$v_d^*(\tau) = a_1^{-} \zeta_s^{-}(\tau) - (\varrho_0^{-} + \varrho_0^{+} + \vartheta_d) i_d(\tau), \quad (4.46b)$$

$$\tilde{\zeta}_s^{+}(\tau) = -k_1^{+} \zeta_s^{-}(\tau) + k_0^{+}, \quad \zeta_s^{-}(\tau) = C \zeta^{-}(\tau) - \frac{\vartheta_b^{-}}{\vartheta_a^{-}} D i_d(\tau). \quad (4.46c)$$

Así, para el modelo (4.46), de corriente de celda $i_d(\tau)$ como entrada, y la tensión sesgada $v_d(\tau)$ como salida, su función de transferencia normalizada en frecuencia $\bar{H}(\bar{s}) \triangleq v_d(\bar{s})/i_d(\bar{s})$ es

$$\bar{H}(\bar{s}) = \frac{(11.9073)\bar{s}^4 + (1.6516 \times 10^5)\bar{s}^3 + (1.3556 \times 10^8)\bar{s}^2 + (1.1424 \times 10^{10})\bar{s} + (1.0626 \times 10^{11})}{\bar{s}^5 + \underbrace{(8.3294 \times 10^4)}_{a_1} \bar{s}^4 + \underbrace{(2.4764 \times 10^8)}_{a_2} \bar{s}^3 + \underbrace{(5.7458 \times 10^{10})}_{a_3} \bar{s}^2 + \underbrace{(1.3409 \times 10^{10})}_{a_4} \bar{s} + \underbrace{0}_{a_5}}, \quad (4.47)$$

en la que se ordenan y denotan los coeficientes a_i del polinomio característico del modelo normalizado. Según la metodología de diseño de observadores de Luenberger explicada en (Ogata, 2010, p.755), el vector de ganancias del observador $L \in \mathbb{R}^{q^{-} \times 1}$ se calcula, mediante las matrices denotadas en negritas, como

$$L = \mathbf{Q} \begin{bmatrix} \alpha_n - a_n \\ \alpha_{n-1} - a_{n-1} \\ \vdots \\ \alpha_1 - a_1 \end{bmatrix}, \quad (4.48)$$

donde los coeficientes α son los coeficientes del polinomio característico del observador a diseñar y se ordenan de la misma manera que los del polinomio característico del modelo normalizado. A su vez, la matriz $\mathbf{Q} = (\mathbf{W}\mathbf{N}^*)^{-1}$ se conforma de la matriz de observabilidad

$$\mathbf{N} = a_1^- \left[\mathbf{C}^* \quad \mathbf{A}^*\mathbf{C}^* \quad \dots \quad (\mathbf{A}^*)^{n-1}\mathbf{C}^* \right], \quad (4.49)$$

en la que las matrices \mathbf{A} y \mathbf{C} son las matrices dinámicas y de salida del modelo a observar; y de la matriz \mathbf{W} que contiene los coeficientes del polinomio característico, ordenados como en la función de transferencia (4.47), del siguiente modo

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} a_{n-1} & a_{n-2} & \dots & a_1 & 1 \\ a_{n-2} & a_{n-3} & \dots & 1 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ a_1 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (4.50)$$

Con este método de diseño de ganancias para observadores de Luenberger, se puede comenzar por construir la matriz de observabilidad del modelo a observar. Para el modelo (4.46) en particular, su matriz de observabilidad es

$$\mathbf{N} = a_1^- \left[\mathbf{C}^* \quad \mathbf{A}^*\mathbf{C}^* \quad \dots \quad (\mathbf{A}^*)^{q-1}\mathbf{C}^* \right]; \quad (4.51)$$

y los polos y ceros de su función de transferencia normalizada (4.47) se muestran en la Tabla 4.4, mientras que los polos del polinomio característico del observador normalizado se fijan en los valores presentados en la Tabla 4.5.

Tabla 4.4: Polos y ceros de función de transferencia normalizada

Polo	Valor	Cero	Valor
\bar{p}_1	0	\bar{z}_1	0
\bar{p}_2	-26.2894	\bar{z}_2	-10.6233
\bar{p}_3	-224.9188	\bar{z}_3	-83.2430
\bar{p}_4	-2.8270×10^3	\bar{z}_4	-776.2295
\bar{p}_5	-8.0216×10^4	\bar{z}_5	-1.3000×10^4

Tabla 4.5: Polos del observador normalizado

Polo	Valor
\bar{p}_1^*	-3000
\bar{p}_2^*	-26.3157
\bar{p}_3^*	-225.1437
\bar{p}_4^*	-2.8299×10^3
\bar{p}_5^*	-8.0296×10^4

De acuerdo con los valores provistos en la Tabla 4.5, el polo del observador normalizado \bar{p}_1^* , correspondiente a la dinámica marginalmente estable del modelo normalizado dada por $\zeta_1^- \equiv \zeta_p^-$, se establece en -3000. Este valor se eligió para visualizar claramente la convergencia de la variable

de estado ζ_1^- , correspondiente a la concentración promedio ζ_p^- , que es la que define el SoC promedio. Como el sistema es muy rígido, ya que los valores propios Hurwitz del modelo normalizado son proporcionalmente muy altos respecto de los más bajos, se variaron muy ligeramente los polos del observador correspondientes a las variables de estado Hurwitz del modelo normalizado, por lo que los polos del observador se colocaron una milésima más rápidos que los del modelo normalizado, es decir, se multiplicaron todos los polos Hurwitz de la Tabla 4.4 por 1.001 para obtener los valores propios Hurwitz de la Tabla 4.5.

El valor de -3000 para el polo correspondiente a la primera variable de estado del observador $\hat{\zeta}_1^-$ puede parecer muy alto en escala frecuencial normalizada, pero al multiplicarse por el factor $D_s^-/(R_s^-)^2 = 0.0002$ dada la normalización de frecuencias angulares $\omega = (D_s^-/(R_s^-)^2)\bar{\omega}$, el valor del polo correspondiente a la primera variable de estado del observador $\hat{\zeta}_1^-$ resulta $p_1 = -0.6$, con lo cual, al transcurrir de 3 a 5 veces la frecuencia angular característica $\omega_1 = 0.6$, es decir, a los 3 segundos de simulación, se esperaría que la variable de estado del observador $\hat{\zeta}_1^-$ coincida en más de un 90 % con el valor de la variable de estado ζ_1^- del modelo.

Dicho esto, con los valores de polos del observador dados, el polinomio característico de la función de transferencia normalizada del observador resulta

$$P_{obs}(\bar{s}) = \bar{s}^5 + \underbrace{(8.6377 \times 10^4)}_{\alpha_1} \bar{s}^4 + \underbrace{(4.9827 \times 10^8)}_{\alpha_2} \bar{s}^3 + \underbrace{(8.0204 \times 10^{11})}_{\alpha_3} \bar{s}^2 + \underbrace{(1.7424 \times 10^{14})}_{\alpha_4} \bar{s} + \underbrace{(4.0388 \times 10^{15})}_{\alpha_5}, \quad (4.52)$$

del que se obtienen los coeficientes ordenados α . Con esto último, se aplica el método antes descrito para diseñar el vector de ganancias \mathbf{L} , obteniendo

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} 4.0363 \times 10^3 \\ -3.6012 \\ 1.4155 \\ 9.7112 \\ 33.5386 \end{bmatrix} \quad (4.53)$$

el cual se denota en negritas: no se debe olvidar que, como se decidió diseñar el observador en tiempo y frecuencia normalizados, y como el parámetro $\vartheta_a^- = (D_s^-/(R_s^-)^2)$; entonces, para obtener las ganancias adecuadas del observador en tiempo real, sólo es necesario multiplicar el vector \mathbf{L} por el parámetro ϑ_a^- , que es finalmente el inverso del tiempo característico. Así, se obtendrá el vector de ganancias para el observador en tiempo real $L \triangleq \vartheta_a^- \mathbf{L}$, que resulta entonces

$$L = \vartheta_a^- \mathbf{L} = \begin{bmatrix} 7.9390 \times 10^{-1} \\ -7.0832 \times 10^{-4} \\ 1.9101 \times 10^{-3} \\ 6.5967 \times 10^{-3} \end{bmatrix}. \quad (4.54)$$

El vector de condición inicial del observador $\hat{\zeta}_0^- \triangleq \hat{\zeta}^-(t=0)$ se establece al 90 % de los valores del vector de condición inicial ζ_0^- (4.44) del submodelo de electrodo negativo. es decir, $\hat{\zeta}_0^- = 0.9\zeta_0^-$.

El observador en tiempo real t es entonces

$$\dot{\hat{\zeta}}^-(t) = \vartheta_a^- A \hat{\zeta}^-(t) - \vartheta_b^- B i_d(t) + L(\hat{v}_d^* - v_d^*) \quad \text{con} \quad \hat{\zeta}^-(0) = \hat{\zeta}_0^-, \quad (4.55a)$$

$$\hat{v}_d^*(t) = a_1^- \hat{\zeta}_s^-(t) - (\varrho_0^- + \varrho_0^+ + \vartheta_d) i_d(t), \quad (4.55b)$$

$$\hat{\zeta}_s^+(t) = -k_1^+ \hat{\zeta}_s^-(t) + k_0^+, \quad \hat{\zeta}_s^-(t) = C \hat{\zeta}^-(t) - \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} D i_d(t); \quad (4.55c)$$

y la dinámica de error del vector de estado $e \triangleq \hat{\zeta}^- - \zeta^-$ está dada por la ecuación

$$\dot{e} = (\vartheta_a^- A - \vartheta_a^- a_1^- \mathbf{L}C)e. \quad (4.56)$$

Finalmente, a la ecuación de la tensión sesgada observada (4.55b) se le suma el coeficiente a_0^- para obtener tensión de salida sin sesgo observada $\hat{v}_d(t)$ que convergerá al valor de la tensión de celda $v_d(t)$. El observador aquí presentado es totalmente dependiente de conocer la función que caracteriza a los potenciales de equilibrio, y de saber el tiempo característico que rige la dinámica del electrodo modelado.

Los resultados del observador de Luenberger para la tensión de celda, concentración superficial, promedio, y SoCs crítico y promedio se muestran respectivamente en las Figuras 4.14, 4.15 y 4.16. El seguimiento de tensión de celda del observador se graficó junto con el modelo de referencia y los datos experimentales de la Figura 4.7 explicados antes. Para la concentración y SoC promedio, se nota en las Figuras 4.15b y 4.16b que al transcurrir de 3 a 5 veces la frecuencia característica $\omega_0 = 0.6$, es decir, a los 3 segundos de simulación, se tiene más del 90 % de coincidencia en la estimación de dichas variables. El comportamiento del resto de variables de estado se ha omitido debido a que dichas variables no poseen ningún significado físico de interés.

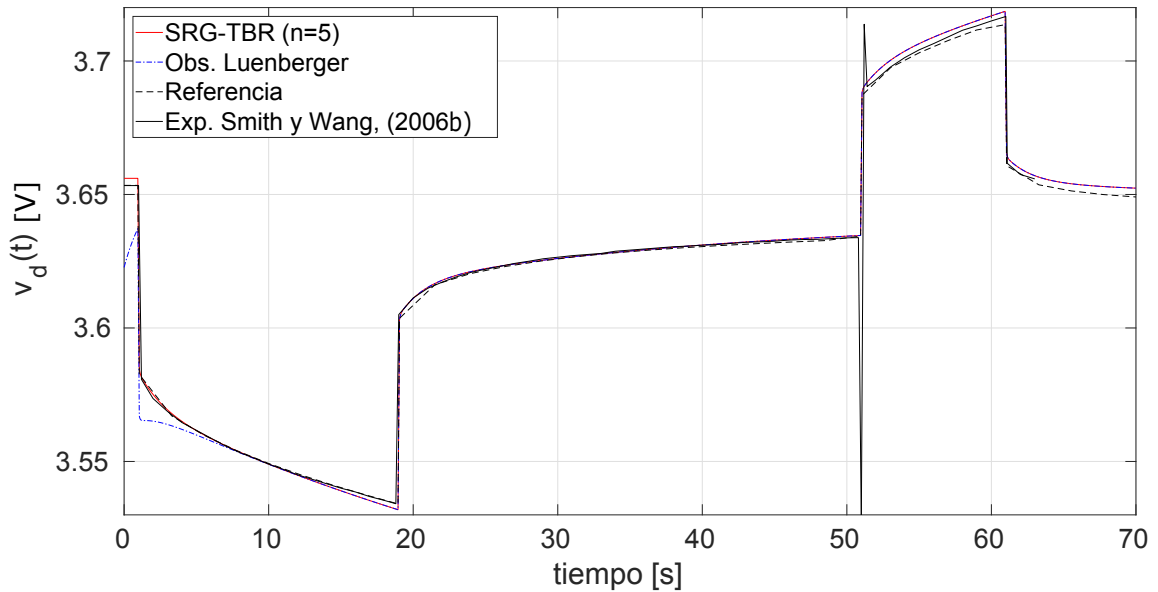
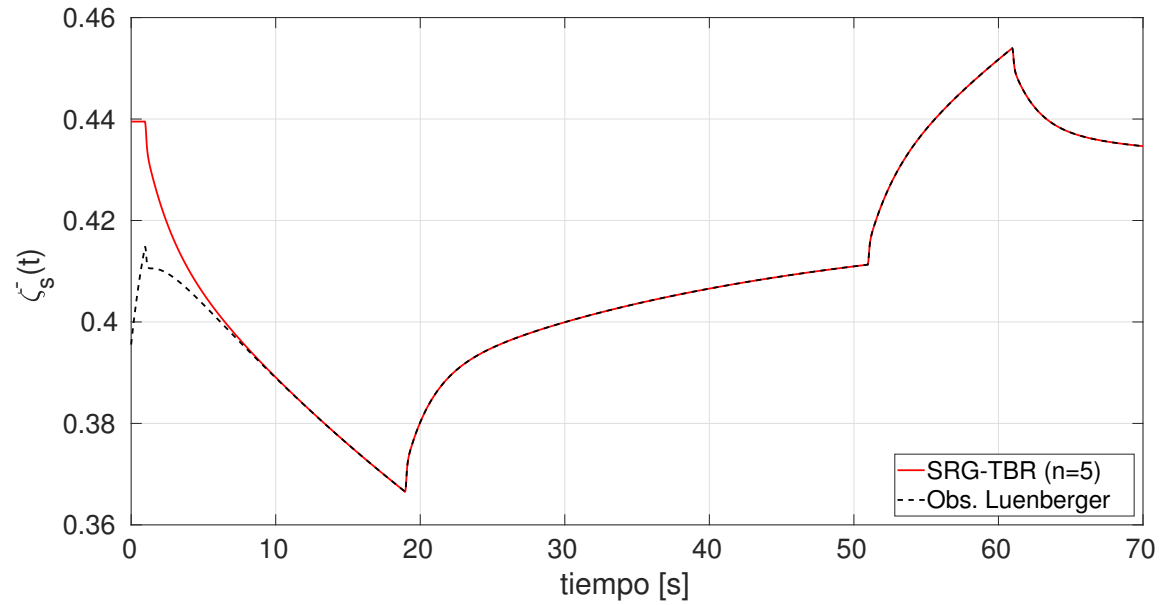
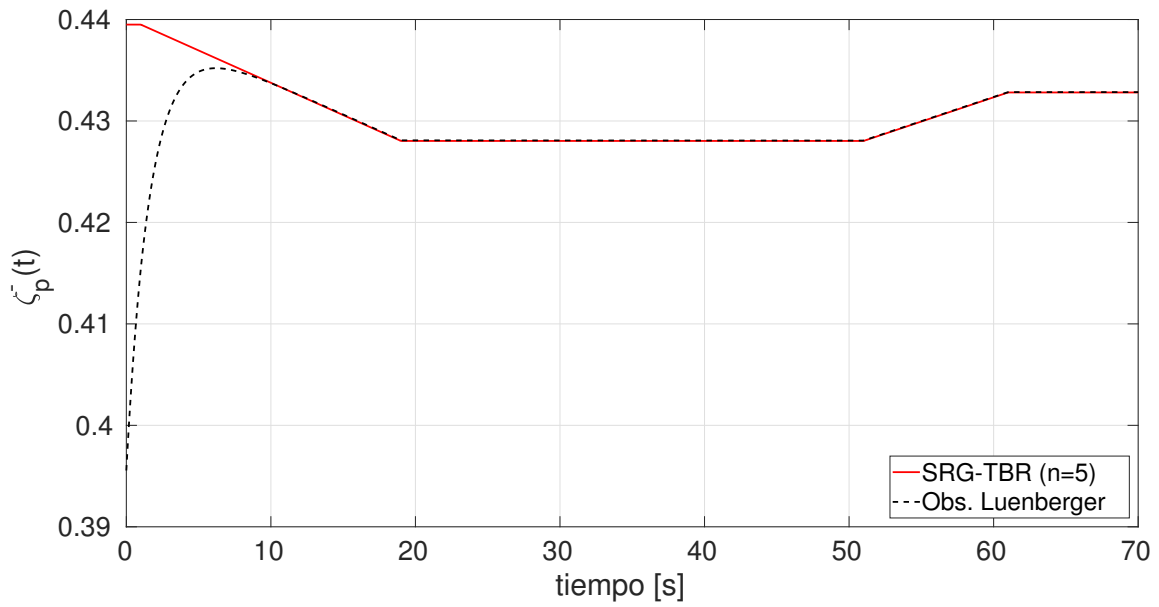


Figura 4.14: Tensión de celda provista por el observador Luenberger

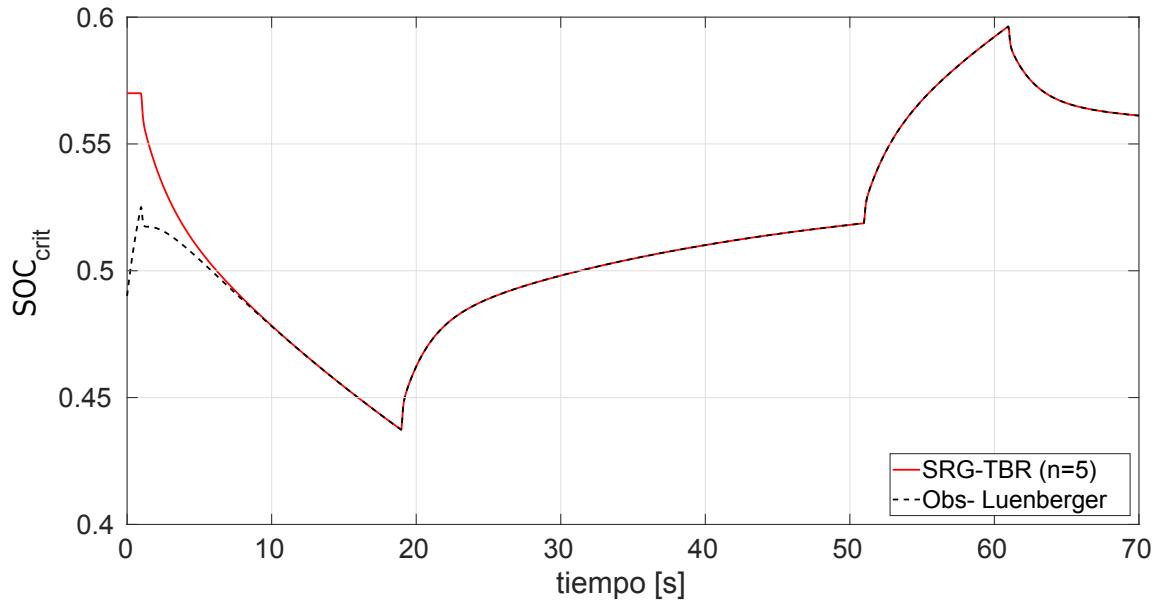


(a) Concentración superficial

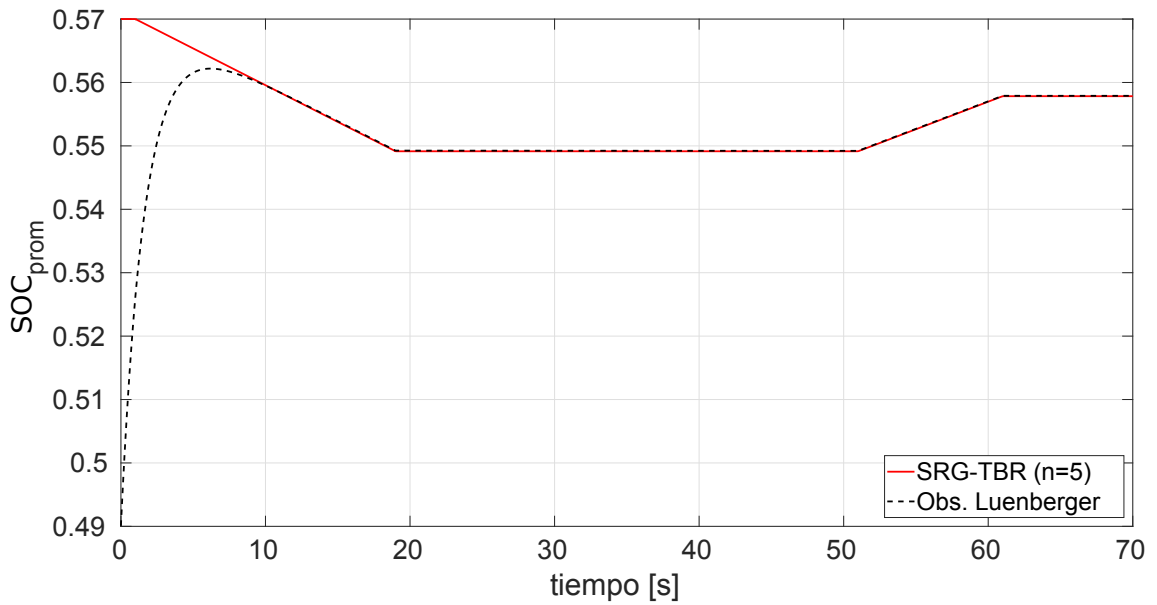


(b) Concentración promedio

Figura 4.15: Concentraciones superficial y promedio provistas por el observador Luenberger (en escala relativa de 0 a 1)



(a) Estado de carga (SoC) crítico



(b) Estado de carga (SoC) promedio

Figura 4.16: Estados de carga crítico y promedio provistos por el observador Luenberger (en escala relativa de 0 a 1)

4.8. Conclusiones de capítulo

Las modelos reducidos de electrodo único cuyas tensiones de celda poseen potenciales de equilibrio aproximados por análisis de regresión lineal basado en cuadrados mínimos, poseen una amplia validez para describir las concentraciones superficiales dentro de los límites estequiométricos de los electrodos. En la celda de ejemplo, el intervalo de validez de las descripciones de las concentraciones superficiales de los modelos reducidos, cubre poco más del 50 % del dominio establecido por dichos límites.

Del análisis de modelos de electrodo pseudo-doble realizado en este Capítulo y mediante una selección heurística a partir de simulaciones de algunos de ellos, se eligió un modelo de orden 8 compuesto por 4 valores propios Hurwitz del electrodo negativo, y un submodelo de electrodo positivo completo de orden 4 tomado de recortar e modelo TBR-SRG de orden 5 analizado antes; y tras estudiar su desempeño, se concluye que no hay mejoría respecto de los modelos de electrodo único positivo o negativo de orden 5, ni siquiera a costa de añadir 3 variables de estado.

Por otra parte, como se demostrará detalladamente en el análisis de observabilidad de los modelos de electrodo pseudo-doble presentado en el Capítulo 5, estos modelos pueden finalmente perder la propiedad de observabilidad debido al envejecimiento de la celda; así pues, se puede afirmar que no merece la pena diseñar observadores lineales de estado para los modelos de electrodo pseudo-doble.

Aunque se podría indagar más sobre el uso de los modelos de electrodo pseudo-doble para casos en los que la diferencia de tiempos característicos entre electrodos es muy marcada, como en ciertas celdas con electrodos positivos (cátodos) compuestos de LiFePO_4 , para las cuales Romero (2015) ya había propuesto un modelo de electrodo único alternativo con una dinámica muy similar a la de los modelos de electrodo pseudo-doble; lo cierto es que su potencial pérdida de observabilidad y el aumento de su orden son defectos por los que tampoco parece conveniente profundizar en ellos con el fin de sustituir el modelo de electrodo único alternativo de Romero (2015).

Para los modelos básicos de electrodo único (4.11) y (4.12), que consideran equivalentes las relaciones de SoC crítico de ambos electrodos puesto que los tiempos característicos difieren poco, es posible que los límites estequiométricos considerados estén intrínsecamente sujetos a sus tiempos característicos; con lo cual, la equivalencia de las relaciones de SoC crítico para dichos modelos podría seguir siendo válida para límites estequiométricos acordes a casos en que los tiempos característicos entre electrodos varíen severamente. En consecuencia, un análisis de robustez a partir de variar arbitrariamente los coeficientes de difusión de una celda con tiempos característicos del mismo orden de magnitud, con objeto de extrapolar los resultados a celdas cuyos tiempos característicos difieren severamente, puede ser incierto y limitado: habría que investigar la limitación de los modelos básicos de electrodo único respecto de sus límites estequiométricos para cada tipo de celda.

El sencillo observador que se diseñó en este capítulo es fuertemente dependiente de la aproximación por LSLR de la diferencia de potenciales de equilibrio que constituye a la tensión de celda. En consecuencia, debe entenderse que, aunque los principios que fundamentan su diseño son generales y aplicables a cualquier tipo de modelo de electrodo único reducido, este observador en particular no es generalizable a cualquier modelo de electrodo único reducido, ya que depende fuertemente de la forma de las funciones que caracterizan los potenciales de equilibrio; y la caracterización de las funciones de los potenciales de equilibrio para cada celda es un tema muy complejo y amplio.

