



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

---

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

MODELAMIENTO Y SIMULACION  
DE BATERIAS DE ION-LITIO

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

INGENIERIA QUIMICA - PROCESOS

P R E S E N T A:

I.Q. ERNESTO MARTINEZ ROSAS

TUTOR:

DR. ANTONIO FLORES TLACUAHUAC

2010





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.

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por la noble labor de formar mexicanos comprometidos con el desarrollo y bienestar del nuestro país.

Al Dr. Antonio Flores Tlacuahuac, por el apoyo brindado para la exitosa conclusión de este proyecto.

Al Dr. Rubén Vásquez Medrano, por su valioso aportación en materia de electroquímica.

A la Comisión Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico para la realización de este proyecto.

Al programa de Fomento a la Graduación de la UNAM, por el apoyo económico para la conclusión de este proyecto.

# Dedicatoria

A Dios por permitirme concluir exitosamente este proyecto y por el maravilloso regalo de la vida.

A mi esposa Elizabeth y mis hijos Jared y Cristian por llenar de alegría mi vida y apoyarme siempre.

A mis padres Silvia y Ernesto por darme la vida y por su apoyo incondicional e infinito amor.

A mi hermano Astron, por su apoyo y su grata compañía. Mi vida no sería igual sin ti *mounstrico*.

A mis mamás Leoni, Isabel y Yola, por saber guiar mi camino y por todo su cariño.

A mi tía Ixchel por enseñarme el camino de la rectitud y por alentarme a ser feliz.

A mi tía Irma por todo el apoyo que me brinda y por impulsarme en mi superación personal.

A mi tío Daniel por ser un ejemplo en todos los sentidos y por escucharme y aconsejarme.

A todos mi tíos, tías, primos y sobrinos, por su cariño y por enseñarme tanto de la vida.

# Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Pregunta de investigación . . . . .	3
1.2. Objetivos . . . . .	3
<b>2. Revisión Bibliográfica</b>	<b>4</b>
2.1. Sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía . . . . .	4
2.2. Operación de las baterías secundarias . . . . .	5
2.3. Caracterización del desempeño de las baterías . . . . .	7
2.3.1. Voltaje . . . . .	7
2.3.2. Capacidad . . . . .	7
2.4. Baterías secundarias de ion litio . . . . .	8
2.4.1. Características generales . . . . .	8
2.4.2. Procesos de intercalación . . . . .	10
2.4.3. Materiales de los electrodos positivos: Cátodos . . . . .	11
2.4.4. Materiales de los electrodos negativos: Ánodos . . . . .	13
2.4.5. Modelos de baterías secundarias de ion litio . . . . .	14
2.5. La batería $\text{Li}_x\text{C}_6 \mid \text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ . . . . .	16
2.5.1. Electrodo Negativo: Ánodo . . . . .	16
2.5.2. Electrodo Positivo: Cátodo . . . . .	16
2.5.3. Electrolito . . . . .	17
<b>3. Modelo Matemático</b>	<b>19</b>
3.1. Operación de la batería $\text{Li}_x\text{C}_6 \mid \text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ . . . . .	19
3.2. Proceso Farádico . . . . .	21
3.2.1. Leyes de Faraday . . . . .	21
3.2.2. Balances de masa en los electrodos . . . . .	22
3.2.3. Ley de Ohm . . . . .	23
3.2.4. Relaciones Cinéticas . . . . .	24
3.3. Transporte de masa . . . . .	24
3.3.1. Balances de Materia en el electrolito . . . . .	24

3.4.	Ecuaciones Gobernantes . . . . .	25
3.5.	Simplificación . . . . .	26
3.5.1.	Términos constantes . . . . .	26
3.5.2.	Ecuaciones en una dimensión . . . . .	28
3.5.3.	Adimensionalización . . . . .	29
3.6.	Deducción de las Condiciones Frontera . . . . .	31
3.7.	Resumen del modelo matemático . . . . .	37
3.8.	Propiedades físicas . . . . .	38
3.9.	Discretización por el Método de Líneas . . . . .	40
3.10.	Programación . . . . .	43
3.10.1.	ode15i: Resolvedor de EDO en Matlab <sup>®</sup> . . . . .	44
3.10.2.	Inicialización consistente . . . . .	44
3.10.3.	Esquema de solución . . . . .	45
3.10.4.	Programa <i>batt.m</i> . . . . .	47
<b>4.</b>	<b>Simulación, Resultados y Discusión</b>	<b>49</b>
4.1.	Validación . . . . .	49
4.2.	Simulación base . . . . .	51
4.3.	Ejemplos de aplicación . . . . .	63
4.3.1.	Simulación de la variación de parámetros de diseño . . . . .	63
4.3.2.	Simulación de la operación dinámica . . . . .	67
4.3.3.	Simulación baterías en paralelo . . . . .	71
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>74</b>