Capítulo 5

Análisis de observabilidad de SPMRs

Este capítulo presenta de modo constructivo las demostraciones de la propiedad de observabilidad de los modelos de partícula única reducidos de electrodo único (SPMR-1e) y de electrodo doble (SPMR-2e) de celdas Li-Ion, propuestos mediante agrupamiento residual selectivo (SRG).

Las pruebas de observabilidad de los modelos basados en discretización espacial propuestos en (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2011; Romero, 2015) se realizaron a partir de linealizar dichos modelos alrededor de un punto de operación, lo que restringe la validez del modelo linealizado a un único valor constante de corriente de entrada. En este capítulo, las pruebas de observabilidad son más generales, ya que con una aproximación lineal de la tensión de salida obtenida por regresión lineal de cuadrados mínimos, se obtienen modelos totalmente lineales cuyas matrices de observabilidad de Kalman se expresan en forma de matrices de Vandermonde fácilmente analizables cuyas características no dependen de un punto de operación en particular.

La prueba de observabilidad de los modelos propuestos en esta tesis se divide en dos etapas principales: la validación de esta propiedad esencial de los modelos suponiendo como salida la concentración superficial de Li^+ , y la corroboración de la misma considerando como salida la tensión de equilibrio, que es la salida verdadera, provista por las funciones de Redlich-Kister; en este último caso, se demuestra la observabilidad en un amplio intervalo para la concentración superficial, independientemente del valor o derivada temporal de la corriente de operación de la celda, lo que es una gran ventaja respecto de modelos basados en la linealización alrededor de un punto de operación del modelo no lineal original, y que están gravemente limitados a operar bajo un único valor constante para la corriente de entrada. Los análisis de observabilidad se basan todos en los resultados clásicos de la teoría de sistemas lineales invariantes en el tiempo (LTI) que a continuación se resumen.

Sea la clase de sistemas LTI de una entrada y una salida

$$\dot{x} = \mathbf{A}x + \mathbf{B}u \quad \text{con} \quad x(0) = x_0, \quad (5.1a)$$

$$y = \mathbf{C}x + \mathbf{D}u, \quad (5.1b)$$

donde $x(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathcal{X} \subset \mathbb{R}^n$ es el vector de estado, $u(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathcal{U} \subset \mathbb{R}$ es la función de entrada (diferenciable a trozos), $y(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathcal{Y} \subset \mathbb{R}$ es la función de salida y las matrices son $\mathbf{A} \in \mathbb{R}^{n \times n}$; $\mathbf{B}, \mathbf{C}^T \in \mathbb{R}^n$, y $\mathbf{D} \in \mathbb{R}$.

Observabilidad. La ecuación de estado (5.1a), o el par (\mathbf{A}, \mathbf{C}) , es observable si para toda condición inicial desconocida x_0 existe un tiempo finito $t_1 > 0$ tal que el conocimiento de la entrada u y de la salida y en (5.1b) dentro del lapso $[0, t_1]$ es suficiente para determinar unívocamente

la condición inicial x_0 ; de lo contrario el sistema (5.1) o (\mathbf{A}, \mathbf{C}) es inobservable. Una condición suficiente y necesaria para asegurar la propiedad de observabilidad es que la matriz

$$\mathcal{O} = [\mathbf{C}^T \quad (\mathbf{CA})^T \quad \dots \quad (\mathbf{CA}^{n-1})^T]^T \quad (5.2)$$

sea de rango completo por columnas, es decir, $\text{ran}(\mathcal{O}) = n$.

5.1. Concentración superficial como salida

Los modelos provenientes de formas canónicas modales, tanto su variante de residuos originales (3.6) como la basada en SRG (3.20), poseen la siguiente estructura:

$$A_R = \begin{bmatrix} \lambda_1 & & & \\ & \lambda_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \lambda_n \end{bmatrix}; B_R = \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \vdots \\ \rho_n \end{bmatrix}; C_R^T = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix}; D_R = 0. \quad (5.3)$$

en la que el primer valor propio λ_1 equivale a cero, tal como lo hacen p_0 y q_0 para la expansión canónica modal original y la obtenida por agrupamiento residual respectivamente. El resto de valores propios λ representan a los valores propios no nulos auténticos p o ponderados q desde p_1 y q_1 , hasta p_N y q_D en sus respectivas expresiones explicadas en la sección referente al agrupamiento residual. De modo similar, los residuos auténticos y ponderados son representables a través de los residuos ρ —los cuales jamás son nulos— del modelo (5.3). A partir de la realización expresada en (5.3), la matriz de Kalman de observabilidad $\mathcal{O} \triangleq [C^T \quad (CA)^T \quad \dots \quad (CA^{n-1})^T]^T$ es

$$\mathcal{O} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ \lambda_1 & \lambda_2 & \dots & \lambda_n \\ \lambda_1^2 & \lambda_2^2 & \dots & \lambda_n^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \lambda_1^{n-1} & \lambda_2^{n-1} & \dots & \lambda_n^{n-1} \end{bmatrix}. \quad (5.4)$$

La matriz de observabilidad \mathcal{O} , al ser una matriz de Vandermonde transpuesta cuyos coeficientes λ son todos distintos unos de otros, es no singular (invertible); con lo cual, los modelos basados en formas canónicas modales —incluyendo los obtenidos mediante agrupamiento residual selectivo SRG— son observables.

Para demostrar las propiedad de observabilidad de los modelos balanceados provenientes del modelo (5.3), se reescribe ahora la matriz A_R de (5.3) de la siguiente manera

$$A_R = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & A_R^* \end{bmatrix}, \quad (5.5)$$

en la que toda la porción Hurwitz se expresa en la matriz diagonal A_R^* y los ceros son vectores fila y columna de dimensiones adecuadas coincidentes con las de la matriz A_R^* . Ahora bien, el balanceo de la realización (A_R, B_R, C_R, D_R) se realiza sólo en los valores propios no nulos mediante

la matriz balanceante \bar{W} como sigue

$$\tilde{A}_R = \bar{W}^{-1}A_R\bar{W}, \quad \tilde{B}_R = \bar{W}^{-1}B_R, \quad \tilde{C}_R = C_R\bar{W}, \quad \tilde{D}_R = D_R; \quad (5.6)$$

donde \bar{W} está constituida como

$$\bar{W} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & W \end{bmatrix}, \quad (5.7)$$

y la matriz W es la matriz diagonalizante del gramiano cruz calculado, mediante la ecuación de Sylvester, para la porción correspondiente a la dinámica Hurwitz de la realización (5.3). La matriz W balancea la porción Hurwitz de la realización como

$$\tilde{A}_R^* = W^{-1}A_R^*W, \quad \tilde{B}_R^* = W^{-1}B_R^*, \quad \tilde{C}_R^* = C_R^*W; \quad (5.8)$$

y al ser W una transformación de similitud, implica que \tilde{A}_R^* posee los mismos valores propios que la matriz A_R^* y, en consecuencia, también la matriz \tilde{A}_R exhibe los mismos valores propios que la matriz A_R . Con lo anterior, se desglosa detalladamente la estructura de la realización balanceada completa (5.6) como

$$\tilde{A}_R = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \tilde{A}_R^* \end{bmatrix}, \quad \tilde{B}_R = \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \tilde{B}_R^* \end{bmatrix}, \quad \tilde{C}_R^T = \begin{bmatrix} 1 \\ (\tilde{C}_R^*)^T \end{bmatrix}, \quad \tilde{D}_R = D_R. \quad (5.9)$$

Al reducir —por truncamiento o residualización— la porción asociada a la dinámica Hurwitz de la realización (5.9), se obtiene la realización reducida $(\tilde{A}_{R(red)}, \tilde{B}_{R(red)}, \tilde{C}_{R(red)}, \tilde{D}_{R(red)})$, que aunque no posee los mismos valores propios no nulos que la anterior, sí son todos distintos; con lo cual, la matriz dinámica $\tilde{A}_{R(red)}$ presenta la porción Hurwitz $\tilde{A}_{R(red)}^*$ que es no singular y existe para ella una matriz diagonalizante única \bar{T} . Así, toda la realización balanceada y reducida puede transformarse finalmente como

$$\hat{A}_{R(red)} = \bar{T}^{-1}\tilde{A}_{R(red)}\bar{T}, \quad \hat{B}_{R(red)} = \bar{T}^{-1}\tilde{B}_{R(red)}, \quad \hat{C}_R = \tilde{C}_{R(red)}\bar{T}, \quad \hat{D}_{R(red)} = \tilde{D}_{R(red)}; \quad (5.10)$$

donde

$$\bar{T} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & T \end{bmatrix}. \quad (5.11)$$

La estructura de matriz \bar{T} (5.11) no altera en absoluto el valor propio nulo λ_1 ni su residuo asociado ρ_1 , y dado que finalmente $\hat{A}_{R(red)}$ es diagonal, toda la realización resultante se puede expresar fácilmente, mediante manipulaciones algebraicas sencillas, como forma canónica modal casi idéntica al modelo (5.3); para los casos de reducciones basadas en residualización (RBR), en los que la matriz (coeficiente, por tratarse de un sistema SISO) de adelanto es $\tilde{D}_{R(red)} = \tilde{D}_R - \tilde{C}_2\tilde{A}_{22}^{-1}\tilde{B}_2$ y con ello distinta de cero, la prueba de observabilidad para las realizaciones originadas son efectuables de forma idéntica (utilizando el argumento de la matriz de Vandermonde) a la prueba de observabilidad para las formas canónicas modales resultantes del agrupamiento residual previamente efectuada para el modelo (5.3), el cual engloba la forma canónica modal resultante de la expansión de residuos originales, ya también la expansión de residuos agrupados tipo SRG anteriormente explicada. De igual manera, como los PADM de primer y segundo orden —ubicuos en la literatura— presentan la misma propiedad de poseer valores propios reales únicos, pueden

reexpresarse como formas canónicas modales, cuya matriz de observabilidad de Kalman resulta ser una matriz de Vandemonde, lo que asegura las propiedad fundamental de observabilidad de dichos modelos aproximados.

En resumen, la etapa de balanceo aplicada en los modelos basados en SRG, al ser una transformación de similitud, no afecta la controlabilidad u observabilidad de dichos modelos; y la etapa posterior concerniente a su reducción, al fundamentarse en la anulación de algunas variables de estado o de sus derivadas, garantiza que los modelos resultantes balanceados y reducidos son controlables y observables también.

Es preciso señalar que, la observabilidad de los modelos de electrodo único desde antes hasta justo después de los procedimientos de balanceo y reducción, se ha probado bajo el considerar la concentración superficial de Li^+ como salida, y no se ha tomado en cuenta la tensión de la celda (que es la salida verdadera). A continuación se analiza la observabilidad de los SPMRs propuestos, de electrodo doble, pseudo-doble y único, asumiendo la tensión de celda como salida.

5.2. Tensión de celda, aproximada por LSLR, como salida

Como se había explicado en el Capítulo 4.5, Sección 4.5, la aproximación de la tensión de la celda —fuertemente ligada a los potenciales de equilibrio explicados en el Apéndice D—, se realiza mediante regresión lineal por cuadrados mínimos (LSLR, del inglés «*least-squares linear regression*»); esto finalmente permite obtener modelos electroquímicos simplificados totalmente lineales, cuyas propiedades de observabilidad —o la falta de ella— se prueban matemáticamente mediante la matriz de observabilidad de Kalman para todos los modelos lineales resultantes, que son: el de electrodo doble, los de electrodo único y el de electrodo pseudo-doble.

5.2.1. Caso 1: SPMR de electrodo doble

Teorema 5.1. Todo SPMR de electrodo doble (SPMR-2e) con tensión de celda aproximada por LSLR es inobservable.

Demostración. Primeramente, se reexpresa el SPMR-2e, provisto por las ecuaciones de estado (4.21) y de salida (4.24), del siguiente modo:

$$\begin{bmatrix} \dot{\zeta}^- \\ \dot{\zeta}^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vartheta_a^- A^- & 0 \\ 0 & \vartheta_a^+ A^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \zeta^+ \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -\vartheta_b^- B_n^- \\ \vartheta_b^+ B_n^+ \end{bmatrix} i_d, \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} v_d^* &= \begin{bmatrix} -a_1^- C^-, & a_1^+ C^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \zeta^+ \end{bmatrix} + \\ &- \{ \varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + \vartheta_d - a_1^- \left(\frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} \right) D^- - a_1^+ \left(\frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} \right) D^+ \} i_d, \end{aligned} \quad (5.13)$$

donde la tensión de celda (función de salida) sesgada por los términos independientes de la LSLR se designa como $v_d^*(t) \triangleq v_d(t) - (a_0^+ - a_0^-)$.

Como las matrices dinámicas A^- y A^+ poseen sendos conjuntos de valores propios reales únicos $\Lambda^- \triangleq \{\lambda_1^-, \dots, \lambda_q^-\}$ y $\Lambda^+ \triangleq \{\lambda_1^+, \dots, \lambda_q^+\}$; en consecuencia, las matrices $\vartheta_a^- A^-$ y $\vartheta_a^+ A^+$ presentan correspondientemente los conjuntos de valores propios escalados $\Gamma^- \triangleq \vartheta_a^- \Lambda^-$ para el electrodo negativo, y $\Gamma^+ \triangleq \vartheta_a^+ \Lambda^+$ para el electrodo positivo. As; los conjuntos de valores propios Γ^- y Γ^+ se reescriben, por simplificar la notación en las pruebas, como $\Gamma^- = \{\gamma_1^-, \dots, \gamma_q^-\}$ y $\Gamma^+ = \{\gamma_1^+, \dots, \gamma_q^+\}$.

Así pues, definiendo matrices diagonalizantes \bar{T}^- y \bar{T}^+ , construidas de modo parecido a la matriz (5.7), se puede sostener que existe siempre alguna transformación diagonalizante $\zeta \triangleq \mathbf{T}z$

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \bar{T}^- & 0 \\ 0 & \bar{T}^+ \end{bmatrix}. \quad (5.14)$$

para la realización $(\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \mathbf{D})$ del SPMR-2e completo de orden $\bar{q} \triangleq q^- + q^+$. La realización diagonalizada $(\mathbf{A}_d, \mathbf{B}_d, \mathbf{C}_d, \mathbf{D}_d)$ resultante es una forma canónica modal, y con ello, las matrices \mathbf{A}_d y \mathbf{C}_d involucradas en la construcción de la matriz de observabilidad de Kalman se escriben simplemente como

$$\mathbf{A}_d = \begin{bmatrix} \gamma_1^- & & & & & & & & \\ & \ddots & & & & & & & \\ & & \gamma_{q^-}^- & & & & & & \\ & & & \gamma_1^+ & & & & & \\ & & & & \ddots & & & & \\ & & & & & & & & \gamma_{q^+}^+ \end{bmatrix}, \quad \mathbf{C}_d^T = \begin{bmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5.15)$$

y con ellas se construye la matriz de observabilidad de Kalman

$$\mathcal{O} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & \cdots & 1 & 1 & 1 & \cdots & 1 \\ (\gamma_1^-) & (\gamma_2^-) & \cdots & (\gamma_{q^-}^-) & (\gamma_1^+) & (\gamma_2^+) & \cdots & (\gamma_{q^+}^+) \\ (\gamma_1^-)^2 & (\gamma_2^-)^2 & \cdots & (\gamma_{q^-}^-)^2 & (\gamma_1^+)^2 & (\gamma_2^+)^2 & \cdots & (\gamma_{q^+}^+)^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (\gamma_1^-)^{\bar{q}-1} & (\gamma_2^-)^{\bar{q}-1} & \cdots & (\gamma_{q^-}^-)^{\bar{q}-1} & (\gamma_1^+)^{\bar{q}-1} & (\gamma_2^+)^{\bar{q}-1} & \cdots & (\gamma_{q^+}^+)^{\bar{q}-1} \end{bmatrix}, \quad (5.16)$$

la cual, como es una matriz de Vandermonde, para que sea de rango completo \bar{q} , es condición necesaria y suficiente que los valores γ_i^- y γ_i^+ —contenidos en los conjuntos Γ^- y Γ^+ — sean todos distintos entre ellos.

En el modelo de electrodo doble, compuesto por los dos submodelos de cada electrodo desacoplados dinámicamente, si bien los valores propios no nulos de los conjuntos Γ^- y Γ^+ pueden originar valores propios no nulos repetidos en el conjunto total $\bar{\Gamma} = \{\Gamma^- \cap \Gamma^+\}$, lo que también causaría inobservabilidad del modelo de electrodo doble, lo cierto es que esto es bastante improbable y es fácilmente eludible.

Lo que inexorablemente ocurre es que los valores propios nulos γ_1^- y γ_1^+ son siempre idénticos, por lo que aparecen repetidos en el conjunto $\bar{\Gamma} = \{\Gamma^- \cap \Gamma^+\}$, y esto último induce que la matriz \mathcal{O} sea de el rango $\bar{q} - 1$, con lo cual no es de rango pleno \bar{q} : este efecto es la razón fundamental que explica la inobservabilidad de los modelos de doble electrodo, que, en consecuencia, no depende en absoluto de que las matrices de estado y salida de un electrodo difieran con respecto a las del otro electrodo, es decir, $A^- \neq A^+$ y $C^- \neq C^+$; o bien, de que los tiempos característicos ϑ_a^- y ϑ_a^+ discrepen.

□

5.2.2. Caso 2: SPMRs de electrodo pseudo-doble

Como consecuencia de la demostración de la inobservabilidad del SPMR-2e, a continuación se expone la prueba de observabilidad de los SPMR-p2e, cuyo fundamento aprovecha también la

visibilización de la matriz de observabilidad como una matriz de Vandermonde.

Teorema 5.2. Todo SPMR de electrodo pseudo-doble (SPMR-p2e) con salida aproximada por LSLR, es observable mientras los conjuntos de valores propios de su electrodo completo Γ y de su electrodo incompleto Γ_H , no presenten valores propios comunes entre ellos.

Demostración. De modo análogo a las demostraciones anteriores, se reescriben los SPMR-p2e dados por las ecuaciones (4.29) y (4.30) en términos de su tensiones de celda sesgadas v_d^* , definidas para cada uno de ellos. Así, el SPMR-p2e negativo es

$$\begin{bmatrix} \dot{\zeta}_p^- \\ \dot{\zeta}_H^- \\ \dot{\zeta}_H^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \vartheta_a^- A_H^- & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \vartheta_a^+ A_H^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta_p^- \\ \zeta_H^- \\ \zeta_H^+ \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -3\vartheta_b^- \\ -\vartheta_b^- B_H^- \\ \vartheta_b^+ B_H^+ \end{bmatrix} i(t), \quad (5.17)$$

$$\begin{aligned} v_d^*(t) = & \left[-(a_1^- + a_1^+ c_0^+ k_1^+), \quad -a_1^- c_H^-, \quad a_1^+ c_H^+ \right] \begin{bmatrix} \zeta_p^- \\ \zeta_H^- \\ \zeta_H^+ \end{bmatrix} + \\ & - \left\{ \varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + \vartheta_d - a_1^- \left(\frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} \right) D^- - a_1^+ \left(\frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} \right) D^+ \right\} i_d, \end{aligned} \quad (5.18)$$

donde la tensión de celda sesgada se designa $v_d^* \triangleq v_d - \varepsilon^-$ mediante la constante ε^- anteriormente definida en dicho modelo. A su vez, el SPMR-p2e positivo descrito por (4.35) y (4.36) se reexpresa como

$$\begin{bmatrix} \dot{\zeta}_p^+ \\ \dot{\zeta}_H^+ \\ \dot{\zeta}_H^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \vartheta_a^+ A_H^+ & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \vartheta_a^- A_H^- \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta_p^+ \\ \zeta_H^+ \\ \zeta_H^- \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 3\vartheta_b^+ \\ \vartheta_b^+ B_H^+ \\ -\vartheta_b^- B_H^- \end{bmatrix} i(t), \quad (5.19)$$

$$\begin{aligned} v_d^*(t) = & \left[(a_1^+ c_0^+ + a_1^- c_0^- k_1^-), \quad a_1^+ c_H^+, \quad -a_1^- c_H^- \right] \begin{bmatrix} \zeta_p^+ \\ \zeta_H^+ \\ \zeta_H^- \end{bmatrix} + \\ & - \left\{ \varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + \vartheta_d - a_1^- \left(\frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} \right) D^- - a_1^+ \left(\frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} \right) D^+ \right\} i_d, \end{aligned} \quad (5.20)$$

donde la tensión de celda sesgada se designa ahora como $v_d^* \triangleq v_d - \varepsilon^+$ con ayuda de la constante de sesgo ε^+ ya anteriormente definida para (4.36) como $\varepsilon^+ \triangleq a_0^+ - a_0^- - a_1^- c_0^- k_0^-$.

Para cualquier SPMR-p2e, sin importar qué electrodo completo conserve, al eliminar una de las dinámicas de integrador asociadas a uno de los dos valores propios nulos y recurrir a una transformación diagonalizante \bar{T} como en la demostración anterior, la realización diagonalizada resultante posee una matriz de observabilidad de Kalman cuya forma corresponde a una matriz de Vandermonde como (5.16), salvo que ya no hay repetición del valor propio nulo γ_1 , ya que sólo se conserva el valor propio asociado al electrodo negativo γ_1^- , o bien el asociado al electrodo positivo γ_1^+ .

En el caso de mantener el electrodo negativo completo, si se comprueba que el conjunto $\bar{\Gamma} = \{\Gamma^- \cap \Gamma_H^+\}$, donde $\Gamma_H^+ = \{\gamma_2^+, \dots, \gamma_{q^+}^+\}$; o bien, en caso de conservar el electrodo positivo completo, si se verifica la vacuidad del conjunto $\bar{\Gamma} = \{\Gamma^+ \cap \Gamma_H^-\}$, donde $\Gamma_H^- = \{\gamma_2^-, \dots, \gamma_{q^-}^-\}$, entonces el SPMR-p2e en cuestión resulta observable, porque, semejante a lo que ocurre en los SPMR-1e, su matriz de observabilidad es similar a una matriz de Vandermonde cuyos coeficientes

γ_i son todos distintos, y por tanto, su matriz de observabilidad es de rango completo $\bar{q} - 1$. \square

No obstante esta última demostración anterior de observabilidad, como los tiempos característicos ϑ_a^- y ϑ_a^+ pueden variar debido al efecto de envejecimiento de la celda, es probable que los conjuntos antes mencionados finalmente llegen a no ser vacíos, lo que haría inobservable el SPMR-p2e y desmotivaría su empleo como modelo base para diseño de observadores encauzados a construir estimadores de estado de carga o de salud.

5.2.3. Caso 3: SPMRs de electrodo único

Recurriendo un análisis similar, se presenta ahora la prueba de observabilidad para cualquier SPMR de electrodo único (SPMR-1e).

Teorema 5.3. Todo SPMR de electrodo único (SPMR-1e) con tensión de celda aproximada por LSLR es observable.

Demostración. Primero, se reescriben los modelos SPMR-1e (4.37) y (4.37) en términos de sus tensiones de celda sesgadas v_d^* , definidas para cada uno de ellos en breve. Así, el SPMR-1e positivo de Di Domenico *et al.* (2008) resulta

$$\dot{\zeta}^+ = \vartheta_a^+ A^+ \zeta^+ + \vartheta_b^+ B^+ i_d \quad \text{con} \quad \zeta^+(0) = \zeta_0^+, \quad (5.21a)$$

$$v_d^* = a_1^+ \zeta_s^+ - (\varrho^-(\tilde{\zeta}_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + \vartheta_d) i_d, \quad (5.21b)$$

$$\tilde{\zeta}_s^- = -k_1^- \zeta_s^+ + k_0^-, \quad \zeta_s^+ = C^+ \zeta^+ + \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} D^+ i_d, \quad (5.21c)$$

con tensión sesgada $v_d^* \triangleq v_d - a_0^+$. A su vez, el SPMR-1e negativo de Moura *et al.* (2012a,b,c)

$$\dot{\zeta}^- = \vartheta_a^- A^- \zeta^- - \vartheta_b^- B^- i_d \quad \text{con} \quad \zeta^-(0) = \zeta_0^-, \quad (5.22a)$$

$$v_d^* = a_1^- \zeta_s^- - (\varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\tilde{\zeta}_s^+) + \vartheta_d) i_d, \quad (5.22b)$$

$$\tilde{\zeta}_s^+ = -k_1^+ \zeta_s^- + k_0^+, \quad \zeta_s^- = C^- \zeta^- - \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} D^- i_d, \quad (5.22c)$$

con tensión sesgada $v_d^*(t) \triangleq v_d(t) - a_0^-$.

Ahora bien, para simplificar ligeramente la notación y ahorrar algo de espacio en la demostración siguiente, se omite la distinción entre electrodo positivo o negativo de grados q^- o q^+ , ya que el análisis del modelo y los argumentos de la prueba son idénticos para uno y otro; en consecuencia, se denota el grado de cualquier SPMR-1e como q .

Cualquier SPMR-1e, expresado como (5.21) o (5.22), posee valores propios reales distintos y únicos $\Gamma \triangleq \{\gamma_1, \dots, \gamma_q\}$, por lo que puede expresarse como forma canónica modal (diagonal)—similar a (5.3)—, la cual presenta una matriz de observabilidad de Kalman con forma de matriz de Vandermonde

$$\mathcal{O} = \begin{bmatrix} 1 & \dots & 1 \\ (\gamma_1) & \dots & (\gamma_q) \\ (\gamma_1)^2 & \dots & (\gamma_q)^2 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ (\gamma_1)^{q-1} & \dots & (\gamma_q)^{q-1} \end{bmatrix}, \quad (5.23)$$

cuyos coeficientes γ_i , que son los valores propios de cualquier SPMR de entre (4.37) o (4.38), son todos distintos; por consiguiente, la matriz de observabilidad resultante es de rango completo q , lo cual implica que cualquier SPMR-1e con salida aproximada por LSLR es observable en un intervalo suficientemente amplio del dominio de la concentración superficial. \square

De hecho, la realización de cualquier SPMR-1e posee la misma forma que las realizaciones de los modelos empleados en las pruebas de observabilidad considerando la concentración superficial como salida: la única diferencia es que el vector de salida se encuentra multiplicado por un factor constante, más precisamente, por el coeficiente que modela la pendiente de la regresión lineal que describe la diferencia de potenciales $-U^-(\zeta_s^-) + U^+(\zeta_s^+)$, ya sea a_1^- o a_1^+ . Así pues, ésta es otra manera más directa de probar la observabilidad de cualquier SPMR-1e.

5.3. Imposibilidad de diseño de observador de estado aumentado

Bajo el contexto de aproximar las tensiones de celda por análisis de regresión basado en cuadrados mínimos, y de emplear los SPMRs cuya propiedad de observabilidad, o inobservabilidad, se ha demostrado en la sección anterior, esta pequeña sección averigua, si la derivación matemática de la tensión de celda podría emplearse para obtener una variable de estado adicional con la que se pudiese construir un sistema dinámico para que cual se diseñe un observador.

El estudio realizado en esta sección revela que, de cualquier modo, es imposible construir esquemas de observación basados en derivar la tensión de celda y después filtrarla, debido a la pérdida de observabilidad en los modelos resultantes que estos propios procedimientos inducen: por la estructura de las matrices de observabilidad de Kalman involucradas en las demostraciones de inobservabilidad presentadas, se evidencia que cualquier SPMR de electrodo doble, pseudo-doble o único, origina un modelo de estado aumentado inobservable.

Para las demostraciones matemáticas de la inobservabilidad de los SPMR de estado extendido, es conveniente tomar como punto de partida alguna realización diagonalizada $(\mathbf{A}_d, \mathbf{B}_d, \mathbf{C}_d, \mathbf{D}_d)$ de los submodelos SPMR de electrodo único, o del modelo de electrodo doble SPMR-2e. Por el orden seguido en la exposición de modelos expuesta en la sección anterior, se ha elegido comenzar por el SPMR-2e diagonalizado, ya que a partir de él, se desglosa el resto de demostraciones para cada tipo de submodelo. Se considera el caso de observabilidad más promisorio para la matriz de observabilidad de Kalman resultante, es decir, considerar un SPMR-2e cuyos subconjuntos de valores propios para cada electrodo no poseen valores propios no nulos repetidos entre ellos.

Con todo esto, se expresa entonces en forma diagonalizada el SPMR-2e previamente expuesto en el capítulo 4,

$$\begin{bmatrix} \dot{\hat{\zeta}}^- \\ \dot{\hat{\zeta}}^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_d^- & 0 \\ 0 & \mathbf{A}_d^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{\zeta}^- \\ \hat{\zeta}^+ \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{B}_d^- \\ \mathbf{B}_d^+ \end{bmatrix} i_d, \quad (5.24)$$

con las matrices diagonales de valores propios $\mathbf{A}_d^- = \text{diag}(\gamma_1^-, \dots, \gamma_q^-)$ y $\mathbf{A}_d^+ = \text{diag}(\gamma_1^+, \dots, \gamma_q^+)$; y los vectores de residuos $\mathbf{B}_d^- = [\rho_1^-, \dots, \rho_q^-]^T$ y $\mathbf{B}_d^+ = [\rho_1^+, \dots, \rho_q^+]^T$. La ecuación de tensión de celda se reescribe como

$$v_d = -U^-(\zeta_s^-) + U^+(\zeta_s^+) - (\varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + \vartheta_d) i_d, \quad (5.25)$$

en la que las concentraciones superficiales están dadas por

$$\zeta_s^- = \mathbf{C}_d^- \hat{\zeta}^- - \underbrace{\frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} D^-}_{\mathbf{D}_d^-} i_d \quad \text{y} \quad \zeta_s^+ = \mathbf{C}_d^+ \hat{\zeta}^+ + \underbrace{\frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} D^+}_{\mathbf{D}_d^+} i_d, \quad (5.26)$$

y los vectores de salida \mathbf{C}_d^- y \mathbf{C}_d^+ para las concentraciones superficiales son $\mathbf{C}_d^- = [1, \dots, 1]_{1 \times q^-}$ y $\mathbf{C}_d^+ = [1, \dots, 1]_{1 \times q^+}$.

Obsérvese que el SPMR-2e no considera todavía ninguna linealización por LSLR de la tensión de salida; la idea es estudiar la estructura de la ecuación de la derivada de la tensión de celda, que constituirá la variable de estado añadida al modelo SPMR elegido. Así, la derivada de la tensión de salida (5.25) respecto del tiempo luce, con ayuda de las ecuaciones (5.24) y (5.26), de la siguiente forma

$$\dot{v}_d = -\frac{\partial U^-(\zeta_s^-)}{\partial \zeta_s^-} \cdot \frac{\zeta_s^-}{\partial t} + \frac{\partial U^+(\zeta_s^+)}{\partial \zeta_s^+} \cdot \frac{\partial \zeta_s^+}{\partial t} - \left(\frac{\partial \varrho^-(\zeta_s^-)}{\partial \zeta_s^-} \cdot \frac{\partial \zeta_s^-}{\partial t} + \frac{\partial \varrho^+(\zeta_s^+)}{\partial \zeta_s^+} \cdot \frac{\partial \zeta_s^+}{\partial t} \right) i(t) - c_i, \quad (5.27)$$

en la que el penúltimo término del lado derecho de la ecuación es equivalente a cero si se consideran las funciones ϱ^- y ϱ^+ como constantes (suposición regular que se asume en esta tesis), y la variable c_i se define como

$$c_i \triangleq \frac{\partial i(t)}{\partial t} (\varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + \vartheta_d), \quad (5.28)$$

la cual sólo sirve para compactar la ecuación de variable de estado extendido. Con estas consideraciones, la derivada de la tensión de salida resulta

$$\begin{aligned} \dot{v}_d = & - \underbrace{\frac{\partial U^-(\zeta_s^-)}{\partial \zeta_s^-}}_{\alpha^-(\zeta_s^-)} \left\{ \mathbf{C}_d^- \mathbf{A}_d^- \hat{\zeta}^- + \mathbf{C}_d^- \mathbf{B}_d^- i(t) - \mathbf{D}_d^- \frac{\partial i(t)}{\partial t} \right\} + \\ & + \underbrace{\frac{\partial U^+(\zeta_s^+)}{\partial \zeta_s^+}}_{\alpha^+(\zeta_s^+)} \left\{ \mathbf{C}_d^+ \mathbf{A}_d^+ \hat{\zeta}^+ + \mathbf{C}_d^+ \mathbf{B}_d^+ i(t) + \mathbf{D}_d^+ \frac{\partial i(t)}{\partial t} \right\} - c_i, \end{aligned} \quad (5.29)$$

en la que las derivadas parciales de los potenciales se sustituyen por las funciones $\alpha^-(\zeta_s^-)$ y $\alpha^+(\zeta_s^+)$. En adelante, por compacidad, se omite la dependencia de las concentraciones superficiales. Así, la variable de estado extendido expresada como producto de matrices resulta

$$\dot{v}_d = \left[-\alpha^- \mathbf{C}_d^- \mathbf{A}_d^-, \quad \alpha^+ \mathbf{C}_d^+ \mathbf{A}_d^+ \right] \begin{bmatrix} \hat{\zeta}^- \\ \hat{\zeta}^+ \end{bmatrix} + (-\alpha^- \mathbf{C}_d^- \mathbf{B}_d^- + \alpha^+ \mathbf{C}_d^+ \mathbf{B}_d^+) i_d + \epsilon, \quad (5.30)$$

en la que la variable ϵ es una función definida como

$$\epsilon(\zeta_s^-, \zeta_s^+, i_d) \triangleq (\alpha^- \mathbf{D}_d^- + \alpha^+ \mathbf{D}_d^+) \frac{\partial i(t)}{\partial t} - c_i, \quad (5.31)$$

que evidentemente depende de la variable de estado a través de las concentraciones superficiales de ambos electrodos, y también de la corriente de entrada aplicada; sin embargo, dicho término se expresa como un término de incertidumbre aditiva para poder visualizar fácilmente la estructura de la matriz de observabilidad de Kalman que se pretende analizar. Así pues, el modelo de estado

extendido queda como

$$\begin{bmatrix} \dot{\zeta}^- \\ \dot{\zeta}^+ \\ \dot{v}_d \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} \mathbf{A}_d^-, & \mathbf{0}, & 0 \\ \mathbf{0}, & \mathbf{A}_d^+, & 0 \\ -\alpha^- \mathbf{C}_d^- \mathbf{A}_d^-, & \alpha^+ \mathbf{C}_d^+ \mathbf{A}_d^+, & 0 \end{bmatrix}}_{\bar{\mathbf{A}}_d} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \zeta^+ \\ v_d \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{B}_d^- \\ \mathbf{B}_d^+ \\ -\alpha^- \mathbf{C}_d^- \mathbf{B}_d^- + \alpha^+ \mathbf{C}_d^+ \mathbf{B}_d^+ \end{bmatrix} i_d, \quad (5.32)$$

$$y = \underbrace{\begin{bmatrix} \mathbf{0}_{1 \times q^-}, & \mathbf{0}_{1 \times q^+}, & 1 \end{bmatrix}}_{\bar{\mathbf{C}}_d} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \zeta^+ \\ v_d \end{bmatrix}, \quad (5.33)$$

Así, la matriz de observabilidad de Kalman $\bar{\mathcal{O}}^T = [\bar{\mathbf{C}}_d^T, (\bar{\mathbf{C}}_d \bar{\mathbf{A}}_d)^T, \dots, (\bar{\mathbf{C}}_d \bar{\mathbf{A}}_d^{\bar{q}})^T]^T$, de dimensiones $(\bar{q} + 1) \times (\bar{q} + 1)$ resulta

$$\bar{\mathcal{O}} = \begin{bmatrix} \mathbf{0}_{1 \times q^-} & \mathbf{0}_{1 \times q^+} & 1 \\ -\alpha^- \mathbf{C}_d^- \mathbf{A}_d^- & \alpha^+ \mathbf{C}_d^+ \mathbf{A}_d^+ & 0 \\ -\alpha^- \mathbf{C}_d^- (\mathbf{A}_d^-)^2 & \alpha^+ \mathbf{C}_d^+ (\mathbf{A}_d^+)^2 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ -\alpha^- \mathbf{C}_d^- (\mathbf{A}_d^-)^{\bar{q}} & \alpha^+ \mathbf{C}_d^+ (\mathbf{A}_d^+)^{\bar{q}} & 0 \end{bmatrix}. \quad (5.34)$$

Para garantizar que el modelo de estado extendido sea observable, debe verificarse que la matriz de observabilidad anterior sea de rango completo. Dicha matriz puede reescribirse como el producto de matrices

$$\bar{\mathcal{O}} = \begin{bmatrix} \mathbf{0}_{1 \times \bar{q}} & 1 \\ \underbrace{\begin{bmatrix} \mathbf{C}_d^- \mathbf{A}_d^- & \mathbf{C}_d^+ \mathbf{A}_d^+ \\ \vdots & \vdots \\ \mathbf{C}_d^- (\mathbf{A}_d^-)^{\bar{q}} & \mathbf{C}_d^+ (\mathbf{A}_d^+)^{\bar{q}} \end{bmatrix}}_{\bar{\mathcal{O}}^*} & \mathbf{0}_{\bar{q} \times 1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\alpha^- \mathbf{I}_{q^-} & \mathbf{0}_{q^- \times q^+} & \mathbf{0}_{q^- \times 1} \\ \mathbf{0}_{q^+ \times q^-} & \alpha^+ \mathbf{I}_{q^+} & \mathbf{0}_{q^+ \times 1} \\ \mathbf{0}_{1 \times q^-} & \mathbf{0}_{1 \times q^+} & 1 \end{bmatrix}, \quad (5.35)$$

en el que, si se observa su estructura, se puede simplemente analizar la submatriz $\bar{\mathcal{O}}^*$: si el modelo de estado extendido es observable, entonces la submatriz $\bar{\mathcal{O}}^*$ debería ser de rango \bar{q} . La matriz diagonal derecha, que contiene las funciones α^- y α^+ , se considera de rango completo, ya que teóricamente los potenciales de equilibrio nunca son constantes a lo largo del intervalo que puede tomar la concentración superficial debido a la función sigmoideal de los potenciales de Nernst; no obstante, si bien puede haber casos en los que las funciones α^- y α^+ pueden llegar a ser numéricamente cero, son muy improbables y eclipsan el análisis estructural que revela la verdadera razón de la inobservabilidad de los modelos de estado extendido analizados en esta tesis. Hecha esta aclaración, se escribe ahora detalladamente la submatriz $\bar{\mathcal{O}}^*$ a continuación como

$$\bar{\mathcal{O}}^* = \begin{bmatrix} \gamma_1^- & \dots & \gamma_{q^-}^- & \gamma_1^+ & \dots & \gamma_{q^+}^+ \\ (\gamma_1^-)^2 & \dots & (\gamma_{q^-}^-)^2 & (\gamma_1^+)^2 & \dots & (\gamma_{q^+}^+)^2 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (\gamma_1^-)^{\bar{q}} & \dots & (\gamma_{q^-}^-)^{\bar{q}} & (\gamma_1^+)^{\bar{q}} & \dots & (\gamma_{q^+}^+)^{\bar{q}} \end{bmatrix}. \quad (5.36)$$

Esta última matriz bien puede reescribirse como el producto de matrices

$$\bar{\mathcal{O}}^* = \begin{bmatrix} 1 & \dots & 1 & 1 & \dots & 1 \\ \gamma_1^- & \dots & \gamma_{q^-}^- & \gamma_1^+ & \dots & \gamma_{q^+}^+ \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (\gamma_1^-)^{\bar{q}-1} & \dots & (\gamma_{q^-}^-)^{\bar{q}-1} & (\gamma_1^+)^{\bar{q}-1} & \dots & (\gamma_{q^+}^+)^{\bar{q}-1} \end{bmatrix} \underbrace{\begin{bmatrix} \gamma_1^- & & & & & \\ & \ddots & & & & \\ & & \gamma_{q^-}^- & & & \\ & & & \gamma_1^+ & & \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & \gamma_{q^+}^+ \end{bmatrix}}_{\Gamma}, \quad (5.37)$$

donde la matriz izquierda es una matriz de Vandermonde, cuyos elementos γ_i son todos distintos, y es por tanto de rango \bar{q} ; sin embargo, en la matriz diagonal derecha Γ , como $\gamma_1 = 0$ (ya que $\lambda_1^- \equiv 0$ y $\lambda_1^+ \equiv 0$), entonces Γ es de rango $\bar{q} - 1$; en consecuencia, $\bar{\mathcal{O}}^*$ posee rango $\bar{q} - 2$. Con ello, finalmente $\bar{\mathcal{O}}$ resulta de rango $\bar{q} - 1$, ya que la fila superior de dicha matriz aumenta su rango en uno. Como $\bar{\mathcal{O}}$ no es de rango completo $\bar{q} + 1$, cualquier SPMR-2e de estado aumentado es inobservable.

Si se realiza un procedimiento homólogo de extensión de estado a algún SPMR de un solo electrodo, negativo o positivo, se llega a modelos de estado extendido de un solo electrodo que poseen una estructura muy similar a la de los SPMR-2e de estado extendido. Se parte entonces del SPMR-1e de electrodo positivo diagonalizado

$$\dot{\hat{\zeta}}^+ = \mathbf{A}_d^+ \hat{\zeta}^+ + \mathbf{B}_d^+ i_d, \quad (5.38)$$

con la matriz diagonal de valores propios $\mathbf{A}_d^+ = \text{diag}(\gamma_1^+, \dots, \gamma_{q^+}^+)$; y el vector de residuos $\mathbf{B}_d^+ = [\rho_1^+, \dots, \rho_{q^+}^+]^T$. La ecuación de tensión de celda es

$$v_d = -U^-(\zeta_s^-) + U^+(\zeta_s^+) - (\varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + \vartheta_d) i_d, \quad (5.39)$$

en la que las concentraciones superficiales están dadas por

$$\tilde{\zeta}_s^- = -k_1^- \zeta_s^+ + k_0^- \quad \text{y} \quad \zeta_s^+ = \mathbf{C}_d^+ \hat{\zeta}^+ + \underbrace{\frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} D^+}_{\mathbf{D}_d^+} i_d, \quad (5.40)$$

con el vector de salida \mathbf{C}_d^+ para la concentración superficial $\mathbf{C}_d^+ = [1, \dots, 1]_{1 \times q^+}$.

La derivada de la tensión de salida (5.39) respecto del tiempo queda, auxiliándose de las ecuaciones (5.38) y (5.40), del siguiente modo

$$\dot{v}_d = k_1^- \frac{\partial U^-(\tilde{\zeta}_s^-)}{\partial \tilde{\zeta}_s^-} \cdot \frac{\partial \zeta_s^+}{\partial t} + \frac{\partial U^+(\zeta_s^+)}{\partial \zeta_s^+} \cdot \frac{\partial \zeta_s^+}{\partial t} - \left(\frac{\partial \varrho^+(\zeta_s^+)}{\partial \zeta_s^+} \cdot \frac{\partial \zeta_s^+}{\partial t} - k_1^- \frac{\partial \varrho^-(\tilde{\zeta}_s^-)}{\partial \tilde{\zeta}_s^-} \cdot \frac{\partial \zeta_s^+}{\partial t} \right) i_d - c_i, \quad (5.41)$$

en la que el penúltimo término del lado derecho de la ecuación es equivalente a cero si se consideran las funciones ϱ^- y ϱ^+ como constantes (consideración regular y empleada en esta tesis), y la variable c_i se define como

$$c_i \triangleq \frac{\partial i(t)}{\partial t} (\varrho^-(\tilde{\zeta}_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + \vartheta_d), \quad (5.42)$$

la cual sólo sirve para compactar la ecuación de variable de estado extendido. Con estas consideraciones, la derivada de la tensión de salida resulta

$$\begin{aligned} \dot{v}_d = & \underbrace{\left(k_1^- \frac{\partial U^-(\tilde{\zeta}_s^-)}{\partial \tilde{\zeta}_s^-} + \frac{\partial U^+(\zeta_s^+)}{\partial \zeta_s^+} \right)}_{\alpha^+(\zeta_s^+)} \mathbf{C}_d^+ \mathbf{A}_d^+ \hat{\zeta}^+ + \underbrace{\left(k_1^- \frac{\partial U^-(\tilde{\zeta}_s^-)}{\partial \tilde{\zeta}_s^-} + \frac{\partial U^+(\zeta_s^+)}{\partial \zeta_s^+} \right)}_{\alpha^+(\zeta_s^+)} \mathbf{C}_d^+ \mathbf{B}_d^+ i_d + \\ & + \underbrace{\left(k_1^- \frac{\partial U^-(\tilde{\zeta}_s^-)}{\partial \tilde{\zeta}_s^-} + \frac{\partial U^+(\zeta_s^+)}{\partial \zeta_s^+} \right)}_{\alpha^+(\zeta_s^+)} \mathbf{D}_d^+ \frac{\partial i_d}{\partial t} + c_i, \end{aligned} \quad (5.43)$$

en la que los términos relacionados con las derivadas parciales de los potenciales se sustituyen por la función $\alpha^+(\zeta_s^+)$. Subsecuentemente, por brevedad en la notación, se omite la dependencia de la concentración superficial ζ_s^+ . La variable de estado puede escribirse entonces de modo más compacto como

$$\dot{v}_d = \alpha^+ \mathbf{C}_d^+ \mathbf{A}_d^+ \hat{\zeta}^+ + \alpha^+ \mathbf{C}_d^+ \mathbf{B}_d^+ i_d + \epsilon, \quad (5.44)$$

en la que la variable ϵ es una función definida como

$$\epsilon(\zeta_s^+, i_d) \triangleq \alpha^+ \mathbf{D}_d^+ \frac{\partial i(t)}{\partial t} - c_i, \quad (5.45)$$

la cual depende de la variable de estado a través de la concentración superficial del electrodo positivo, y también de la corriente de entrada aplicada; no obstante, dicha variable se expresa como un término de incertidumbre aditiva para la nueva variable de estado v_d con objeto de poder visualizar fácilmente la estructura de la matriz de observabilidad de Kalman que se pretende analizar. Así, el modelo de estado extendido queda

$$\begin{bmatrix} \dot{\zeta}^+ \\ \dot{v}_d \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} \mathbf{A}_d^+ & 0 \\ \alpha^+ \mathbf{C}_d^+ \mathbf{A}_d^+ & 0 \end{bmatrix}}_{\bar{\mathbf{A}}_d} \begin{bmatrix} \hat{\zeta}^+ \\ v_d \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{B}_d^+ \\ \alpha^+ \mathbf{C}_d^+ \mathbf{B}_d^+ \end{bmatrix} i_d, \quad y = \underbrace{\begin{bmatrix} \mathbf{0}_{1 \times q^+} & 1 \end{bmatrix}}_{\bar{\mathbf{C}}_d} \begin{bmatrix} \hat{\zeta}^+ \\ v_d \end{bmatrix}, \quad (5.46)$$

y entonces, la matriz de observabilidad de Kalman $\bar{\mathcal{O}}^T = [\bar{\mathbf{C}}_d^T, (\bar{\mathbf{C}}_d \bar{\mathbf{A}}_d)^T, \dots, (\bar{\mathbf{C}}_d \bar{\mathbf{A}}_d^{q^+})^T]^T$, de dimensiones $(q^+ + 1) \times (q^+ + 1)$ resulta

$$\bar{\mathcal{O}} = \begin{bmatrix} \mathbf{0}_{1 \times q^+} & 1 \\ \alpha^+ \mathbf{C}_d^+ \mathbf{A}_d^+ & 0 \\ \alpha^+ \mathbf{C}_d^+ (\mathbf{A}_d^+)^2 & 0 \\ \vdots & \vdots \\ \alpha^+ \mathbf{C}_d^+ (\mathbf{A}_d^+)^{q^+} & 0 \end{bmatrix}. \quad (5.47)$$

Para asegurar que este modelo de estado extendido sea observable, la matriz de observabilidad

anterior debe ser de rango completo. Dicha matriz puede reescribirse como el producto de matrices

$$\bar{\mathcal{O}} = \begin{bmatrix} \mathbf{0}_{1 \times q^+} & & & & 1 \\ & \mathbf{C}_d^+ \mathbf{A}_d^+ & & & \\ & \vdots & & & \\ & \underbrace{\mathbf{C}_d^+ (\mathbf{A}_d^+)^{q^+}}_{\bar{\mathcal{O}}^*} & & & \\ & & & & \mathbf{0}_{q^+ \times 1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha^+ \mathbf{I}_{q^+} & \mathbf{0}_{q^+ \times 1} \\ \mathbf{0}_{1 \times q^+} & 1 \end{bmatrix}, \quad (5.48)$$

en el que, si se observa su estructura, se puede simplemente analizar la submatriz $\bar{\mathcal{O}}^*$: si el modelo de estado extendido es observable, entonces la submatriz $\bar{\mathcal{O}}^*$ debería ser de rango q^+ .

Como se puede apreciar para los SPMR-1e de estado extendido, su realización diagonalizada es idéntica a la realización diagonalizada de los SPMR-2e. Con lo cual, la matriz $\bar{\mathcal{O}}^*$ sería de rango $q^+ - 1$, puesto que hay sólo un valor propio $\gamma_1 = 0$ (ya que $\lambda_1 \equiv 0$), y en consecuencia, la matriz $\bar{\mathcal{O}}$ sería de rango q^+ , y no de rango completo $q^+ + 1$. Si se hubiese partido del SPMR-1e de electrodo negativo, el resultado de inobservabilidad sería el mismo, sólo refiriéndose a q^- en vez de a q^+ . Se ha omitido el análisis del SPMR-1e de electrodo negativo para evitar repetir las explicaciones de los procedimientos de derivación y extensión de estado expuestos para el SPMR-1e de electrodo positivo, ya que son exactamente los mismos.

Por simplicidad matemática, la prueba de inobservabilidad de los SPMR-p2e de estado extendido se explica a través de los SPMR-p2e cuyas tensiones de celda se modelan por LSLR. La prueba es idéntica a la prueba de inobservabilidad para los SPMR-1e recién presentada, en el entendido de que se garantice que ambos electrodos presenten valores propios no nulos únicos, como se había aclarado en el Teorema 5.2 de la sección anterior. Esto es así debido a que como los SPMR-p2e con tensión de celda modelada por LSLR sólo poseen valores propios reales únicos (y uno de ellos vale cero), pueden expresarse también como formas diagonales homólogas a las utilizadas en la prueba de observabilidad de los SPMR-1e de estado extendido.

En todos los SPMR-p2e con tensión de celda modelada por LSLR, la matriz $\bar{\mathcal{O}}^*$ resultante sólo podría ser máximo de rango $\bar{q} - 2$, ya que hay un solo valor propio que vale cero. Por esa razón, la matriz de observabilidad $\bar{\mathcal{O}}$ resultaría de rango $\bar{q} - 1$, con lo cual, no alcanza a ser de orden \bar{q} y, en consecuencia, los SPMR-p2e son todos inobservables.

Obsérvese que, en particular, si se empleara la realización original $(\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \mathbf{D})$ del SPMR-1e o de algún SPMR-p2e derivado del esquema propuesto basado en agrupamiento residual selectivo y balanceo conjuntos —como los expuestos en el apéndice—, es evidente que la matriz de observabilidad resultante $\bar{\mathcal{O}}$ presentaría una columna cuyos elementos son todos cero, con lo cual su rango será, como máximo, de q para el SPMR-1e, o de rango q^\pm para el SPMR-p2e negativo o positivo según el caso. Para el SPMR-2e, la matriz de observabilidad $\bar{\mathcal{O}}$ contendría dos columnas cuyos elementos valen todos cero, por lo que su rango sería, como máximo, de $\bar{q} - 1$.

Si bien se pudieron haber probado las inobservabilidades de todos los modelos de estado extendido a partir de los modelos cuyas tensiones de salida se describen mediante LSLR; se decidió demostrarlas —al menos en los casos de los SPMR-1e y SPMR-2e— desde las funciones de potenciales de equilibrio de Redlich-Kister más generales con objeto de visibilizar que la inobservabilidad de los modelos de estado extendido es independiente del valor que pudiesen tomar las funciones de potencial de equilibrio de Redlich-Kister o de sus derivadas; y finalmente, no se consideró meritorio indagar en profundidad en modelos SPMR-p2e, cuyas tensiones de salida fuesen descrita de forma general por los potenciales de equilibrio de Redlich-Kister, debido a su insignificante mejoría en la descripción provista de la tensión de celda en el capítulo anterior.

5.4. Conclusiones de capítulo

En este capítulo se han presentado las pruebas matemáticas de la inobservabilidad de los modelos de partícula única reducidos (SPMRs) de electrodo doble, y de la observabilidad de los SPMRs de electrodo único y pseudo-doble.

Recurriendo al uso de formas canónicas modales —diagonales de Jordan— y a la expresión de las matrices de observabilidad de Kalman como matrices de Vandermonde, ha sido posible explicar —de modo claro y directo— que la inobservabilidad del SPMR de electrodo doble se debe, matemáticamente, a la repetición de valores propios nulos (uno por electrodo), y no se debe a la existencia de múltiples pares de concentraciones superficiales de electrodos (ζ_s^- , ζ_s^+) generadores de diferencias de potenciales de equilibrio $-U^-(\zeta_s^-) + U^+(\zeta_s^+)$ con el mismo valor: razón aducida recurrentemente en la literatura para promover el uso de SPMRs de electrodo único.

En sentido físico, la inobservabilidad del SPRM de electrodo doble se atribuye a que el estado de carga (SoC) promedio provisto por cada dinámica de entre dichos valores propios nulos es equivalente. Por otro lado, se ha postulado que los SPMRs de electrodo pseudo-doble propuestos en este trabajo de investigación pueden, potencialmente, volverse inobservables al considerar el envejecimiento de la celda.

Asimismo, en este capítulo se ha demostrado, mediante la definición clásica de observabilidad para sistemas lineales e invariantes en el tiempo, que la derivación de la tensión de la celda para obtener modelos de estado aumentado es infructuosa, ya que conduce a obtener modelos dinámicos inobservables. Este hallazgo invalida la posibilidad de simular o experimentar el esquema de observador-estimador conjunto propuesto en (Romero, 2015), en cuya construcción, aunque correctamente desarrollada después de suponer que el modelo de estado aumentado es observable, no verifica nunca esta última propiedad fundamental antes de desarrollar el mencionado esquema. El autor de este trabajo de tesis debe aclarar que, las ideas, razonamientos y ensayos que condujeron a este descubrimiento, jamás portaron la intención de menospreciar la investigación previamente realizada por Romero (2015).

Por último, cabe subrayarse que todas las pruebas de observabilidad aquí expuestas son únicamente válidas para SPMRs completamente lineales, los cuales provienen de aproximar mediante regresión lineal por cuadrados mínimos (LSLR) los potenciales de equilibrio de la tensión de celda. Sin embargo, aunque dichas demostraciones de observabilidad parten de modelos basados en agrupamiento residual selectivo (SRG) muy específicos, los argumentos que las sustentan son válidos para cualquier tipo de modelo de electrodo que posea valores propios reales únicos, ya que dichos modelos pueden llevarse a formas canónicas modales (diagonales) cuya matriz de observabilidad de Kalman sea idéntica a una matriz de Vandermonde.

Capítulo 6

Discusión final

Conclusiones generales

A partir del modelo de partícula única no lineal, se ha propuesto una familia de modelos lineales con gran ancho de banda y de orden muy bajo ($n < 10$), con los que es posible estimar el estado de carga (SoC) de celdas de iones de litio (Li-ion) en el contexto de la teoría clásica de observadores lineales; estos nuevos modelos lineales exhibidos en este trabajo de investigación, no se basan en linealizaciones alrededor de un punto de operación determinado por valores fijos de corriente y del vector de estado, sino que, al originarse de aproximar la función de potencial de salida mediante regresión lineal por cuadrados mínimos, son independientes del valor de la corriente aplicada a la celda y también son válidos en un dominio del vector de estado acorde con el valor que puede tomar la función de potencial de salida en varias de las pruebas estándares de caracterización de celdas Li-ion para aplicaciones automotrices.

La familia de modelos derivada surge de aplicar conjuntamente dos técnicas de reducción de orden de modelos lineales: el agrupamiento residual, y el balanceo y reducción de sistemas mediante valores singulares de Hankel; al hibridar ambas técnicas, se ha postulado un nuevo método sistemático para evaluar la precisión de los modelos resultantes, el cual es cuantitativo en el dominio frecuencial: no había en la literatura una evaluación de modelos resultantes de esta naturaleza, sólo existían evaluaciones cualitativas fundamentadas únicamente en gráficas en dominio frecuencial, principalmente diagramas de Bode.

Mediante la nueva propuesta de evaluación cuantitativa para respuestas frecuenciales, se ha justificado la conocida restricción de operación bajo regímenes de carga o descarga constantes, o de variación lenta, de los modelos basados en aproximaciones polinómicas de segundo y cuarto grado, las cuales son muy socorridas y ubícuas en la literatura. Por otro lado, se ha demostrado, mediante inducción matemática aplicada al método estándar de promedios volúmetricos sobre la ecuación de difusión de iones de litio en fase sólida, la fragilidad de dichos modelos provenientes de aproximaciones polinómicas superiores a cuarto grado del perfil de concentración; esto debido a la aparición de polos inestables y ceros de fase no mínima en sus dinámicas. En esta línea, se ha sugerido que la limitación estructural exhibida de los modelos derivados de la técnica de aproximaciones polinómicas, puede estribar más en el número de monomios que componen el polinomio descriptor que en su grado.

Retomando la discusión sobre la familia de modelos de interés derivada, con ayuda de la definición de matriz de Vandermonde, se han ofrecido pruebas matemáticas claras de la observabilidad de los modelos reducidos de partícula única de electrodo único, y también de la inobservabilidad de los modelos reducidos de partícula única de electrodo doble. Sobre este último, se ha expuesto

que su inobservabilidad está matemáticamente dada por la repetición de valores propios de cada submodelo de electrodo, y no porque la diferencia de potenciales de equilibrio $-U^-(\zeta_s^-) + U^+(\zeta_s^+)$ —que conforma la porción preponderante de la tensión de la celda— se origine de múltiples pares de concentraciones superficiales de electrodo (ζ_s^-, ζ_s^+) , como se ha señalado recurrentemente en la literatura. Físicamente, la repetición del valor propio nulo se debe a que las dinámicas de integrador están atadas una de otra por la equivalencia de las ecuaciones del SoC promedio provistas por cada electrodo, lo que implica que la determinación de una dinámica de integrador modela a la otra mediante una relación algebraica estática derivada de dichas ecuaciones equivalentes, que dependen esencialmente de los valores de los límites estequiométricos de los electrodos.

Para resolver el problema de la pérdida de observabilidad dada por la repetición de valores propios nulos, se ideó un modelo de electrodo pseudo-doble, que estriba en descartar una de las dinámicas asociadas a los dos valores propios nulos del modelo de electrodo doble, con lo que se mantiene un submodelo de electrodo completo y el otro submodelo sólo conserva su dinámica Hurwitz. Posteriormente, se escribe la tensión de salida y las concentraciones superficial y promedio en términos de la dinámica del submodelo de electrodo completo y de la dinámica Hurwitz del submodelo de electrodo incompleto.

Si bien la descripción de la tensión de celda del modelo de electrodo pseudo-doble respecto del modelo de doble electrodo puede resultar a veces mejor, el modelo de electrodo pseudo-doble derivado termina siendo de orden mayor (hasta un 60 % más grande en el mejor de los casos) que los modelos de electrodo único, sin que esto reditúe en una mejoría en la precisión al describir la tensión de salida comparada con la precisión mostrada por los modelos de electrodo único; por lo tanto, se considera que no merece la pena el coste-beneficio de explorar esta alternativa de modelos denominados de electrodo pseudo-doble. Además, puesto que los tiempos característicos de los electrodos pueden variar debido al efecto de envejecimiento de la celda, esto puede potencialmente hacer inobservable el modelo de electrodo pseudo-doble y desmotivaría su empleo como modelo base para diseño de observadores encauzados a construir estimadores de estado de carga o de salud.

A partir de los modelos lineales de partícula única estudiados, se demostró, mediante la matriz de observabilidad de Kalman, la imposibilidad matemática de plantear y construir esquemas conjuntos de observación-estimación lineales basados en añadir una variable de estado adicional proveniente de la derivación de la tensión de la celda; ni siquiera los modelos de electrodo único, cuya observabilidad permanece inalterable ante cambios —provocados por envejecimiento de la celda— del tiempo característico asociado a su electrodo dominante seleccionado, pueden engendrar esquemas conjuntos de observador-estimador basados en esta idea de aumento de estado y derivación de tensión de la celda.

Aunque el proceso de diseño del observador de Luenberger formulado en esta tesis puede ser algo engorroso en tiempo y frecuencia normalizados, permite visibilizar que, cuanto mayores son los tiempos característicos debidos típicamente a coeficientes de difusión bajos, mayor esfuerzo se requiere por parte del observador para estimar el estado. Los nuevos desarrollos tecnológicos tienden a producir celdas cuyos tiempos caraterísticos son cada vez menores debido a coeficientes de difusión mayores. No obstante, sin mencionar esto último en detrimento de este trabajo de investigación, el estudio realizado en esta tesis ofrece buenas perspectivas para describir modelos de ancho de banda amplio (rígidos) ante coeficientes de difusión bajos, que son casos desfavorables que, si se resuelven exitosamente, se da menos cabida a dificultades por ancho de banda ante nuevos desarrollos de celdas.

Si bien se ha enunciado en la introducción que numerosos trabajos en la literatura han logrado determinar el SoC y el SoH aceptablemente bien, en dichos trabajos, la observabilidad débil

o inobservabilidad práctica basada en resultados experimentales, ha sido el criterio que normalmente ha justificado la reducción de orden del modelo de partícula única para monitorear el SoC y el SoH de baterías. Sin embargo, en este trabajo de tesis se ha demostrado que, independientemente del esquema de reducción y/o discretización empleados, la inobservabilidad está ligada a la estructura del modelo de ecuación de estado resultante al utilizar ambos electrodos descritos por modelo de partícula única. A pesar de que el problema de difusión radial que describe al SPM posee es inherentemente mal condicionado, la razón matemática de su inobservabilidad se debe a la repetición de dos dinámicas marginalmente estables en el modelo de estado resultante que considera ambos electrodos en conjunto; detalle que, a conocimiento del autor, nunca antes se había mencionado en la literatura.

Líneas abiertas y trabajo futuro

Algunas maneras en las que podría extenderse este trabajo de tesis son:

- Retomando lo señalado en el Capítulo 3, en lugar de emplear un enfoque heurístico, plantear un problema de optimización con criterios para determinar el número y ubicación espectral de los intervalos que originan los residuos en el agrupamiento residual selectivo, de modo que se obtengan modelos con la mejor aproximación espectral dado un orden máximo para el modelo final.
- Siguiendo la misma idea de aproximar la tensión de salida de la celda —específicamente los potenciales de equilibrio— mediante regresión lineal de cuadrados mínimos, obtener un conjunto de modelos lineales para todo el intervalo de acción en que se desplaza la variable de concentración superficial, de modo que se diseñe un esquema multimodelo, cuyas variables de interés se estimen con múltiples observadores lineales. El esquema multimodelo también podría servirse de aproximar los potenciales de equilibrio de la tensión de salida de la celda mediante regresión parabólica de cuadrados mínimos; sin embargo, dada la cuasi-linealidad del comportamiento de los potenciales de equilibrio que presentan muchas de las familias de electrodos de acuerdo con sus composiciones, estas aproximaciones parecen prescindibles y no necesariamente mejores que las regresiones lineales.
- Diseñar observadores no lineales, como los propuestos en Bernard (2017), que se sirvan de explotar las propiedades de diferenciabilidad y monotonidad de las expansiones de Redlich-Kister que describen las funciones de potencial de equilibrio, que conforman la mayor porción de la tensión de salida de la celda.
- Dados los anchos de banda —garantizados por la metodología seguida en esta tesis— de los modelos basados en agrupamiento residual selectivo y balanceo conjuntos, podrían plantearse esquemas conjuntos de observación-estimación paramétrica para dichos modelos propuestos. El nuevo planteamiento podría partir de tener como objetivo estimar un solo parámetro (como el tiempo característico); y luego sofisticarse suponiendo desconocidos otros parámetros, conformados por diversas combinaciones de variables físicas conocidas e ignotas de los modelos.

Apéndice A

Modelos reducidos por agrupamiento residual selectivo (SRG)

Todas las realizaciones de modelos aquí presentadas son de quinto orden. Las realizaciones (A.1) y (A.2) pertenecen a los modelos TBR-SRG y RBR-SRG respectivamente, los cuales se originan del balanceo y reducción del desarrollo de fracciones basado en SRG de 18 términos (3.20), como se había explicado en la Sección 3.4.

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -103.89 & -169.76 & -176.84 & -179.86 \\ 0 & -558.60 & -1625.19 & -2263.21 & -2609.36 \\ 0 & -1640.95 & -6382.65 & -11993.92 & -16971.47 \\ 0 & -3870.34 & -17064.90 & -39356.27 & -69570.84 \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} -3 \\ -5.92 \\ -19.17 \\ -49.90 \\ -113.18 \end{bmatrix}, \quad (\text{A.1a})$$

$$C = [1 \quad 2.62 \quad 2.58 \quad 2.38 \quad 2.33], \quad D = 0. \quad (\text{A.1b})$$

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -95.15 & -130.85 & -86.77 & -28.31 \\ 0 & -430.54 & -1054.21 & -934.69 & -345.69 \\ 0 & -805.24 & -2635.98 & -3153.69 & -1431.48 \\ 0 & -609.24 & -2260.76 & -3319.56 & -1882.36 \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} -3 \\ -5.67 \\ -15.44 \\ -25.58 \\ -18.61 \end{bmatrix}, \quad (\text{A.2a})$$

$$C = [1 \quad 2.51 \quad 2.08 \quad 1.22 \quad 0.38], \quad D = -0.0033. \quad (\text{A.2b})$$

Los modelos dados por las realizaciones (A.3) y (A.4) fueron obtenidos por balanceo y reducción de un desarrollo de fracciones parciales de 101 términos originales mediante truncamiento y residualización, como se había clarificado en la Sección (3.4).

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -103.83 & -274.78 & 380.11 & -355.33 \\ 0 & -274.78 & -1264.69 & 2344.88 & -2484.62 \\ 0 & 380.11 & 2344.88 & -5976.55 & 7885.51 \\ 0 & -355.33 & -2484.62 & 7885.51 & -13349.22 \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} -3 \\ -5.59 \\ -8.96 \\ 10.91 \\ -9.80 \end{bmatrix}, \quad (\text{A.3a})$$

$$C = [1 \quad 2.79 \quad 4.48 \quad -5.45 \quad 4.90], \quad D = 0. \quad (\text{A.3b})$$

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -98.46 & -235.87 & 247.35 & -109.66 \\ 0 & -235.87 & -982.74 & 1381.34 & -694.12 \\ 0 & 247.35 & 1381.34 & -2669.03 & 1670.04 \\ 0 & -109.66 & -694.12 & 1670.04 & -1340.74 \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} -3 \\ -5.44 \\ -7.90 \\ 7.29 \\ -3.10 \end{bmatrix}, \quad (\text{A.4a})$$

$$C = [1 \quad 2.72 \quad 3.95 \quad -3.64 \quad 1.55], \quad D = -0.0020. \quad (\text{A.4b})$$

Merece la pena indicar que, aunque los desarrollos de fracciones parciales sujetos a balancearse, ya sean los basados en SRG o los compuestos por términos originales, no poseen término de adelanto de entrada D , el esquema RBR sí genera términos de adelanto de entrada D no nulos en las realizaciones (A.2) y (A.4) de los modelos reducidos finales.

Apéndice B

Una relación entre balanceo interno y sencillo

En este apéndice, el autor presenta la Proposición B.0.1, la cual relaciona de forma resumida los enunciados y pruebas explicados en (Kenney y Hewer, 1987) concernientes a una transformación \hat{T} que fue usada en ese trabajo únicamente para demostrar existencia de transformaciones internamente balanceantes, y que se pretende usar ahora como referencia rápida entre un balanceo interno y uno sencillo. La proposición B.0.1 puede encontrarse también en (Ortiz-Ricardez y Álvarez-Icaza, 2020).

A continuación se ofrecen algunas definiciones preliminares y teoremas para argumentar las Proposición B.0.1.

Definición B.0.1. *Dos matrices $M_1, M_2 \in \mathbb{R}^{n \times n}$ se dice que son similares si existe una matriz real no singular X tal que*

$$M_1 = X^{-1}M_2X.$$

Definición B.0.2. *Dos matrices $M_1, M_2 \in \mathbb{R}^{n \times n}$ son congruentes si existe una matriz real no singular Y tal que*

$$M_1 = Y^T M_2 Y.$$

Con las dos definiciones previas, se refiere ahora al siguiente teorema demostrado en (Uhlig, 1973).

Teorema B.0.1. (Uhlig, 1973, p.284) *Sean S_1 y S_2 matrices reales simétricas no singulares. Entonces, lo siguiente es equivalente:*

1. S_1 y S_2 son simultáneamente diagonalizables por la transformación congruente real.
2. $S_1^{-1}S_2$ es similar a una matriz diagonal real.

El Teorema B.0.1 fue utilizado en (Kenney y Hewer, 1987, p.157) para derivar el siguiente resultado para sistemas balanceados.

Teorema B.0.2. (Kenney y Hewer, 1987, p.157) *Sea la realización de espacio de estado (A, B, C, D) observable y controlable, y sea satisfecha la condición de que no existen valores propios comunes entre $\lambda(A)$ y $\lambda(-A)$. Entonces, lo siguiente es equivalente:*

1. Existe una transformación balanceante T para la realización (A, B, C, D) .
2. $W_c W_o$ es similar a una matriz diagonal real.

A su vez, el teorema B.0.3 expone la relación entre el gramiano cruz, y los gramianos de controlabilidad y observabilidad para sistemas simétricos.

Teorema B.0.3. (Kenney y Hewer, 1987) *Supóngase que la realización (A,B,C,D) es simétrica, y que no existen valores propios comunes entre $\lambda(A)$ y $\lambda(-A)$. Entonces $W_{co}^2 = W_c W_o$.*

El Teorema B.0.3 fue demostrado para sistemas SISO en (Fernando y Nicholson, 1982) y para sistemas MIMO (de múltiples entradas y múltiples salidas) en (Fernando y Nicholson, 1985).

La siguiente proposición B.0.1 es un encadenamiento de implicaciones de las definiciones y teoremas previamente presentados exhibidos; su intención es ilustrar clara y condensadamente la relación entre las transformaciones de balanceo sencillo y balanceo interno proporcionadas, respectivamente, por el gramiano cruz W_{co} , y el par conformado por los gramianos de controlabilidad W_c y observabilidad W_o .

Proposición B.0.1. *Sea la realización de espacio de estado (A,B,C,D) observable y controlable, y sea satisfecha la condición de que no existen valores propios comunes entre $\lambda(A)$ y $\lambda(-A)$. Sea también el gramiano cruz W_{co} similar a una matriz diagonal real $\hat{W}_{co} = T^{-1}W_{co}T$ mediante la matriz no singular T , con lo cual, existe para la realización (A,B,C,D) una transformación internamente balanceante que, en general, no es T , y por ello, los gramianos de controlabilidad y observabilidad diagonalizados, $\mathbf{D}_1 = T^{-1}W_c T^{-T}$ y $\mathbf{D}_2 = T^T W_o T$, no resultan, en general, equivalentes elemento a elemento, esto es, $\mathbf{D}_{1(ii)} \neq \mathbf{D}_{2(ii)}, \forall i \in \{1, \dots, n\}$ con n elementos en sus diagonales.*

Si se define la transformación diagonalizante $\hat{T} \triangleq T(\mathbf{D}_1 \mathbf{D}_2)^{1/4} |\mathbf{D}_2|^{-1/2}$ del gramiano cruz W_{co} de la realización (A,B,C,D) , entonces las siguientes aseveraciones son equivalentes:

1. *El gramiano cruz W_{co} es similar a una matriz diagonal real mediante \hat{T} .*
2. *El producto $W_c W_o$ es similar a una matriz diagonal real positiva mediante \hat{T} .*
3. *La matriz \hat{T} es una transformación internamente balanceante para la realización de espacio de estado (A,B,C,D) .*

La transformación $\hat{T} \triangleq T(\mathbf{D}_1 \mathbf{D}_2)^{1/4} |\mathbf{D}_2|^{-1/2}$, que logra el balanceo interno de la realización, depende del cálculo previo de la matriz T , que es sólo una transformación de balanceo. \hat{T} es una transformación de balanceo interno alternativa a la proporcionada por el procedimiento presentado primero en (Tan y Lei-He, 2007, p.42) y en (Laub *et al.*, 1987), aunque sólo fue empleada como paso matemático intermedio para demostrar la existencia general de transformaciones internamente balanceantes en (Kenney y Hewer, 1987), y no fue presentada explícitamente como una transformación internamente balanceante en dicho artículo.

Nótese que, si de entrada la matriz T provoca que $\mathbf{D}_1 = \mathbf{D}_2$, lo que significaría que T es internamente balanceante para la realización (A,B,C,D) , esto conduciría a que $\hat{T} \equiv T$. Un ejemplo de este caso particular en el que T se presenta cuando $B = C^T$ y $A = A^T$, lo que induce a la equivalencia de gramianos $W_c \equiv W_o$.

Demostración. Antes de suponer cualquiera de los enunciados del 1) al 3) de la Proposición B.0.1, obsérvese lo siguiente:

$$\begin{aligned} \hat{W}_{co} &= \hat{T}^{-1} W_{co} \hat{T} \\ &= |\mathbf{D}_2|^{1/2} (\mathbf{D}_1 \mathbf{D}_2)^{-1/4} \underbrace{T^{-1} W_{co} T}_{\hat{W}_{co}} (\mathbf{D}_1 \mathbf{D}_2)^{1/4} |\mathbf{D}_2|^{-1/2}, \end{aligned}$$

donde las matrices \mathbf{D}_1 , \mathbf{D}_2 , su producto $\mathbf{D}_1\mathbf{D}_2$, y todas las matrices que resultan de elevarlas a cierta potencia o de operar su valor absoluto, son todas diagonales. Con lo cual, se revela que

$$\hat{W}_{co} \equiv \hat{T}^{-1}W_{co}\hat{T} \equiv T^{-1}W_{co}T, \quad (\text{B.1})$$

debido a que \hat{W}_{co} es una matriz diagonal también. La observación (B.1) es clave en la prueba de la Proposición B.0.1.

Ahora, primero supóngase el enunciado 1). Junto con el Teorema B.0.3, que señala que $W_{co}^2 = W_cW_o$, resulta

$$W_cW_o = \underbrace{\hat{T}\hat{W}_{co}\hat{T}^{-1}}_{W_{co}} \underbrace{\hat{T}\hat{W}_{co}\hat{T}^{-1}}_{W_{co}},$$

y si ambos lados del desarrollo anterior se diagonalizan mediante la transformación de similitud \hat{T} , entonces

$$\hat{T}^{-1}W_cW_o\hat{T} = \hat{W}_{co}^2 > 0,$$

ya que, al ser W_{co} no singular debido a las propiedades de controlabilidad y observabilidad, entonces \hat{W}_{co} posee elementos reales no nulos (positivos o negativos) en su diagonal, y en consecuencia, \hat{W}_{co}^2 una matriz diagonal real positiva y el producto de gramianos W_cW_o es similar a una matriz diagonal real positiva, con lo que 1) \Rightarrow 2).

Como W_cW_o es similar a una matriz diagonal real positiva, entonces la matriz diagonal real $\hat{\mathbf{D}}_1 = \hat{T}^{-1}W_c\hat{T}^{-T}$ debe ser igual a la matriz diagonal real $\hat{\mathbf{D}}_2 = \hat{T}^TW_o\hat{T}$. Ya que se había establecido que, en general, $\mathbf{D}_{1(ii)} \neq \mathbf{D}_{2(ii)}, \forall i \in \{1, \dots, n\}$ con n elementos en sus diagonales, se desarrolla para $\hat{\mathbf{D}}_1$ el desglose

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{D}}_1 &= \hat{T}^{-1}W_c\hat{T}^{-T} \\ &= |\mathbf{D}_2|^{1/2}(\mathbf{D}_1\mathbf{D}_2)^{-1/4} \underbrace{T^{-1}W_cT^{-T}}_{\mathbf{D}_1} (\mathbf{D}_1\mathbf{D}_2)^{-1/4} |\mathbf{D}_2|^{1/2} \\ &= |\mathbf{D}_2|(\mathbf{D}_1\mathbf{D}_2)^{-1/2}(\mathbf{D}_1\mathbf{D}_2)\mathbf{D}_2^{-1} \\ &= (\mathbf{D}_1\mathbf{D}_2)^{1/2}|\mathbf{D}_2|\mathbf{D}_2^{-1}, \end{aligned}$$

donde el operador $|\cdot|$ denota el valor absoluto sobre cada elemento de las las matrices diagonales \mathbf{D}_1 y \mathbf{D}_2 . Nótese que, si las matrices \mathbf{D}_1 y \mathbf{D}_2 son diagonales, entonces su producto es conmutativo, tal como cualquier multiplicación de cifras escalares. De forma similar, $\hat{\mathbf{D}}_2$ se expresa como

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{D}}_2 &= \hat{T}^TW_o\hat{T} \\ &= |\mathbf{D}_2|^{-1/2}(\mathbf{D}_1\mathbf{D}_2)^{1/4} \underbrace{T^TW_oT}_{\mathbf{D}_2} (\mathbf{D}_1\mathbf{D}_2)^{1/4} |\mathbf{D}_2|^{-1/2} \\ &= (\mathbf{D}_1\mathbf{D}_2)^{1/2}|\mathbf{D}_2|^{-1}\mathbf{D}_2. \end{aligned}$$

Puesto que $|\mathbf{D}_2|\mathbf{D}_2^{-1} = |\mathbf{D}_2|^{-1}\mathbf{D}_2$, entonces $\hat{\mathbf{D}}_1 = \hat{\mathbf{D}}_2$, lo que implica que la matriz \hat{T} es una transformación internamente balanceante que provoca que $\hat{\mathbf{D}}_1\hat{\mathbf{D}}_2 = \mathbf{D}_1\mathbf{D}_2$. En consecuencia, 2) \Rightarrow 3) y la secuencia de implicaciones 1) \Rightarrow 2) \Rightarrow 3) de la Proposición B.0.1 queda demostrada, y debe probarse ahora la secuencia inversa de implicaciones de la Proposición B.0.1.

Partiendo del enunciado 3), entonces la matriz real no singular \hat{T} es una transformación

de balanceo que produce que los gramianos de controlabilidad y observabilidad diagonalizados \hat{W}_c y \hat{W}_o equivalgan ambos a una misma matriz diagonal real \mathbf{D} , de modo que $\hat{W}_c \equiv \hat{W}_o \equiv \mathbf{D}$. Asimismo, como W_c , W_o y \hat{T} son no singulares, \mathbf{D} debe ser no singular también. Así, por el Teorema B.0.1, las matrices $(W_c)^{-1}$ y W_o son diagonalizables por la transformación congruente \hat{T} , con lo cual el producto de gramianos $W_c W_o$ diagonalizado por \hat{T} puede expresarse como

$$\hat{T}^{-1}W_c W_o \hat{T} = \hat{T}^{-1}W_c \hat{T}^{-T} \hat{T}^T W_o \hat{T} = \hat{W}_c \hat{W}_o = \mathbf{D}^2 > 0. \quad (\text{B.2})$$

Esto significa que $W_c W_o$ es similar a una matriz diagonal positiva \mathbf{D}^2 dada por el producto de matrices diagonales $\hat{W}_c \hat{W}_o$, el cual equivale a $\mathbf{D}_1 \mathbf{D}_2$ si T se utiliza como la transformación diagonalizante para $W_c W_o$. Así pues, 3) \Rightarrow 2).

Ahora bien, si del Teorema B.0.3 se sustituye el producto de gramianos $W_{co}^2 = W_c W_o$ en el primer elemento del desarrollo (B.2), resulta entonces

$$\hat{T}^{-1}W_{co}^2 \hat{T} = \hat{T}^{-1}W_{co} \hat{T} \hat{T}^{-1} W_{co} \hat{T} = \hat{W}_{co} \hat{W}_{co}, \quad (\text{B.3})$$

donde el cuadrado del gramiano cruz diagonalizado $\hat{W}_{co} \hat{W}_{co}$ es una matriz diagonal real positiva.

Finalmente, de una de las suposiciones iniciales de la Proposición B.0.1, en la que el gramiano cruz $\hat{W}_{co} = T^{-1}W_{co}T$ es similar a una matriz diagonal real a través de la matriz no singular T ; y de la observación (B.1), en la que $\hat{T}^{-1}W_{co}\hat{T} \equiv T^{-1}W_{co}T$; se deduce que \hat{W}_{co} es una matriz diagonal real. Consecuentemente, 2) \Rightarrow 1). Por lo que se demuestra la secuencia de implicaciones 3) \Rightarrow 2) \Rightarrow 1) de la Proposición B.0.1. \square

La transformación $\hat{T} \triangleq T(D_1 D_2)^{1/4} |D_2|^{-1/2}$, que logra el balanceo interno de la realización, depende del cálculo previo de la matriz T , que es sólo una transformación de balanceo. \hat{T} es una transformación de balanceo interno alternativa a la proporcionada por el procedimiento presentado primero en (Tan y Lei-He, 2007, p.42) y en (Laub *et al.*, 1987), aunque sólo fue empleada como paso matemático intermedio para demostrar la existencia general de transformaciones internamente balanceantes en (Kenney y Hower, 1987), y no fue presentada explícitamente como una transformación internamente balanceante en dicho artículo. Nótese que, si T provoca que $D_1 = D_2$, lo que significa que $\hat{T} = T$, entonces, T diagonaliza todos los gramianos y es internamente balanceante para la la realización A, B, C, D . Un ejemplo de este caso particular se presenta cuando $B = C^T$ y $A = A^T$, lo que implica que $W_c \equiv W_o$.

Apéndice C

Tabla de parámetros de celda ejemplo

Tabla C.1: Parámetros de la celda Li-Ion de (Smith y Wang, 2006a)

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 iónica electrolítica efectiva ^a	κ^-	$1.210 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$
	κ^{sep}	$2.237 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$
	κ^+	$1.199 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$
Conductividad efectiva electrónica de fase sólida ^a	σ^-	0.58 S cm^{-1}
	σ^+	0.05 S cm^{-1}
Concentración máxima de Li ⁺ en estado sólido	c_{sm}^-	$16.1 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$
	c_{sm}^+	$23.9 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$
Densidad de corriente de intercambio	Fj_0^-	$3.6 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$
	Fj_0^+	$2.6 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$
Límites estequiométricos al 0 % del SoC	$\zeta_{0\%}^-$	0.126
	$\zeta_{0\%}^+$	0.936
Límites estequiométricos al 100 % del SoC	$\zeta_{100\%}^-$	0.676
	$\zeta_{100\%}^+$	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	$293.15 \text{ K (20}^\circ\text{C)}$

^aCantidades calculadas a partir de datos tomados de la Tabla 2 de la referencia (Smith y Wang, 2006a), cuya Tabla 1 presenta las ecuaciones para obtener las conductividades y áreas efectivas, designadas con el superíndice «*eff*».

Apéndice D

Funciones de potencial de equilibrio de electrodos

Las funciones de potencial exhibidas en la literatura son muy variadas y numerosas, y su construcción es un tema muy amplio. En este capítulo se presentan los conceptos y componentes esenciales de dichas funciones, haciendo referencia al trabajo de Romero (2015), en el que se explica este extenso tema.

En la expresión de la tensión de celda (4.4) se observa que la diferencia $-U^-(\zeta_s^-) + U^+(\zeta_s^+)$ entre los potenciales de equilibrio (en la superficie de las partículas representativas) de los electrodos positivo y negativo, respectivamente, es la principal contribución a la tensión de salida $v_d(t)$ de una celda Li-Ion. El perfil del potencial de equilibrio (potencial de circuito abierto) de un electrodo particular depende del material con que está construido, aunque predomina un componente sigmoidal, y varía monotonamente en sentido decreciente con respecto a su argumento, ζ_s^- o ζ_s^+ , según el electrodo de que se trate. Comúnmente, la caracterización de los potenciales de equilibrio se realiza fuera de línea con experimentos sobre «media celda», los cuales pueden ser principalmente de dos tipos.

El primero corresponde al caso en que sólo cuenta con una celda comercial sellada y se asume conocido el perfil del potencial de equilibrio del electrodo opuesto al de interés, como en (Smith y Wang, 2006b). La celda se lleva a su tensión máxima (o mínima) nominal y se descarga (o carga) lentamente. Finalmente, con base en los datos generados durante el experimento, se recupera el perfil del potencial de equilibrio del electrodo de interés. En el segundo método de caracterización de media celda se tiene acceso directo a los materiales de construcción de electrodo de interés, como en (Karthikeyan *et al.*, 2008). Con ello, se construye media celda experimental usando el material del electrodo de interés y litio sólido a manera de electrodo de referencia. Como en el primer caso, el perfil del electrodo de interés se sintetiza a partir de datos experimentales.

En los dos escenarios de caracterización descritos se usan conjuntos de funciones ortogonales arbitrarias (polinomios, funciones exponenciales, trigonométricas, hiperbólicas, *splines*, etc.) y métodos estándar de regresión numérica para obtener una expresión que describa el perfil del potencial U de interés con respecto a la fracción ζ_s de iones de litio. A menudo los perfiles de los potenciales tienen formas caprichosas con secuencias de caídas pronunciadas y mesetas, por lo cual es común obtener expresiones complicadas con parametrizaciones no lineales así como funciones definidas por intervalos, lo cual dificulta (aunque no impide) su incorporación en algoritmos de identificación en línea. Como ilustración, a continuación se muestran las funciones de los potenciales de equilibrio de la celda reportada por Smith y Wang (2006b), la cual se usa como ejemplo en el resto de la tesis. Los autores tomaron de (Doyle y Fuentes, 2003) el potencial de equilibrio

del electrodo negativo, mientras el potencial del electrodo positivo lo obtuvieron por medio de experimentos propios. Se definen $x = \zeta_s^-$ y $y = \zeta_s^+$ por simplicidad.

- Electrodo negativo (LiC₆, grafito):

$$\begin{aligned} U^-(x) = & 8.002296379 + 5.064722977x - 12.57808059x^{\frac{1}{2}} - 8.632208755 \times 10^{-4}x^{-1} \\ & + 2.176468281 \times 10^{-5}x^{\frac{3}{2}} - 0.4601573522e^{15(0.06-x)} \\ & - 0.5536351675e^{-2.432630003(x-0.92)} \end{aligned} \quad (\text{D.1})$$

- Electrodo positivo (LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂):

$$\begin{aligned} U^+(y) = & 85.685y^6 - 357.70y^5 + 613.89y^4 - 555.65y^3 + 281.06y^2 - 76.648y \\ & - 0.30987e^{5.657y^{115}} + 13.1983 \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

El Apéndice B de (Romero, 2015) exhibe una colección de funciones de potenciales de equilibrio de electrodos fabricados con los materiales enumerados al inicio de esta sección, las cuales fueron obtenidas de una revisión bibliográfica exhaustiva. Los potenciales de electrodos de LiFePO₄ considerados son estáticos y univaluados, aunque está demostrado que tales electrodos presentan histéresis según la dirección de la corriente aplicada (Srinivasan y Newman, 2006; Safari y Delacourt, 2011a).

Un enfoque más sistemático para obtener expresiones que representen los potenciales de equilibrio de electrodos de celdas Li-Ion es la teoría de la energía libre de Gibbs (en exceso), la cual está resumida brevemente en el Apéndice C de (Romero, 2015). Bajo este contexto, los potenciales de equilibrio $U(\zeta_s)$ tienen tres componentes combinados aditivamente de la forma

$$U(\zeta_s) = U_0 + U_N(\zeta_s) + U_E(\zeta_s). \quad (\text{D.3})$$

U_0 es el potencial estándar del electrodo, en general constante. $U_N(\zeta_s)$ 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 en condiciones ideales a temperatura ambiente ($T = 20^\circ\text{C} = 293.5\text{ K}$), y se determina por la función sigmoideal

$$U_N(\zeta_s) = \frac{RT}{F} [\ln(1 - \zeta_s) - \ln \zeta_s], \quad (\text{D.4})$$

donde R es la constante ideal de los gases y F la constante de Faraday. Finalmente, el potencial en exceso $U_E(\zeta_s)$ indica la diferencia entre el comportamiento ideal y la variación experimental observada en el potencial U con respecto a ζ_s . En general, U_E es un término arbitrario y se diseña para cada aplicación específica. En el caso de celdas Li-Ion se han usado desarrollos polinómicos de Wohl (Verbrugge y Koch, 1996)

$$U_E(\zeta_s) = \sum_{k=1}^N \vartheta_k \zeta_s^k, \quad (\text{D.5})$$

y de Redlich-Kister (Karthikeyan *et al.*, 2008)

$$U_E(\zeta_s) = \vartheta_1(2\zeta_s - 1) + \sum_{k=2}^N \vartheta_k [2(k+1)(\zeta_s^2 - \zeta_s) + 1](2\zeta_s - 1)^{k-2}, \quad (\text{D.6})$$

los cuales son combinaciones lineales de polinomios de diferentes bases. Aunque ambos desarrollos polinómicos son equivalentes porque en general existe una relación unívoca entre los parámetros ϑ_k de uno y otro, los parámetros del desarrollo de Redlich-Kister se mantienen dentro del mismo orden de magnitud, mientras los parámetros del desarrollo de Wohl tienden a incrementarse junto con el grado del polinomio asociado. De esta manera, el desarrollo (D.6) es más conveniente que (D.5) para plantear estrategias de identificación en línea; conocer la ventana de variación de los parámetros facilita la calibración de algoritmos robustos como cuadrados mínimos con zona muerta, con proyección o con pérdida (Ioannou y Sun, 1995). En Romero (2015) se explica cómo calcular los parámetros ϑ_k mediante ajuste numérico de interpolación lineal a través del comando `fit` de MATLAB[®]; con ello, se proponen algunos desarrollos polinómicos que, posteriormente se evalúan numéricamente contra funciones de potencial de exceso recurrentes en la literatura. Dos de los desarrollos de Redlich-Kister diseñados y presentados allí, que a continuación se ilustran mediante el listado de los valores de los parámetros ϑ_k en conjunto con la ecuación (D.6) son, para el electrodo negativo y para el electrodo positivo

Tabla D.1: Parámetros (electrodo negativo)

Parámetro	Valor
ϑ_1	-3.0451×10^{-2}
ϑ_2	3.5775×10^{-2}
ϑ_3	-4.3438×10^{-2}
ϑ_4	6.5983×10^{-2}
ϑ_5	-2.6086×10^{-2}
ϑ_6	1.5567×10^{-2}
ϑ_7	-1.3860×10^{-2}
ϑ_8	2.1055×10^{-2}
ϑ_9	2.9863×10^{-2}
ϑ_{10}	-1.6469×10^{-2}
ϑ_{11}	-8.1623×10^{-2}
ϑ_{12}	8.2812×10^{-2}
U_0	0.1182

Tabla D.2: Parámetros (electrodo positivo)

Parámetro	Valor
ϑ_1	-2.0226
ϑ_2	1.6762
ϑ_3	-1.5251
ϑ_4	1.4057
ϑ_5	-1.0412
ϑ_6	3.8032×10^{-1}
ϑ_7	1.0937×10^{-2}
U_0	4.7401

Los potenciales estándar U_0 listados al final de las Tablas D.1 y D.2 están implícitos en la ecuación (D.6), y son estos desarrollos polinómicos de Redlich-Kister resultantes los que son referidos en todo este trabajo de tesis. Así, los potenciales de equilibrio se exhiben en la Figura

D.1a; y los potenciales de exceso y de Nernst, que constituyen a las funciones de potencial de equilibrio en ambos electrodos, se muestran en la Figura D.1b. En la Figura D.1b, dentro de los intervalos del dominio comprendidos por los valores de los límites estequiométricos indicados en el Apéndice C, se aprecia que la variación de ambos potenciales de exceso es casi constante, así como también lo es la variación del potencial de Nernst, que a su vez se comporta prácticamente de modo lineal.

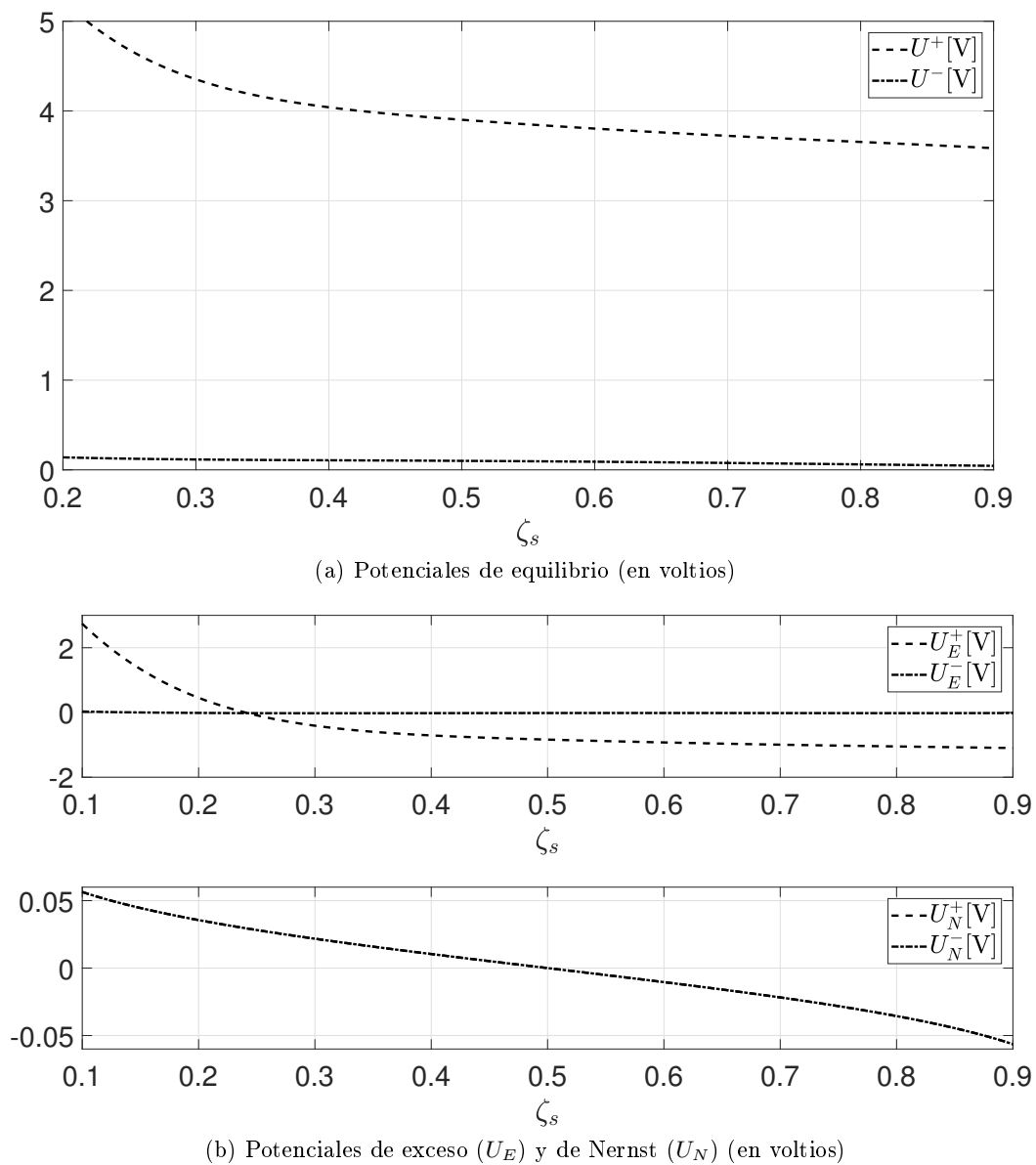


Figura D.1: Funciones de potenciales

D.1. Regresión lineal por cuadrados mínimos (LSLR)

Las observaciones anteriores han incitado a plantear —como alternativa sencilla y de primera aproximación para resolver el problema de estimación de estado de carga— el aproximar las tensiones de equilibrio mediante regresión lineal por cuadrados mínimos (LSLR, del inglés «*least-squares linear regression*»), un método numérico-estadístico muy usado, tanto en ingeniería como en muchas otras disciplinas, para correlacionar un par de variables a través de la descripción de un conjunto de datos mediante una línea recta, cuya distancia —respecto del eje vertical— entre cada dato al cuadrado, sea mínima. Para un conjunto de n pares de datos $(x_i, y_i)_{i=1, \dots, n}$ de un par de variables (x, y) , cuya correlación se desea estudiar, la función de regresión lineal (línea recta) que se aproxima a dicho conjunto de pares de datos es

$$y = a_0 + a_1x + e, \quad (\text{D.7})$$

donde a_0 y a_1 son coeficientes que representan, correspondientemente, el cruce en la ordenada (eje vertical) y la pendiente de la recta, y donde e es el error, o residuo, entre el modelo y el conjunto de datos observados. Tal error puede escribirse reordenando la ecuación como

$$e = y - a_0 - a_1x. \quad (\text{D.8})$$

Así, el error, o residuo, es la discrepancia entre el valor verdadero de y , y el valor aproximado predicho por la ecuación lineal $a_0 + a_1x$, la cual se sujeta a que la suma de cuadrados de los errores de los datos

$$S_r = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_{i,\text{datos}} - y_{i,\text{modelo}})^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1x_i)^2 \quad (\text{D.9})$$

sea mínima. Los coeficientes a_0 y a_1 que minimizan la función de error S_r (Chapra y Canale, 2015, pp.456-460) se calculan con las fórmulas

$$a_1 = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \text{y} \quad a_0 = \bar{y} - a_1 \bar{x}, \quad (\text{D.10})$$

donde \bar{y} y \bar{x} son respectivamente las medias aritméticas de y y x . Para cuantificar el error de la regresión (Chapra y Canale, 2015, pp.461-464), se utiliza el *error estándar de estimación*

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{S_r}{n-2}}. \quad (\text{D.11})$$

Si el error estándar de estimación es menor que la desviación típica (o estándar) σ de los datos y_i , a saber

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_{i(\text{datos})} - \bar{y})^2}, \quad (\text{D.12})$$

entonces el modelo puede calificarse como *meritorio*, ya que el error cuadrático de los datos se aleja menos de él que de la media aritmética de los datos \bar{y} . En este sentido, es muy útil el *coeficiente de determinación*

$$r^2 = \frac{S_t - S_r}{S_t}, \quad (\text{D.13})$$

que determina el porcentaje de incertidumbre inicial que puede explicarse con el modelo lineal, y en el que S_t es la suma de errores cuadráticos de los datos y_i respecto de su media \bar{y} , es decir

$$S_t = \sum_{i=1}^n (y_{i,datos} - \bar{y})^2. \quad (\text{D.14})$$

Otra métrica recurrente en el análisis estadístico es el coeficiente de correlación r , que es simplemente la raíz cuadrada del coeficiente de determinación r^2 , es decir $r = \sqrt{r^2}$. El coeficiente de correlación r proporciona un índice de cuantificación de perspectiva lineal para el coeficiente de determinación r^2 , el cual involucra sumas de errores cuadráticos en su cómputo.

La regresión lineal es adecuada siempre que los datos a describir presenten una distribución que, en apariencia, pueda ser modelada correctamente por una línea recta; y aunque es útil para estudiar la correlación entre las variables dominio e imagen involucradas, no debe caerse en el error de atribuir significados de causa-efecto entre las variables de estudio, fenómeno que suele ocurrir en otras disciplinas como farmacología, epidemiología o sociología, entre otras. En otras palabras, un análisis de regresión lineal que muestra que un fenómeno está estrechamente relacionado con otro, no equivale a que dicho fenómeno sea la causa o el efecto del otro.

Existen asimismo regresiones parabólicas, y de grado superior inclusive, que pueden emplearse para modelar datos de distribución ostensiblemente no lineal en la imagen; y también poseen maneras de cuantificar sus errores de regresión. Particularmente, la regresión parabólica (Chapra y Canale, 2015, pp.472-475) está dada por el modelo aproximado

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + e, \quad (\text{D.15})$$

donde los coeficientes a_0 , a_1 y a_2 que minimizan la función de suma de cuadrados de los errores de los datos

$$S_r = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_{i,datos} - y_{i,modelo})^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1x_i - a_2x_i^2)^2, \quad (\text{D.16})$$

se calculan resolviendo el sistema de ecuaciones lineales (ecuaciones normales)

$$\begin{aligned} (n) a_0 + \left(\sum x_i\right) a_1 + \left(\sum x_i^2\right) a_2 &= \sum y_i, \\ \left(\sum x_i\right) a_0 + \left(\sum x_i^2\right) a_1 + \left(\sum x_i^3\right) a_2 &= \sum x_i y_i, \\ \left(\sum x_i^2\right) a_0 + \left(\sum x_i^3\right) a_1 + \left(\sum x_i^4\right) a_2 &= \sum x_i^2 y_i, \end{aligned}$$

que bien puede escribirse como

$$Mv = b, \quad (\text{D.17})$$

donde el vector $b = [\sum y_i, \sum x_i y_i, \sum x_i^2 y_i]^T$, y la matriz M contiene las distintas sumatorias o factores (entre paréntesis) multiplicados por los coeficientes de la regresión parabólica a calcular, es decir $v = [a_0, a_1, a_2]^T$.

Para cuantificar el error de la regresión parabólica se utilizan los mismos coeficientes de determinación r^2 y de correlación r presentados en las ecuación (D.13); de modo similar, para la regresión parabólica, el error estándar de estimación es ahora

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{S_r}{n-3}}, \quad (\text{D.18})$$

el cual se emplea como métrica para saber si la regresión parabólica es meritoria; o también, si es mejor que una regresión lineal.

El método de regresión por cuadrados mínimos puede, teóricamente, usarse para construir modelos basados en polinomios de grado arbitrario; no obstante, un problema potencial asociado a la implementación de la regresión polinómica en una computadora es que las ecuaciones normales tienden a ser mal condicionadas, en particular para polinomios de grado superior a 2. Para estos casos, los coeficientes de la matriz M pueden ser muy susceptibles a errores de redondeo, y en consecuencia, los resultados pueden ser inexactos. Entre otras cosas, este problema se asocia a la estructura de las ecuaciones normales y al hecho de que, para polinomios de grado superior, las ecuaciones normales pueden poseer coeficientes muy grandes y muy pequeños; esto último atribuido a que los coeficientes son sumatorias de los datos elevadas a potencias, lo que tiene como efecto el que aparezcan singularidades numéricas que afectan la inversión de la matriz M , que es un paso imprescindible para calcular los coeficientes del polinomio del modelo aproximado.

Apéndice E

Análisis de función de transferencia trascendente de Jacobsen

En este apéndice se expone el análisis minucioso de la función de transferencia de Jacobsen usada como referencia en la tesis. Primero se demuestra que, considerando su variable independiente como real, los polos de dicha función de transferencia son todos reales y únicos. Posteriormente, se demuestra que la función de transferencia es de fase mínima con ceros reales, y luego se obtienen sus polos y sus residuos aplicándole un procedimiento algebraico de descomposición fracciones parciales. Finalmente, si se asume que su variable independiente puede tomar valores complejos, se analiza la existencia de polos y ceros complejos, lo que conduce a resultados matemáticos interesantes que, no obstante, no concuerdan con la naturaleza de los valores propios del problema regular de Sturm-Liouville derivado del problema de difusión radial.

E.1. Polos

Para describir correctamente el problema de difusión radial, la TF trascendente debe cumplir que sus polos deben ser todos reales y únicos. Se analiza entonces la TF trascendente

$$H(\bar{s}) = \frac{\zeta_s(\bar{s})}{\delta(\bar{s})} = \left(\frac{\tanh(\sqrt{\bar{s}})}{\tanh(\sqrt{\bar{s}}) - \sqrt{\bar{s}}} \right), \quad (\text{E.1})$$

con $\bar{s} \in \mathbb{R}$ y los polos normalizados

$$q_k = -\gamma_k^2, \quad (\text{E.2})$$

donde γ_k son las soluciones no negativas de $\tan(\gamma) = \gamma$. Para analizar los polos de dicha TF, se recurre a la definición exponencial de la tangente hiperbólica $\tanh(z) \triangleq (e^z - e^{-z})/(e^z + e^{-z})$, con $z \in \mathbb{C}$, para reescribir el denominador de (E.1) e igualarlo a cero como

$$\frac{e^{\sqrt{\bar{s}}} - e^{-\sqrt{\bar{s}}}}{e^{\sqrt{\bar{s}}} + e^{-\sqrt{\bar{s}}}} = \sqrt{\bar{s}}. \quad (\text{E.3})$$

Así, se procede a analizar las condiciones que debe cumplir \bar{s} para que la ecuación (E.3) se satisfaga. Para ello, conviene desglosar el análisis estudiando qué ocurre si la variable \bar{s} es positiva, negativa o cero.

Si para (E.3) se toma $\bar{s} = 0$, se tiene evidentemente la solución trivial en la que la ecuación (E.3) se vuelve $0 = 0$, con lo que en efecto $\bar{s} = 0$ es un polo de la TF trascendente. Si $\bar{s} > 0$ en

(E.3), se observa que no existen valores $\bar{s} > 0$ que la satisfagan, lo que se ve claramente al expresar (E.3) de nuevo como

$$\tanh(\bar{s}) = \sqrt{\bar{s}}. \quad (\text{E.4})$$

Si se analiza ahora el caso $\bar{s} < 0$ en (E.3), entonces es conveniente factorizar el signo negativo de \bar{s} , de modo que la ec. (E.3) se reescribe como

$$\frac{e^{\sqrt{-|\bar{s}|}} - e^{-\sqrt{-|\bar{s}|}}}{e^{\sqrt{-|\bar{s}|}} + e^{-\sqrt{-|\bar{s}|}}} = \sqrt{-|\bar{s}|} \quad (\text{E.5})$$

y entonces $|\bar{s}| > 0$. Usando las expresiones exponenciales para el seno $\text{sen}(z) = (e^{jz} - e^{-jz})/2j$ y el coseno $\text{cos}(z) = (e^{jz} + e^{-jz})/2$ de números complejos, en las que $z = a + jb$, con $a, b \in \mathbb{R}$; se reescribe (E.5) como

$$j \frac{2\text{sen}(\sqrt{|\bar{s}|})}{2\text{cos}(\sqrt{|\bar{s}|})} = j\sqrt{|\bar{s}|}. \quad (\text{E.6})$$

Simplificando algebraicamente y utilizando la identidad trigonométrica básica $\text{sen}(z)/\text{cos}(z) = \text{tan}(z)$, se expresa lo anterior como

$$\text{tan}(\sqrt{|\bar{s}|}) = \sqrt{|\bar{s}|}. \quad (\text{E.7})$$

Así, si $|\bar{s}| = \gamma^2$, con $\gamma \in \mathbb{R}$, entonces

$$\text{tan}(|\gamma|) = |\gamma|; \quad (\text{E.8})$$

ya sea que se considere $\gamma > 0$, o bien $\gamma < 0$, la ecuación (E.8) se reescribe como

$$\text{tan}(\gamma) = \gamma; \quad (\text{E.9})$$

y finalmente la ecuación (E.9) tiene soluciones infinitas ubicadas en las intersecciones de la función $\text{tan}(\gamma)$ con la función lineal γ . Con lo que se tienen polos infinitos reales negativos

$$\bar{s} = -\gamma_k, \quad (\text{E.10})$$

con γ_k como las soluciones no triviales de (E.9) marcadas con el índice $k \in \mathbb{N}$, $k \rightarrow \infty$.

Así, si $\bar{s} \in \mathbb{R}$, se tiene que la TF trascendente de Jacobsen posee infinitos polos reales únicos no negativos, y es por tanto expresable como una suma infinita de fracciones parciales, para la que se pueden calcular todos sus residuos. Sin embargo, antes de calcularlos, se presenta un análisis de los ceros que componen a la TF trascendente de Jacobsen.

E.2. Ceros y minimalidad de fase

Si se iguala el denominador de la TF de Jacobsen a cero, se obtiene la ecuación

$$\tanh(\bar{s}) = 0. \quad (\text{E.11})$$

para la que, si se consideran los casos sencillos $\bar{s} \geq 0$, evidentemente el único valor para el que se satisface es el cero trivial $\bar{s} = 0$. Si se estudia el caso $\bar{s} < 0$, primero se expresa la ecuación anterior como

$$\frac{e^{\sqrt{-|\bar{s}|}} - e^{-\sqrt{-|\bar{s}|}}}{e^{\sqrt{-|\bar{s}|}} + e^{-\sqrt{-|\bar{s}|}}} = 0, \quad (\text{E.12})$$

en la que se ha factorizado el signo negativo de \bar{s} y se ha usado la forma exponencial de la tangente hiperbólica explicada antes. Usando las definiciones exponencial del seno y del coseno, se puede escribir (E.12) como

$$j \frac{2\text{sen}(\sqrt{|\bar{s}|})}{2\text{cos}(\sqrt{|\bar{s}|})} = 0, \quad (\text{E.13})$$

de la que se obtiene que

$$\text{sen}(\sqrt{|\bar{s}|}) = 0, \quad (\text{E.14})$$

Por el comportamiento de la función seno, los únicos valores de su argumento que la anulan son, además del argumento trivial 0, los valores $i\pi$ con $i = \mathbb{N}, -\mathbb{N}$. Por lo que de la ecuación, (E.14) se obtiene

$$\sqrt{|\bar{s}|} = i\pi. \quad (\text{E.15})$$

Como se supuso que $\bar{s} < 0$, entonces, la ec. (E.15) se reescribe como

$$\bar{s} = -(i\pi)^2, \quad (\text{E.16})$$

donde el índice i pueden tomar valores enteros negativos, o bien positivos, pero no ambos. En cualquier caso, los ceros no triviales resultantes dados por la ec. (E.16) son todos negativos y únicos, que resultan finalmente $\bar{s} = -(i\pi)^2$, con el índice natural $i \in \mathbb{N}$, $i \rightarrow \infty$. Y como todos los ceros (E.16) son negativos, resultan ser ceros de fase mínima.

El cero trivial $\bar{s} = 0$ de la ec. (E.12) produce la anulación del numerador de la TF de Jacobsen, y el valor propio trivial $\bar{s} = 0$ anula el denominador de la TF, con lo que se origina una indeterminación matemática de tipo 0/0 al evaluar la TF en $\bar{s} = 0$. No obstante, se debe analizar lo que ocurre en el límite $\lim_{\bar{s} \rightarrow 0} H(\bar{s})$ de la TF: si el cero del numerador anula el efecto del valor propio $\bar{s} = 0$, entonces dicho límite debería tender a una cantidad finita y la expansión en fracciones parciales aproximante resultante no debería considerar la fracción parcial correspondiente a $\bar{s} = 0$. Así, se procede a calcular el límite de la TF $H(\bar{s})$ (E.1) como $\lim_{\bar{s} \rightarrow 0} H(\bar{s})$, lo cual conviene hacerse en dos partes: primero, calcular el límite cuando el argumento \bar{s} tiende a cero por la izquierda, esto es $\lim_{\bar{s} \rightarrow 0^-} H(\bar{s})$; y después calcular el límite cuando el argumento \bar{s} tiende a cero por la derecha, esto es $\lim_{\bar{s} \rightarrow 0^+} H(\bar{s})$.

Entonces, se calcula primero $\lim_{\bar{s} \rightarrow 0^-} H(\bar{s})$; para ello, se factoriza el signo negativo de \bar{s} , de modo que la TF (E.1) queda modificada como

$$\lim_{\bar{s} \rightarrow 0^-} H(|\bar{s}|) = \lim_{|\bar{s}| \rightarrow 0} \left(\frac{\tanh(\sqrt{-|\bar{s}|})}{\tanh(\sqrt{-|\bar{s}|}) - \sqrt{-|\bar{s}|}} \right), \quad (\text{E.17})$$

con $|\bar{s}| > 0$, y el límite a calcular para es ahora equivalentemente $\lim_{|\bar{s}| \rightarrow 0} H(|\bar{s}|)$. Con las definiciones exponenciales de la tangente hiperbólica, y del seno y del coseno, se puede reexpresar convenientemente la TF (E.17) como

$$\lim_{\bar{s} \rightarrow 0^-} H(|\bar{s}|) = \lim_{|\bar{s}| \rightarrow 0} \left(\frac{\text{sen}(\sqrt{|\bar{s}|})}{\text{sen}(\sqrt{|\bar{s}|}) - \sqrt{|\bar{s}|}\text{cos}(\sqrt{|\bar{s}|})} \right). \quad (\text{E.18})$$

Como la evaluación del límite (E.18) produce una indeterminación matemática de tipo 0/0, se emplea el teorema de L'Hôpital en el lado derecho de (E.18), lo que resulta en el nuevo límite a

evaluar

$$\lim_{\bar{s} \rightarrow 0^-} H(|\bar{s}|) = \lim_{|\bar{s}| \rightarrow 0} \left(\frac{\cos(\sqrt{|\bar{s}|})}{\sqrt{|\bar{s}|} \operatorname{sen}(\sqrt{|\bar{s}|})} \right), \quad (\text{E.19})$$

que da como resultado que $\lim_{\bar{s} \rightarrow 0^-} H(\bar{s}) = +\infty$.

Se procede ahora a calcular $\lim_{\bar{s} \rightarrow 0^+} H(\bar{s})$. Si se evalúa dicho límite en la TF (E.1), se obtiene una indeterminación de tipo 0/0, por lo que es necesario aplicar al límite el teorema de L'Hôpital antes de evaluarlo. Sin embargo, antes de emplear dicho Teorema, es conveniente reescribir la TF (E.1) con ayuda de la definición exponencial de la tangente hiperbólica con argumento complejo, y de la siguiente equivalencia algebraica

$$\sqrt{\bar{s}} \equiv -j(j\sqrt{\bar{s}}); \quad (\text{E.20})$$

como una expresión algebraicamente más manejable. Así, el límite de la TF trascendente $\lim_{\bar{s} \rightarrow 0^+} H(\bar{s})$ a calcular es equivalentemente

$$\lim_{\bar{s} \rightarrow 0^+} H(\bar{s}) = \lim_{\bar{s} \rightarrow 0^+} \left(\frac{\operatorname{sen}(j\sqrt{\bar{s}})}{\operatorname{sen}(j\sqrt{\bar{s}}) - (j\sqrt{\bar{s}})\cos(j\sqrt{\bar{s}})} \right). \quad (\text{E.21})$$

Aplicando el teorema de L'Hôpital al lado derecho de (E.21), se obtiene

$$\lim_{\bar{s} \rightarrow 0^+} H(\bar{s}) = \lim_{\bar{s} \rightarrow 0^+} \left(\frac{\cos(j\sqrt{\bar{s}})}{(j\sqrt{\bar{s}})\operatorname{sen}(j\sqrt{\bar{s}})} \right), \quad (\text{E.22})$$

que no es claro de evaluar directamente, ya que hay argumentos imaginarios en todas las funciones trigonométricas que lo constituyen. Con lo cual, usando nuevamente las definiciones exponenciales del seno y del coseno regulares con argumento complejo, junto con la equivalencia (E.20), se reexpresa el límite a evaluar (E.22) como

$$\lim_{\bar{s} \rightarrow 0^+} H(\bar{s}) = \lim_{\bar{s} \rightarrow 0^+} \left(\frac{1}{-(\sqrt{\bar{s}})\tanh(\sqrt{\bar{s}})} \right), \quad (\text{E.23})$$

que al evaluarse da como resultado que $\lim_{\bar{s} \rightarrow 0^+} H(\bar{s}) = -\infty$.

Con objeto de analizar los límites de la TF (E.1) en cualquier valor propio no trivial q_k , se analiza la TF ahora con la variable $\bar{s}_d \triangleq \bar{s} + q_k$ como su argumento, de modo que se obtiene la TF con argumento desplazado

$$H(\bar{s}_d) = \left(\frac{\tanh(\sqrt{\bar{s}_d})}{\tanh(\sqrt{\bar{s}_d}) - \sqrt{\bar{s}_d}} \right), \quad (\text{E.24})$$

que se puede analizar exactamente igual que la TF con argumento \bar{s} , para obtener sus límites cuando $\bar{s}_d \rightarrow 0$. Y como se ha mostrado antes, los límites de la TF cuando su argumento tiende a cero por la izquierda y la derecha son $+\infty$ y $-\infty$ respectivamente. Este comportamiento de los límites a cero por la izquierda y derecha coincide con el que presentan las funciones racionales de tipo $f(x) = c/x$, donde $c \in \mathbb{R} < 0$.

Los resultados de los análisis de los límites de la TF cuando su argumento tiende a sus valores propios indican que todos sus residuos deben ser negativos; y además, se corrobora que no hay aniquilación del efecto del valor propio en cero por el cero trivial $\bar{s} = 0$ que anula el numerador de la TF, con lo que cualquier TF polinómica racional aproximada resultante no debe contener ningún cero en $\bar{s} = 0$ y deberá por tanto ser de fase mínima, ya que los ceros no triviales se

ubican en el semiplano complejo izquierdo, sobre el eje real negativo.

E.3. Residuos

Para obtener los residuos res_k de cada valor propio no trivial q_k , se calcula el límite

$$res_k = \lim_{\bar{s} \rightarrow q_k} (\bar{s} - q_k) \left(\frac{\tanh(\sqrt{\bar{s}})}{\tanh(\sqrt{\bar{s}}) - \sqrt{\bar{s}}} \right), \quad (\text{E.25})$$

El residuo del valor propio trivial $q_k = 0$ se obtiene también del límite (E.25), aunque conviene primero calcular los residuos para cualquier valor propio no trivial y luego particularizar el caso q_k . Empleando la equivalencia y las definiciones exponenciales de la tangente hiperbólica, y del seno y el coseno regulares, el límite a evaluar es

$$res_k = \lim_{\bar{s} \rightarrow q_k} \frac{(\bar{s} - q_k) \sinh(\sqrt{\bar{s}})}{\sinh(\sqrt{\bar{s}}) - (\sqrt{\bar{s}}) \cosh(\sqrt{\bar{s}})}, \quad (\text{E.26})$$

que produce una indeterminación de tipo 0/0, si se aplica el Teorema de L'Hôpital a (E.26), tras cierta manipulación algebraica, el límite a evaluar resulta

$$res_k = \lim_{\bar{s} \rightarrow q_k} \frac{(\bar{s})^{-1/2} (\bar{s} - q_k) + 2 \tanh(\sqrt{\bar{s}})}{-\tanh(\sqrt{\bar{s}})} = -2, \quad (\text{E.27})$$

lo que significa que para todos los polos no triviales q_k , los residuos valen -2 .

Para calcular el residuo res_0 del polo trivial $q_k = 0$, se reemplaza q_k por 0 en la expresión (E.27), de modo que ahora el límite a evaluar es

$$res_0 = \lim_{\bar{s} \rightarrow 0} \frac{(\bar{s})^{1/2} + 2 \tanh(\sqrt{\bar{s}})}{-\tanh(\sqrt{\bar{s}})}, \quad (\text{E.28})$$

La evaluación directa del límite (E.28) produce indeterminación 0/0, por lo que se recurre un a vez más al Teorema de L'Hôpital y manipulación algebraica para obtener el nuevo límite a evaluar

$$res_0 = \lim_{\bar{s} \rightarrow 0} \frac{(3 + \bar{s})^{1/2} \tanh(\sqrt{\bar{s}})}{-1} = -3, \quad (\text{E.29})$$

lo que implica que únicamente para el polo trivial $q_k = 0$, el residuo vale -3 .

E.4. Análisis con variable compleja

La función de transferencia trascendente satisface las condiciones de valores propios del problema de difusión si se considera la variable \bar{s} como real, pero se ahora se analiza matemáticamente lo que ocurre si se define se define la variable compleja $\bar{s} \triangleq a + jb \in \mathbb{C}$, donde $a, b \in \mathbb{R}$, de modo que se observe qué valores propios complejos posee la función de transferencia de Jacobsen, si es que los tiene.

Se sabe que la raíz cuadrada de un número complejo cualquiera \bar{s} es otro número complejo $z \triangleq \alpha + j\beta$, donde $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$. Con lo cual, $z = \sqrt{\bar{s}}$ y se analiza entonces la TF dependiente de z en lugar de \bar{s} . La idea es analizar los coeficientes α y β para establecer conclusiones sobre los coeficientes reales a y b que componen a la variable compleja original \bar{s} . Por tanto, la TF

trascendente a analizar es ahora

$$H(z = \alpha + j\beta) = \left(\frac{\tanh(z)}{\tanh(z) - z} \right), \quad (\text{E.30})$$

Para el estudio de valores propios, se iguala a cero el denominador y se manipula algebraicamente, lo que conduce a obtener la siguiente función dependiente de α y β

$$F(\alpha, \beta) = \underbrace{\tanh^2(\alpha)}_{f_1} - \underbrace{\frac{1 - \beta \cot(\beta)}{1 + \beta \tan(\beta)}}_{f_2}, \quad (\text{E.31})$$

que se exhibe graficada en la Figura E.3 y se iguala a cero $F(\alpha, \beta) = 0$ para determinar los polos en variable compleja de la TF trascendente (E.30).

En la ecuación (E.31) se nombra f_1 a la porción de $F(\alpha, \beta)$ dependiente de α , y f_2 a la dependiente de β . Para darse una idea del comportamiento de cada una de ellas, se grafican ambas sobre el mismo numérico x , que puede representar indistintamente a α o β , en la Figura E.1a, también se grafica su diferencia en la Figura E.1b

Puede demostrarse fácilmente, mediante teorema de L'Hôpital o por simetría, que la función simétrica $f_2(\beta)$ posee una discontinuidad evitable que se puede sortear definiéndose $f_2(0) = 0$. Si se manipula convenientemente $f_2(\beta)$, se puede reescribir como

$$f_2(\beta) = \frac{\cos(\beta)[\text{sen}(\beta) - \beta \cos(\beta)]}{\text{sen}(\beta)[\cos(\beta) + \beta \text{sen}(\beta)]}. \quad (\text{E.32})$$

El numerador de (E.32) posee dos categorías de ceros no triviales, es decir, valores de β que anulen el numerador tal que $\beta \neq 0$: los analíticos, que son los dados por $\beta = \pm(2i - 1)\pi/2$, donde $i \in \mathbb{N}$; y los ceros trascendentes, que sólo pueden obtenerse resolviendo numéricamente la ecuación $\tan(\beta) = \beta$, cuyas soluciones representan las intersecciones de las funciones exhibidas en la Figura E.2b. Los ceros del numerador de $f_2(\beta)$ son los cruces de $f_2(\beta)$ por el eje horizontal en la Figura E.1a.

El denominador de posee también estas dos categorías de ceros no triviales: los analíticos, que son los dados por $\beta = \pm i\pi$, donde $i \in \mathbb{N}$; y los ceros trascendentes, que sólo pueden obtenerse resolviendo numéricamente la ecuación $\tan(\beta) = -1/\beta$, cuyas soluciones representan las intersecciones de las funciones exhibidas en la Figura (E.2a). Ambas categorías de ceros del denominador se identifican como singularidades y se representan como asíntotas verticales en la Figura (E.1a)

Finalmente, como el mapeo de valores a la variable compleja original $\bar{s} = a + jb$ es:

$$a = \alpha^2 - \beta^2, \quad (\text{E.33})$$

$$b = 2\alpha\beta, \quad (\text{E.34})$$

se observa de las curvas de nivel de $F(\alpha, \beta)$, graficadas en las Figuras E.4a y E.4b, que existen infinitos pares de valores complejos conjugados estables que se ubican en cualquier línea horizontal que represente un valor de $\beta \in \mathbb{R}$ que cruce a los elipsoides de nivel cero.

De acuerdo con las Figuras E.4a y E.4b, no existen valores propios inestables, ya que el mapeo a \bar{s} induce a que siempre $a < 0$ excepto en el caso trivial $\alpha = \beta = 0$. Igualmente, se distigue que, como el único valor de las curvas de nivel cero en el que $\alpha = \beta$ es el origen, no pueden existir polos puramente imaginarios en la variable \bar{s} . Se visualiza también que, conforme se aleja la variable β del origen, la precisión dada por los polos reales únicos analizados antes en la

variable $\bar{s} \in \mathbb{R}$ es más certera. De hecho, los polos imaginarios puros en la variable \bar{s} corresponden al caso $\alpha = \beta$, el cual puede visualizarse directamente de la Figura E.1b: se observa que el único valor en el que $F(\alpha, \beta) = 0$ con la condición de que $\alpha = \beta$ se da sólo cuando ambos argumentos valen cero, con lo que se también se corrobora que no existen polos imaginarios puros en la TF de Jacobsen.

Así, se observa que, aunque matemáticamente el problema de difusión no posee valores propios complejos (asociados a su correspondiente problema regular de Sturm-Liouville), la TF trascendente de Jacobsen sí posee conjuntos continuos infinitos de polos complejos conjugados estables de acuerdo con las curvas de nivel y los análisis matemáticos presentados en esta sección.

Realizando un análisis similar en el numerador de la TF de Jacobsen, se iguala ahora el numerador de la TF (E.30) a cero como $\tan(z) = 0$ y, tras manipularlo algebraicamente, se obtiene la siguiente función también dependiente de α y β

$$G(\alpha, \beta) = \tanh(\alpha) - \tan(\beta), \quad (\text{E.35})$$

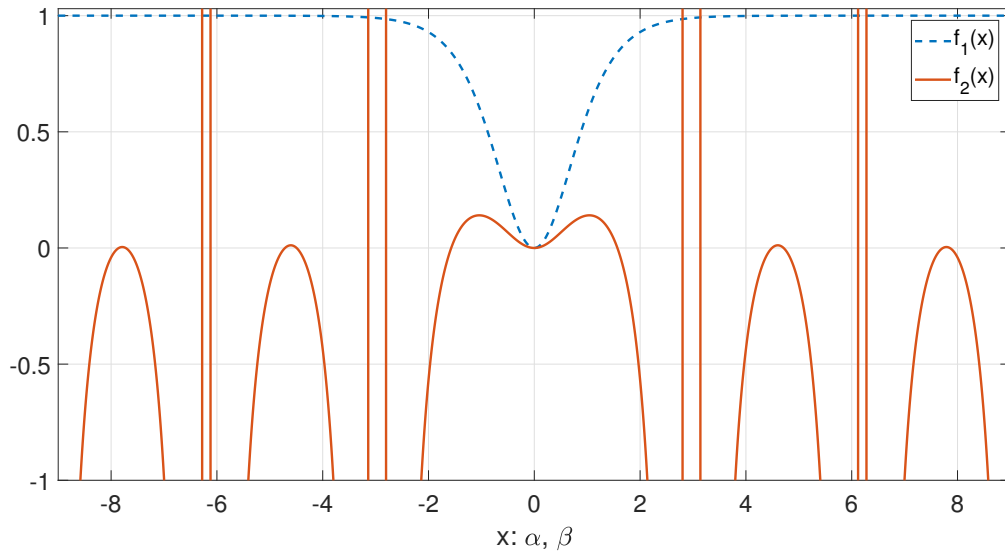
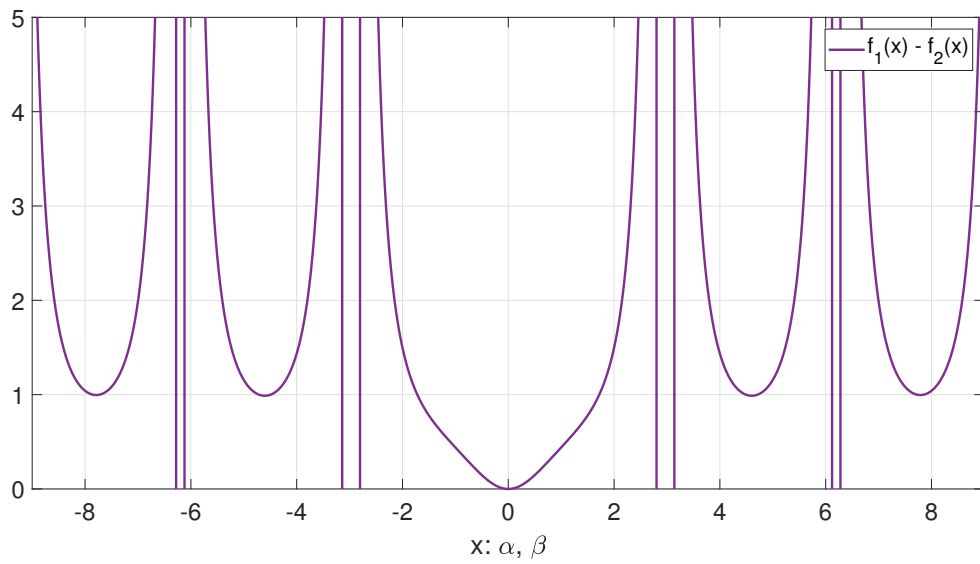
la cual se muestra graficada en la Figura E.5 y se iguala a cero $G(\alpha, \beta) = 0$ para determinar los ceros en variable compleja de la TF trascendente (E.30).

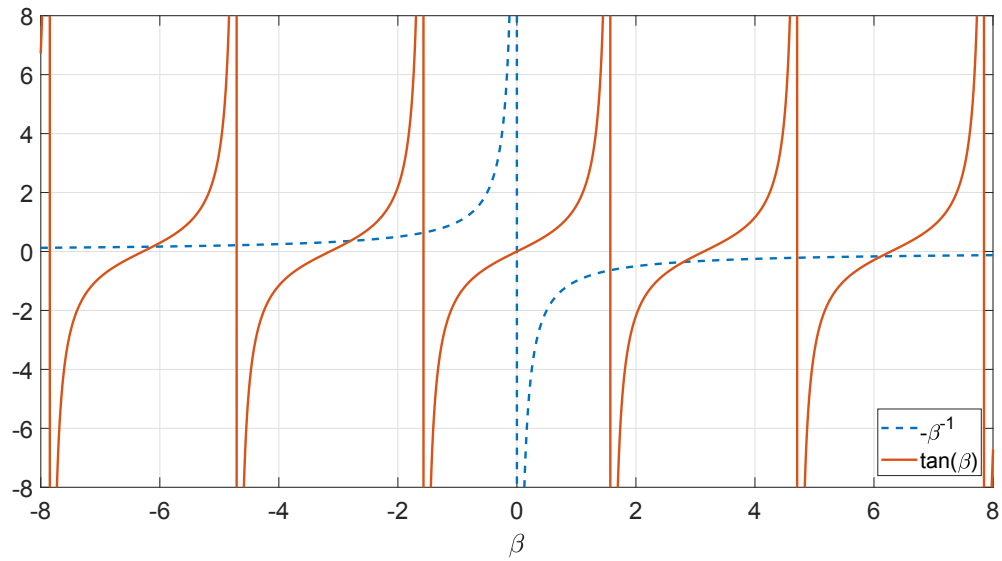
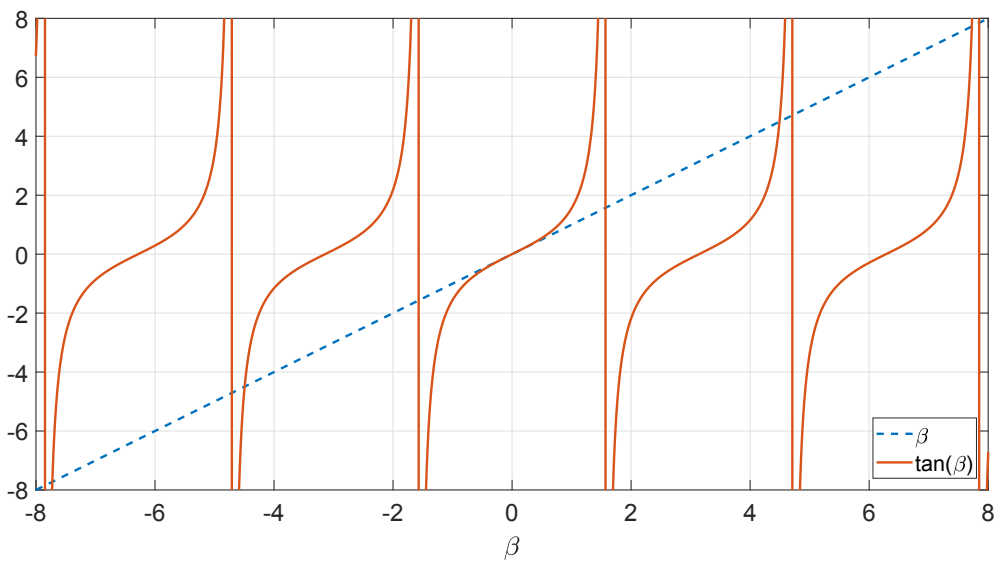
Se nota claramente de (E.35) que $G(\alpha, \beta)$ presenta singularidades asintóticas en $\beta = \pm(2i - 1)\pi/2$, donde $i \in \mathbb{N}$; y también, que si $\alpha = 0$, entonces $G(\alpha, \beta)$ exhibe ceros no triviales en $\beta = \pm i\pi$, donde $i \in \mathbb{N}$. No obstante, conviene recurrir a las curvas de nivel para estudiar mejor a $G(\alpha, \beta)$.

De acuerdo con las curvas de nivel de $G(\alpha, \beta)$ graficadas en la Figura E.6, los ceros de la TF trascendente se distribuyen en conjuntos infinitos de complejos no conjugados, de fase mínima y no mínima. En la regiones del plano z donde las curvas de nivel sean confinadas por las condición $|\beta| > |\alpha|$, es decir, la superior e inferior, los pares (α, β) de la curva de nivel mapean ceros con parte real negativa en la variable \bar{s} . Las intersecciones de las curvas de nivel cero con las funciones $\alpha = \beta$ y $\alpha = -\beta$, es decir, justo sobre las funciones $f(\alpha) = \pm|\alpha|$, los pares (α, β) de la curva de nivel cero mapean ceros con parte real cero en la variable \bar{s} , es decir que se mapean ceros sobre el eje imaginario. Y finalmente, en las regiones del plano z donde las curvas de nivel sean confinadas por las condición $|\beta| < |\alpha|$, es decir, la izquierda y la derecha, los pares (α, β) de la curva de nivel cero mapean ceros con parte real positiva en la variable \bar{s} . Los ceros puramente reales de fase mínima, explicados anteriormente considerando \bar{s} como real, están ubicados simétricamente sobre el eje vertical $\alpha = 0$.

Aunque existen conjuntos infinitos continuos de ceros complejos no conjugados en la curva de nivel cero de la Figura E.6, esto implicaría que el polinomio del numerador de alguna TF racional aproximante posee coeficientes complejos: esto no es posible, ya que cualquier TF aproximante obtenida de una suma de fracciones parciales de polos reales y únicos —como los valores propios descriptores del problema de difusión radial— presenta un polinomio de numerador carente de coeficientes complejos.

Las singularidades asintóticas reflejadas como líneas rectas horizontales en las curvas de nivel de las Figuras E.4a y E.6, aunque aparecen con valor cero o muy alto en las curvas de nivel, sólo es un valor que asigna numéricamente el programa de graficación al construir el mallado de las funciones tridimensionales: matemáticamente el valor de dichas singularidades es indeterminado.

(a) Funciones $f_1(x)$ y $f_2(x)$ (b) Diferencia $f_1(x) - f_2(x)$ Figura E.1: Funciones componentes de $F(\alpha, \beta)$

(a) Singularidades de $f_2(\beta)$ (b) Ceros de $f_2(\beta)$ Figura E.2: Ceros y singularidades de componente $f_2(\beta)$

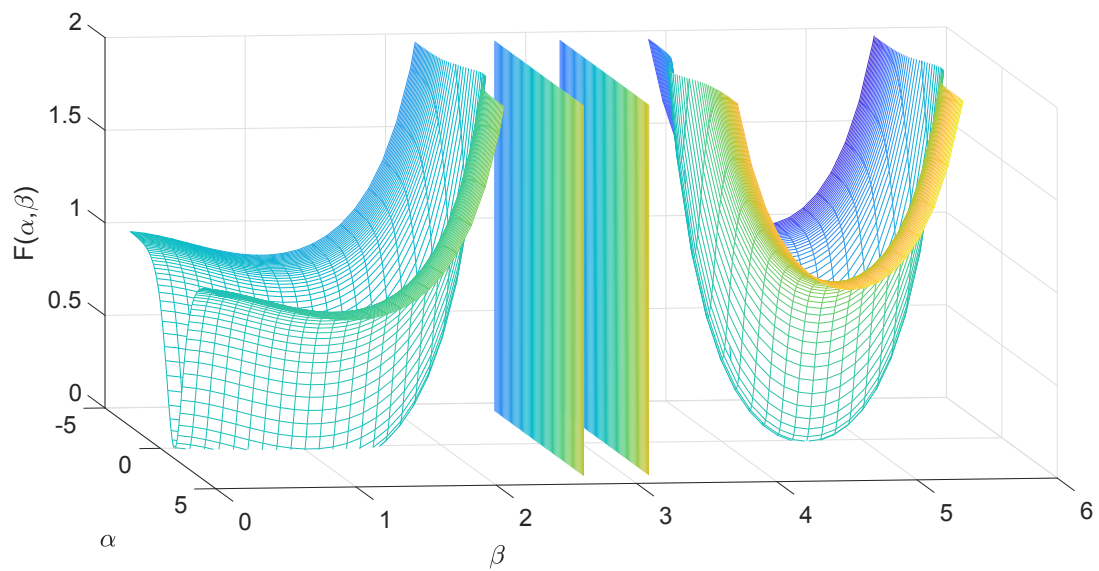


Figura E.3: Superficie $F(\alpha, \beta)$ para polos

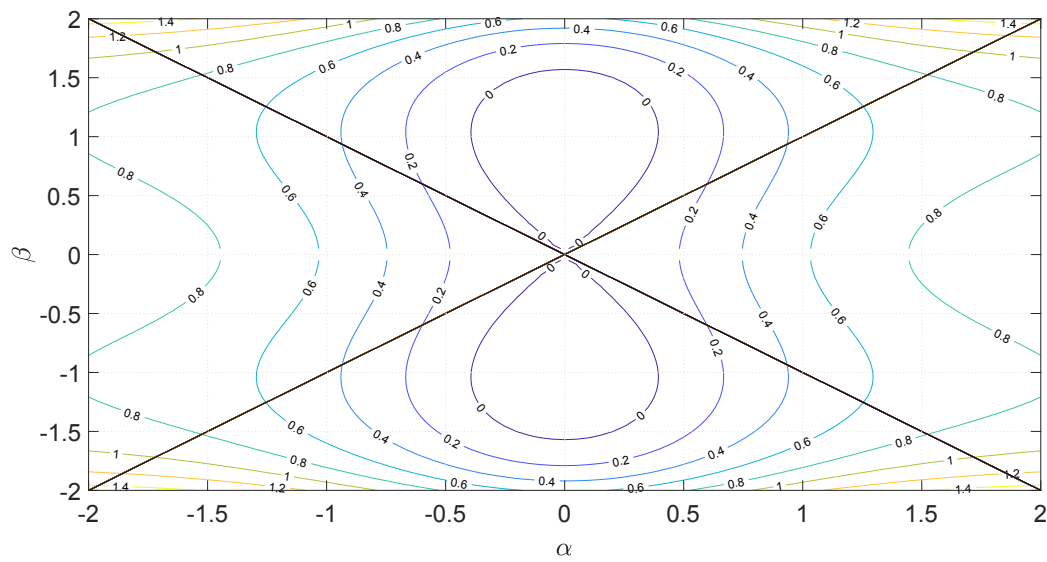
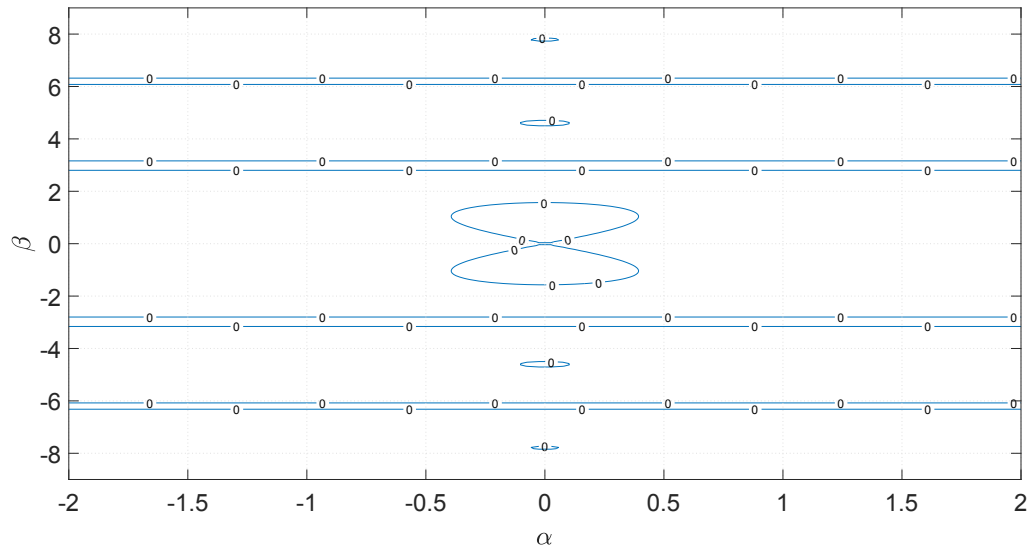


Figura E.4: Curvas de nivel de $F(\alpha, \beta)$

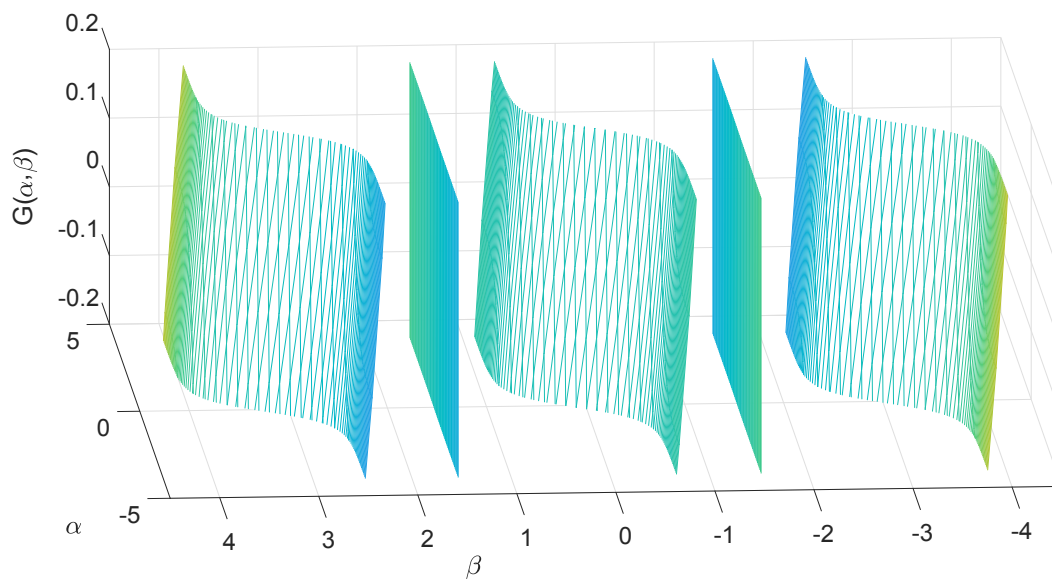


Figura E.5: Superficie $G(\alpha, \beta)$ para ceros

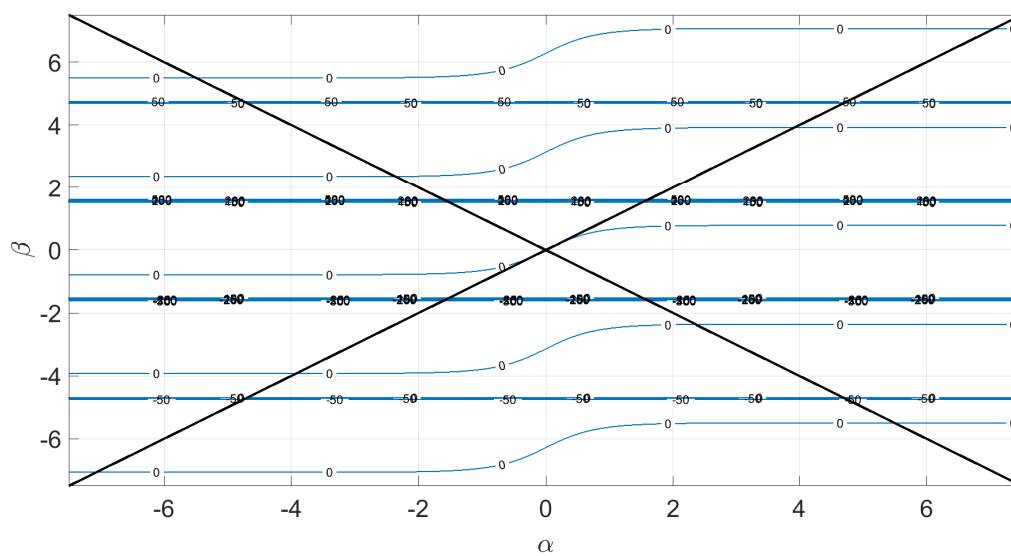


Figura E.6: Curvas de nivel de $G(\alpha, \beta)$ con $\pm|\alpha|$ superpuestos

Bibliografía

- Aizad, T.; Sumislawska, M.; Maganga, O.; Agbaje, O.; Phillip, N. y Burnham, K.J. (2014). Investigation of Model Order Reduction Techniques: A Supercapacitor Case Study. En: *Advances in Intelligent Systems and Computing*, pp. 795–804. Springer. Vol. 240.
- Antoulas, A.C y Sorensen, D.C. (2001). Approximation of large-scale dynamical systems: an overview. *International Journal of Applied Mathematics and Computer Science*, **11**(5), pp. 1093–1121.
- Armand, M. y Tarascon, J.M. (2008). Building better batteries. *Nature*, **451**, pp. 652–657.
- Arora, P.; Doyle, M.; Gozdz, A.S.; White, R.E. y Newman, J. (2000). Comparison between computer simulations and experimental data for high-rate discharges of plastic lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **88**, pp. 219–231.
- Bernard, P. (2017). *Synthèse d'observateur pour systèmes non linéaires (Observer design for nonlinear systems)*. Tesis doctoral, MINES Paris Tech.
- Brodd, R.J.; Bullock, K.R.; Leising, R.A.; Middaugh, R.L.; Miller, J.R. y Takeuchi, E. (2004). Batteries, 1977 to 2002. *Journal of The Electrochemical Society*, **151**, pp. K1–K11.
- Buller, S.; Karden, E.; Kok, D. y De Doncker, R. (2002). Modeling the Dynamic Behavior of Supercapacitors Using Impedance Spectroscopy. *IEEE Transactions on Industry Applications*, **38**, pp. 1622–1626.
- Buller, S.; Thele, M.; De Doncker, R.W.A.A. y Karden, E. (2005). Impedance-Based Simulation Models of Supercapacitors and Li-Ion Batteries for Power Electronic Applications. *IEEE Transactions on Industry Applications*, **41**, pp. 742–747.
- Cai, L. y White, R.E. (2012). Lithium ion cell modeling using orthogonal collocation of finite elements. *Journal of Power Sources*, **217**, pp. 248–255.
- Chapra, S.C. y Canale, R.P. (2015). *Numerical Methods for Engineers*. McGraw Hill Education, 7^a edición.
- Chaturvedi, N.A.; Klein, R.; Christensen, J.; Ahmed, J. y Kojic, A. (2010). Algorithms for Advanced Battery Management Systems – Modeling, estimation, and control challenges for lithium-ion batteries. *IEEE Control Systems Magazine*, **30**, pp. 49–68.
- Chen, M. y Rincón-Mora, G.A. (2006). Accurate Electrical Battery Model Capable of Predicting Runtime and I-V Performance. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, **21**, pp. 504–511.
- Dao, T.S.; Vyasarayani, C.P. y McPhee, J. (2012). Simplification and order reduction of lithium-ion battery model based on porous-electrode theory. *Journal of Power Sources*, **198**, pp. 329–337.
- Dell, R.M. y Rand, D.A.J. (2001). *Understanding batteries*. The Royal Society of Chemistry.
- Dey, S.; Ayalew, B. y Pisu, P. (2015). Nonlinear Robust Observers for State-Of-Charge Estimation of Lithium-Ion Cells Based on a Reduced Electrochemical Model. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, **23**(5), pp. 1935–1942.

- Di Domenico, D.; Fiengo, G. y Stefanopoulou, A. (2008). Lithium-Ion battery State of Charge estimation with a Kalman Filter based on an electrochemical model. En: *Proceedings of the IEEE 17th International Conference on Control Applications*, pp. 702–707. San Antonio, Texas.
- Di Domenico, D.; Stefanopoulou, A. y Fiengo, G. (2010). Lithium-Ion Battery State of Charge and Critical Surface Charge Estimation Using an Electrochemical Model-Based Extended Kalman Filter. *Journal of Dynamical Systems, Measurement, and Control*, **132**, pp. 061302–1–061302–11.
- Divya, K.C. y Østegaard, J. (2009). Battery energy storage technology for power systems—An overview. *Electric Power Systems Research*, **79**, pp. 511–520.
- Doyle, M. y Fuentes, Y. (2003). Computer Simulations of a Lithium-Ion Polymer Battery and Implications for Higher Capacity Next-Generation Battery Designs. *Journal of The Electrochemical Society*, **150(6)**, pp. A706–A713.
- Doyle, M.; Fuller, T.F. y Newman, J. (1993). Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, **140(6)**, pp. 1526–1533.
- Doyle, M. y Newman, J. (1996). Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **143(6)**, pp. 1890–1903.
- Ehsani, M.; Gao, Y. y Miller, J.M. (2007). Hybrid Electric Vehicles: Architecture and Motor Drivers. *Proceedings of the IEEE*, **95**, pp. 719–728.
- Fang, H.; Wang, Y.; Sahinoglu, Z.; Wada, T. y Hara, S. (2014a). State of charge estimation for lithium-ion batteries: An adaptive approach. *Control Engineering Practice*, **25**, pp. 45–54.
- Fang, H.; Zhao, X.; Wang, Y.; Sahinoglu, Z.; Wada, T.; Hara, S. y de Callafon, R.A. (2014b). Improved adaptive state-of-charge estimation for batteries using a multi-model approach. *Journal of Power Sources*, **254**, pp. 258–267.
- Fernando, K. y Nicholson, H. (1982). Minimality of SISO Linear Systems. *Proceedings of the IEEE*, **70(10)**, pp. 1241–1242.
- Fernando, K. y Nicholson, H. (1983). On the Structure of Balanced and Other Principal Representations of SISO Systems. *IEEE Transaction on Automatic Control*, **AC-28(2)**, pp. 228–231.
- Fernando, K. y Nicholson, H. (1985). On The Cross-Gramian for Symmetric MIMO Systems. *IEEE Transactions on Circuits and Systems*, **CAS-32(5)**, pp. 487–489.
- Forman, J.C.; Bashash, S.; Stein, J.L. y Fathy, H.K. (2011). Reduction of an Electrochemistry-Based Li-Ion Battery Model via Quasi-Linearization and Padé Approximation. *Journal of The Electrochemical Society*, **158(2)**, pp. A93–A101.
- Forman, J.C.; Moura, S.J.; Stein, J.L. y Fathy, H.K. (2012). Genetic identification and fisher identifiability analysis of the Doyle-Fuller-Newman model from experimental cycling of a LiFePO₄ cell. *Journal of Power Sources*, **(210)**, pp. 263–275.
- Fuller, T.F.; Doyle, M. y Newman, J. (1994a). Relaxation Phenomena in Lithium-Ion-Insertion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **141**, pp. 982–990.
- Fuller, T.F.; Doyle, M. y Newman, J. (1994b). Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, **141**, pp. 1–10.
- Gajic, Z. y Lelic, M. (2000). Singular Perturbation Analysis of System Order Reduction via System Balancing. *Proceedings of the American Control Conference, Chicago, IL*, pp. 2420–2424.
- Geng, Z.; Wang, S.; Lacey, M.J.; Brandell, D. y Thiringer, T. (2021). Bridging physics-based and equivalent circuit models for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, **372**, p. 137829.

- Glover, K. (1984). All optimal Hankel-norm approximations of linear multivariable systems and their L^∞ -error bounds. *International Journal of Control*, **39**(6), pp. 1115–1193.
- Gu, R.; Malysz, P.; Yang, H. y Emadi, A. (2016). On the Suitability of Electrochemical-Based Modeling for Lithium-Ion Batteries. *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, **2**(4), pp. 417–431.
- Gu, W.B. y Wang, C.Y. (2000). Thermal-Electrochemical Modeling of Battery Systems. *Journal of The Electrochemical Society*, **147**, pp. 49–68.
- Guo, M.; Sikha, G. y White, R.E. (2011). Single-Particle Model for a Lithium-Ion Cell: Thermal Behavior. *Journal of The Electrochemical Society*, **158**(2), pp. A122–A132.
- Guo, M. y White, R.E. (2012). An approximate solution for solid-phase diffusion in a spherical particle in physics-based Li-ion cell models. *Journal of Power Sources*, (**198**), pp. 322–328.
- Guo, M. y White, R.E. (2013). A distributed thermal model for a Li-ion electrode plate pair. *Journal of Power Sources*, (**221**), pp. 334–344.
- Haberman, R. (2012). *Applied partial differential equations with Fourier series and boundary value problems*. Pearson, 5^a edición.
- Han, X.; Ouyang, M.; Lu, L. y Li, J. (2015a). Simplification of physics-based electrochemical model for lithium ion battery on electric vehicle. Part I: Diffusion simplification and single particle model. *Journal of Power Sources*, **278**, pp. 802–813.
- Han, X.; Ouyang, M.; Lu, L. y Li, J. (2015b). Simplification of physics-based electrochemical model for lithium ion battery on electric vehicle. Part II: Pseudo-two-dimensional model simplification and state of charge estimation. *Journal of Power Sources*, **278**, pp. 814–825.
- Hannan, M.A.; Lipu, M.S.H. y Mohamed, A. (2017). A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electric vehicle applications: Challenges and recommendations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **78**, pp. 834–854.
- Haran, B.S.; Popov, B.N. y White, R.E. (1998). Determination of the hydrogen diffusion coefficient in metal hydrides by impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, **75**, pp. 56–63.
- Hawkins, T.R.; Gausen, O.M. y Strøman, A.H. (2012). Environmental impacts of hybrid and electric vehicles—a review. *International Journal of Life Cycle Assess*, **17**, pp. 997–1014.
- Heywood, J.B. (2006). Fueling Our Transportation Future. *Scientific American*, **295**, pp. 60–63.
- Himpe, C. y Ohlberger, M. (2014). Cross-Gramian-Based Combined State and Parameter Reduction for Large-Scale Control Systems. *Mathematical Problems in Engineering, Hindawi*, (**843869**), pp. 1–13.
- Hodkinson, R. y Fenton, J. (2001). *Lightweight Electric/Hybrid Vehicle Design*. Butterworth-Heinemann.
- Hu, X.; Cao, D. y Egardt, B. (2018). Condition Monitoring in Advanced Battery Management Systems: Moving Horizon Estimation Using a Reduced Electrochemical Model. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, **23**(1), pp. 167–178.
- Hu, X.; Feng, F.; Liu, K.; Zhang, L.; Xie, J. y Liu, B. (2019). State estimation for advanced battery management: Key challenges and future trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **114**(109334), pp. 1–14.
- Hu, X.; Stanton, S.; Cai, L. y White, R.E. (2012a). A linear time-invariant model for solid-phase diffusion in physics-based lithium ion cell models. *Journal of Power Sources*, **214**, pp. 40–50.
- Hu, X.; Stanton, S.; Cai, L. y White, R.E. (2012b). Model order reduction for solid-phase diffusion in physics-based lithium ion cell models. *Journal of Power Sources*, **218**, pp. 212–220.

- Hu, Y. y Yurkovich, S. (2012). Battery cell state-of-charge estimation using linear parameter varying system techniques. *Journal of Power Sources*, **198**, pp. 338–350.
- Ioannou, P.A. y Sun, J. (1995). *Robust Adaptive Control*. Prentice-Hall.
- Jacobsen, T. y West, K. (1995). Diffusion Impedance in Planar, Cylindrical and Spherical Geometry. *Electrochimica Acta*, **40**, pp. 255–262.
- Jokar, A.; Rajabloo, B.; Désilets, M. y Lacroix, M. (2016). Review of simplified Pseudo-two-Dimensional models of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **327**, pp. 44–55.
- Karden, E.; Ploumen, S.; Fricke, B.; Miller, T. y Snyder, K. (2007). Energy storage devices for future hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources*, **168**, pp. 2–11.
- Karthikeyan, D.K.; Sikha, G. y White, R.E. (2008). Thermodynamic model development for lithium intercalation electrodes. *Journal of Power Sources*, **185**, pp. 1398–1407.
- Kemper, P. y Kum, D. (2013). Extended Single Particle Model of Li-Ion Batteries Towards High Current Applications. En: *Proceedings of the 2013 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, Beijing, China.
- Kenney, C. y Hewer, G. (1987). Necessary and Sufficient Conditions for Balancing Unstable Systems. *IEEE Transactions on Automatic Control*, **AC-32(2)**, pp. 157–159.
- Kim, G.H.; Smith, K.; Lee, K.J.; Santhanagopalan, S. y Pesaran, A. (2011). Multi-Domain Modeling of Lithium-Ion Batteries Encompassing Multi-Physics in Varied Length Scales. *Journal of The Electrochemical Society*, **158(8)**, pp. A955–A969.
- Kim, H.C.; Choi, C.H. y Oh, S.B. (1996). Model Reductions of Unstable SISO Systems Using Closed-Form Gramians. *Proceedings of the 35th. Conference on Decision and Control. Kobe, Japan*, pp. 4300–4304.
- Klein, R.; Chaturvedi, N.A.; Christensen, J.; Ahmed, J.; Findeisen, R. y Kojic, A. (2010). State estimation of a reduced electrochemical model of a lithium-ion battery. *American Control Conference*, pp. 289–301.
- 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)**, pp. 289–301.
- Krstic, M. y Smyshlyaev, A. (2008). *Boundary Control of PDEs – A Course on Backstepping Designs*. Advances in Design and Control. SIAM.
- Laub, A.J. (2005). *Matrix Analysis for Scientists and Engineers*. SIAM.
- Laub, A.J.; Heath, M.T.; Paige, C.C. y Ward, R.C. (1987). Computation of System Balancing Transformations and Other Applications of Simultaneous Diagonalization Algorithms. *IEEE Transactions on Automatic Control*, **AC-32(2)**, pp. 115–122.
- Lee, J.L.; Chemistruck, A. y Plett, G.L. (2012). One-dimensional physics-based reduced-order model of lithium-ion dynamics. *Journal of Power Sources*, **220**, pp. 430–448.
- Lee, T.K. y Filipi, Z.S. (2011). Electrochemical Li-Ion battery modeling for control design with optimal uneven discretization. En: *ASME Dynamic Systems and Control Conference*, Arlington, Virginia.
- Li, X.; Fan, G.; Rizzoni, G.; Canova, M.; Zhu, C. y Wei, G. (2016). A simplified multi-particle model for lithium ion batteries via a predictor-corrector strategy and quasi-linearization. *Energy*, **116**, pp. 154–169.

- Lin, X.; Stefanopoulou, A.; Laskowsky, P.; Freudenberg, J.; Li, Y. y Anderson, R.D. (2011). State of charge estimation error due to parameter mismatch in a generalized explicit lithium ion battery model. *ASME Dynamical Systems and Control Conference, Arlington, Virginia.*, **132**.
- Lin, X.; Stefanopoulou, A.G.; Perez, H.E.; Siegel, J.B.; Li, Y. y Anderson, R.D. (2012). Quadruple Adaptive Observer of the Core Temperature in Cylindrical Li-ion Batteries and their Health Monitoring. En: *American Control Conference*, Montreal, Canadá.
- Lukic, S.; Cao, J.; Bansal, R.C.; Rodriguez, F. y Emadi, A. (2008). Energy Storage Systems for Automotive Applications. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, **55**, pp. 2258–2267.
- Luo, W.; Lyu, C. y Zhang, L. (2013). A new extension of physics-based single particle model for higher charge-discharge rates. *Journal of Power Sources*, (**241**), pp. 295–310.
- Ma, Y.; Ru, J.; Yin, M.; Chen, H. y Zheng, W. (2016). Electrochemical modeling and parameter identification based on bacterial foraging optimization algorithm for lithium-ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, **46(11)**, pp. 1–13.
- Majdabadi, M.M.; Farhad, S.; Farkhondeh, M.; Fraser, R.A. y Fowler, M. (2015). Simplified electrochemical multi-particle model for LiFePO₄ cathodes in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **275**, pp. 633–643.
- Marcicki, J.; Canova, M.; Conlisk, A.T. y Rizzoni, G. (2013). Desing and parameterization analysis of a reduced-order electrochemical model of graphite/LiFePO₄ cells for SOC/SOH estimation. *Journal of Power Sources*, **237**, pp. 310–324.
- Mi, C.; Masrur, M.A. y Gao, D.W. (2011). *Hybrid Electric Vehicles*. John Wiley & sons.
- Miller, J.M. (2006). Hybrid Electric Vehicle Propulsion System Architectures of the e-CVT Type. *IEEE Transactions on Power Electronics*, **21**, pp. 756–767.
- Miller, J.M. (2010). *Propulsion Systems for Hybrid Vehicles*. The Institution of Engineering and Technology, 2^a edición.
- Moore, B.C. (1981). Principal Component Analysis in Linear Systems: Controllability, Observability, and Model Reduction. *IEEE Transactions on Automatic Control*, **AC-26(1)**, pp. 17–32.
- Moss, P.L.; Au, G.; Plichta, E.J. y Zheng, J.P. (2008). An Electrical Circuit for Modeling the Dynamic Response of Li-Ion Polymer Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **155**, pp. A986–A994.
- Moura, S.J.; Chaturvedi, N.A. y Krstić, M. (2012a). PDE Estimation Techniques for Advanced Battery Management Systems – Part I: SOC Estimation. En: *ASME Dynamic Systems and Control Conference*, Ft. Lauderdale, Florida.
- Moura, S.J.; Chaturvedi, N.A. y Krstić, M. (2012b). PDE Estimation Techniques for Advanced Battery Management Systems – Part II: SOH Identification. En: *ASME Dynamic Systems and Control Conference*, Ft. Lauderdale, Florida.
- Moura, S.J.; Krstić, M. y Chaturvedi, N. (2012c). Adaptive PDE observer for battery SOC/SOH estimation. En: *ASME Dynamic Systems and Control Conference*, Ft. Lauderdale, Florida.
- Newman, J. y Tiedeman, W. (1975). Porous-Electrode Theory with Battery Applications. *AIChE Journal*, **21**, pp. 25–41.
- Newman, J.S. (1991). *Electrochemical Systems*. Prentice-Hall, 2^a edición.
- Ning, G. y Popov, B.N. (2004). Cycle Life Modeling of Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **151**, pp. A1584–A1591.

- Ogata, K. (2010). *Modern Control Engineering*. Prentice-Hall, 5^a edición.
- Ortiz-Ricardez, F.A. y Álvarez-Icaza, L.A. (2020). Revisiting classical cross-gramian definition for model order reduction of linear time-invariant systems. En: *Número especial de Memorias del Congreso Nacional de Control Automático ISSN: 2594-2492*, pp. 1–5.
- Ortiz-Ricardez, F.A.; Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (2020). Hard limitations of polynomial approximations for reduced-order models of lithium-ion cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, **50(3)**, pp. 343–354. doi: 10.1007/s10800-019-01395-y.
- Ortiz-Ricardez, F.A.; Romero-Becerril, A. y Álvarez-Icaza, L.A. (2017). Reducción basada en gramiano cruzado de un modelo electroquímico de celdas de iones de litio. En: *Memorias del Congreso Nacional de Control Automático*, pp. 606–611. Monterrey, N.L., México.
- Pals, C.R. y Newman, J. (1995a). Thermal Modeling of the Lithium/Polymer Battery – Part I. Discharge Behavior of a Single Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, **142**, pp. 3274–3281.
- Pals, C.R. y Newman, J. (1995b). Thermal Modeling of the Lithium/Polymer Battery – Part II. Temperature Profiles in a Cell Stack. *Journal of The Electrochemical Society*, **142**, pp. 3282–3288.
- Park, M.; Zhang, X.; Chung, M.; Less, G.B. y Sastry, A.M. (2010). A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, (**195**), pp. 7904–7929.
- Patel, P. (2020). Potassium batteries show promise: Hurdles remain, but potassium could someday make sense for grid storage - [News]. *IEEE Spectrum*, **57(3)**, pp. 11–12.
- Peng, L. y Carlberg, K. (2017). Structure-Preserving Model Reduction for Marginally Stable LTI Systems. pp. 1–29. Cornell University Library.
- Perez, H.E.; Dey, S.; Hu, X. y Moura, S.J. (2017). Optimal Charging of Li-Ion Batteries via a Single Particle Model with Electrolyte and Thermal Dynamics. *Journal of The Electrochemical Society*, **164(7)**, pp. A1679–A1687.
- Plett, G.L. (2015). *Battery Modeling*. volumen I de *Battery Managemet Systems*. Artech House.
- Prosini, P.P.; Lisi, M.; Scaccia, S.; Carewska, M.; Cardellini, F. y Pasquali, M. (2002a). Synthesis and Characterization of Amorphous Hydrated FePO₄ and Its Electrode Performance in Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **149(3)**, pp. A297–A206.
- Prosini, P.P.; Zane, D. y Pasquali, M. (2002b). Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO₄. *Solid State Ionics*, (**148**), pp. 45–51.
- Rahimian, S.K.; Rayman, S. y White, R.E. (2011). Comparison of single particle and equivalent circuit analog models for a lithium-ion cell. *Journal of Power Sources*, **196**, pp. 8450–8462.
- Rahimian, S.K.; Rayman, S. y White, R.E.. (2013). Extension of physics-based single particle model for higher charge-discharge rates. *Journal of Power Souces*, **224**, pp. 180–194.
- Rahman, M.A.; Anwar, S. y Izadian, A. (2016). Electrochemical model parameter identification of a lithium-ion battery using particle swarm optimization method. *Journal of Power Sources*, **307**, pp. 86–97.
- Ramachandran, S.; Khandelwal, A.; Hariharan, K.S.; Kim, B.C. y Kim, K.Y. (2016). Rapid Analysis of Charging Profiles of Lithium Ion Batteries Using a Hybrid Simplified Electrochemical Model. *Journal of The Electrochemical Society*, **163(6)**, pp. A1101–A1111.
- Ramadass, P.; Haran, B.; Gomadam, P.; White, R. y Popov, B.N. (2004). Development of First Principles Capacity Fade Model for Li-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **151**, pp. A196–A203.

- Ramadass, P.; Haran, B.; White, R.E. y Popov, B.N. (2003). Mathematical modeling of the capacity fade of Li-ion cells. *Journal of Power Sources*, **123**, pp. 230–240.
- Ramadesigan, V.; Boovaragavan, V.; Pirkle, C.J. y Subramanian, V.R. (2010). Efficient Reformulation of Solid-Phase Diffusion in Physics-Based Lithium-Ion Battery Models. *Journal of The Electrochemical Society*, **157(7)**, pp. A854–A860.
- Ramadesigan, V.; Northrop, P.W.C.; De, S.; Santhanagopalan, S.; Braatz, R.D. y Subramanian, V.R. (2012). Modeling and Simulation of Lithium-Ion Batteries from a Systems Engineering Perspective. *Journal of The Electrochemical Society*, **159(3)**, pp. R31–R45.
- Rice, R.G. y Do, D.D. (1995). *Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers*. John Wiley and Sons, 12th. Chapter.
- Romero, A. (2015). *Reducción y validación de modelos electroquímicos de celdas de iones de litio y supercapacitores*. Tesis doctoral, UNAM.
- 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**), pp. 10267–10279.
- Safari, M. y Delacourt, C. (2011a). Mathematical Modeling of Lithium Iron Phosphate Electrode: Galvanostatic Charge/Discharge and Path Dependence. *Journal of The Electrochemical Society*, **158(2)**, pp. A63–A73.
- Safari, M. y Delacourt, C. (2011b). Modeling of a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, **158(5)**, pp. A562–A571.
- Santhanagopalan, S.; Guo, Q.; Ramadass, P. y White, R.E. (2006). Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **156**, pp. 620–628.
- Santhanagopalan, S.; Guo, Q. y White, R.E. (2007). Parameter Estimation and Model Discrimination for a Lithium-Ion Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, **154(3)**, pp. A198–A206.
- Santhanagopalan, S. y White, R.E. (2006). Online estimation of the state of charge of lithium ion cell. *Journal of Power Sources*, **161**, pp. 1346–1355.
- Santhanagopalan, S. y White, R.E. (2010). State of charge estimation using an unscented filter for high power lithium ion cells. *International Journal of Energy Research*, **34**, pp. 152–163.
- Santhanagopalan, S.; Zhang, Q.; Kumaresan, K. y White, R.E. (2008). Parameter Estimation and Life Modeling of Lithium-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **155**, pp. A345–A353.
- Schmidt, J.P. (2013). *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*. Tesis doctoral (en alemán), Karlsruher Institut für Technologie.
- Scrosati, B. y Garche, J. (2010). Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, **195**, pp. 2419–2430.
- Seaman, A.; Dao, T.S. y McPhee, J. (2014). A survey of mathematics-based equivalent-circuit and electrochemical battery models for hybrid and electric vehicle simulation. *Journal of Power Sources*, **256**, pp. 410–423.
- Shaker, H.R. (2012). Generalized Cross-Gramian for Linear Systems. *7th. IEEE Conference on Industrial Electronics and Applications*, pp. 749–751.
- Sikha, G.; Popov, B.N. y White, R.E. (2004). Effect of Porosity on the Capacity Fade of a Lithium-Ion Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, **151**, pp. A1104–A1114.

- 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)**, pp. A1682–A1693.
- Skeel, R.D. y Berzins, M. (1990). Simultaneous Block Diagonalization of Two Real Symmetric Matrices. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, **11**, pp. 1–32.
- Smith, K. y Wang, C.Y. (2006a). Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources*, (**160**), pp. 662–673.
- Smith, K. y Wang, C.Y. (2006b). Solid-state diffusion limitations on pulse operation of a lithium ion cell for hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources*, **161**, pp. 628–639.
- Smith, K.A.; Rahn, C.D. y Wang, C.Y. (2007). Control oriented 1D electrochemical model of lithium ion battery. *Energy Conversion and Management*, **48**, pp. 2565–2578.
- Smith, K.A.; Rahn, C.D. y Wang, C.Y. (2008). Model Order Reduction of 1D Diffusion Systems Via Residue Grouping. *Journal of Dynamic Systems, Measurement and Control*, **130(011012)**, pp. 1–8.
- Smith, K.A.; Rahn, C.D. y Wang, C.Y. (2010). Model-Based Electrochemical Estimation and Constraint Management for Pulse Operation of Lithium Ion Batteries. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, **18**, pp. 654–663.
- Speltino, C.; Di Domenico, D.; Fiengo, G. y Stefanopoulou, A. (2009a). Experimental Validation of a Lithium-Ion Battery State of Charge Estimation with an Extended Kalman Filter. En: *Proceedings of the European Control Conference*, Budapest, Hungría.
- Speltino, C.; Di Domenico, D.; Fiengo, G. y Stefanopoulou, A. (2009b). Experimental identification and validation of an electrochemical model of a Lithium-Ion Battery. En: *Proceedings of the European Control Conference*, Budapest, Hungría.
- Srinivasan, V. y Newman, J. (2004). Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, **151(10)**, pp. A1517–A1529.
- Srinivasan, V. y Newman, J. (2006). Existence of Path-Dependence in the LiFePO₄ Electrode. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **9**, pp. A110–A114.
- Subramanian, V.R.; Boovaragavan, V. y Diwakar, V.D. (2007). Towards Real-Time Simulation of Physics Based Lithium-Ion Battery Models. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **10(11)**, pp. A255–A260.
- Subramanian, V.R.; Boovaragavan, V.; Ramadesigan, V. y Arabandi, M. (2009). Mathematical Modeling Reformulation for Lithium-Ion Battery Simulations: Galvanostatic Boundary Conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, **156(4)**, pp. A260–A271.
- Subramanian, V.R.; Ritter, J.A. y White, R.E. (2001). Approximate Solutions for Galvanostatic Discharge of Spherical Particles I. Constant Diffusion Coefficient. *Journal of The Electrochemical Society*, **148(11)**, pp. E444–E449.
- Subramanian, V.R.; Tikawar, V.D. y Tapriyal, D. (2005). Efficient Macro-Micro Scale Coupled Modeling of Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **152(10)**, pp. A2002–A2008.
- Tan, S.X.D y Lei-He, L. (2007). *Advanced Model Order Reduction Techniques in VLSI Design*. Cambridge University Press 1st. Ed..
- Tarascon, J.M. y Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, **414**, pp. 359–367.
- Therapos, C.P. (1989). Balancing Transformations for Unstable Nonminimal Linear Systems. *IEEE Transactions on Automatic Control*, **34(4)**, pp. 455–457.

- Uhlig, F. (1973). Simultaneous Block Diagonalization of Two Real Symmetric Matrices. *Linear algebra and its applications*, **7**, pp. 281–289.
- U.S. Advanced Battery Consortium (UASBC) (2015). *Battery Test Manual for Electric Vehicles INL/EXT-15-34184*. Idaho National Laboratory, U.S. DOE.
- U.S. DOE (2003). *FreedomCAR Battery Test Manual For Power-Assist Hybrid Electric Vehicles*. U.S. Department Of Energy ID-11069.
- U.S. DOE (2004). *FreedomCAR Ultracapacitor Test Manual*. U.S. Department Of Energy ID-11173.
- U.S. Vehicle Technologies Program (2010). *Battery Test Manual For Plug-In Hybrid Electric Vehicles INL/EXT-07-12536*. Idaho National Laboratory, U.S. DOE.
- Verbrugge, M.W. y Koch, B.J. (1996). Modeling Lithium Intercalation of Single-Fiber Carbon Microelectrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, **143**, pp. 600–607.
- Vorauer, T.; Kumar, P.; Berhaut, C.L.; Chamasemani, F.F.; Jouneau, D.A.; Tardif, S.; Pouget, S.; Fuchs-bichler, B.; Helfen, L.; Atalay, S.; Widanage, W.D.; Koller, S.; Lyonnard, S. y Brunner, R. (2020). Multi-scale quantification and modeling of aged nanostructured silicon-based composite anodes. *Communications Chemistry*, **3(141)**, pp. 1–11.
- Vu, A.; Qian, Y. y Stein, A. (2012). Porous Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries – How to Prepare Them and What Makes Them Special. *Advanced Energy Materials*, **2**, pp. 1056–1085.
- Waag, W.; Fleischer, C. y Sauer, D.U. (2014). Critical review of the methods for monitoring of lithium-ion batteries in electric and hybrid vehicles. *Journal of Power Sources*, **258**, pp. 321–339.
- Wang, C.Y. y Srinivasan, V. (2002). Computational battery dynamics (CBD) – electrochemical/thermal coupled modeling and multi-scale modeling. *Journal of Power Sources*, **110**, pp. 364–376.
- Wang, Y.; Fang, H.; Sahinoglu, Z.; Wada, T. y Hara, S. (2015). Adaptive Estimation of the State of Charge of Lithium-Ion Batteries: Nonlinear Geometric Observer Approach. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, **23(3)**, pp. 948–962.
- Wang, Y.; Fang, H.; Zhou, L. y Wada, T. (2017). Revisiting the State-of-Charge Estimation for Lithium-Ion Batteries: A Methodical Investigation of the Extended Kalman Filter Approach. *IEEE Control Systems Magazine*, **37(4)**, pp. 73–96.
- Winter, M.; Besenhard, J.O.; Spahr, M.E. y Novák, P. (1998). Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials*, **10**, pp. 725–763.
- Zeng, Y.; Albertus, P.; Klein, R.; Chaturvedi, N.; Kojic, A.; Bazant, M.Z. y Christensen, J. (2013). Efficient Conservative Numerical Schemes for 1D Nonlinear Spherical Diffusion Equations with Applications in Battery Modeling. *Journal of The Electrochemical Society*, **160**, pp. A1565–A1571.
- Zhang, Q. y White, R.E (2007). Comparison of approximate solution methods for the solid phase diffusion equation in a porous electrode model. *Journal of Power Sources*, **(165)**, pp. 880–886.
- Zhang, W.J. (2011). Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, **196**, pp. 2962–2970.
- Zhou, K.; Salomon, G. y Wu, E. (1999). Balanced Realization and Model Reduction for Unstable Systems. *International Journal of Robust and Nonlinear Control*, **9**, pp. 183–198.
- Zou, C.; Hu, X.; Wei, Z.; Wik, T. y Egardt, B. (2018). Electrochemical Estimation and Control for Lithium-Ion Battery Health-Aware Fast Charging. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, **65(8)**, pp. 6635–6645.
- Zuo, C.; Manzie, C. y Nešić (2016). A Framework for Simplification of PDE-Based Lithium-Ion Battery Models. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, **24**, pp. 1594–1609.