# Lista de Figuras

2.1. Flujo de electrones y iones dentro de la batería . . . . .	6
2.2. Procesos de carga y descarga . . . . .	11
2.3. Estructura del grafito . . . . .	16
2.4. Estructura de la espinela . . . . .	17
3.1. Esquema de la Batería de $\text{Li}_x\text{C}_6 \mid \text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ . . . . .	20
3.2. Diagrama de flujo del programa batt . . . . .	46
4.1. Comparación de los datos simulados y experimentales . . . . .	50
4.2. Errores porcentuales de la simulación . . . . .	51
4.3. Potenciales de electrodo ( $\phi_1$ ) . . . . .	54
4.4. Potencial del electrolito ( $\phi_2$ ) . . . . .	55
4.5. Flux de iones Li en los electrodos ( $j_{\text{Li}}$ ) . . . . .	56
4.6. Concentración de iones de litio en el electrolito ( $C_e$ ) . . . . .	59
4.7. Concentración de iones de litio en los electrodos ( $C_s$ ) . . . . .	61
4.8. Sobrepotencial en los electrodos ( $\eta$ ) . . . . .	62
4.9. Variación del parámetro $C_{e,0}$ . . . . .	64
4.10. Variación del parámetro $\delta^{a,c}$ . . . . .	65
4.11. Variación del parámetro $\varepsilon_{a,c}$ . . . . .	66
4.12. Simulación de una batería en uso de ciudad . . . . .	69
4.13. Simulación de una batería en uso sub-urbano . . . . .	70
4.14. Simulación de baterías en paralelo . . . . .	73

# Lista de Tablas

2.1.	Desambigüación del término C . . . . .	8
2.2.	Ventajas y desventajas de las baterías de Ion-Litio . . . . .	9
2.3.	Requerimientos para los materiales de electrodos positivos (cátodos) en baterías de ion litio . . . . .	12
2.4.	Características de los materiales de electrodos positivos . . . . .	13
2.5.	Propiedades y desempeño de varios tipos de carbón . . . . .	14
3.1.	Términos constantes y despreciables . . . . .	27
3.2.	Resumen de las Condiciones Frontera . . . . .	37
3.3.	Resumen del modelo matemático . . . . .	38
3.4.	Parámetros empleados en la simulación . . . . .	39
3.5.	Parámetros calculados usados en la simulación . . . . .	40
3.6.	Función <i>batt()</i> (fragmento) . . . . .	43
3.7.	Funciones utilizadas en la simulación . . . . .	47
3.8.	Partición de variables de la función <i>batt()</i> . . . . .	48
4.1.	Parámetros utilizados en la simulación base . . . . .	52
4.2.	Fragmento de código: Tratamiento de la variable $c_e$ . . . . .	58
4.3.	Operación dinámica en régimen de ciudad . . . . .	67
4.4.	Operación dinámica en régimen sub-urbano . . . . .	68

## Resumen

Se presenta el modelamiento y simulación de baterías de ion litio con composición  $\text{Li}_x\text{C}_6 \mid \text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ . El modelo utilizado es robusto en cuanto a la predicción de variables electroquímicas y no solo eléctricas; permitiendo analizar el comportamiento interno de la batería ante distintos regímenes de descarga. Para la solución del modelo se utilizó el método de líneas, el cual resulta menos complejo que los de elemento o volumen finito, sin perder exactitud, pero sólo es aplicable a geometrías regulares. El modelo matemático fue modificado en sus condiciones frontera, con base en las leyes de Faraday para mejorar la convergencia del programa. Los resultados de la simulación fueron validados con datos de bibliografía. También se presentan ejemplos de aplicación que incluyen: (1) la simulación para la optimización de parámetros de diseño, (2) el estudio del desempeño de la batería ante regímenes de operación dinámicos simulando condiciones de operación reales simplificadas y (3) la simulación de baterías de distintas capacidades conectadas en paralelo.

# Capítulo 1

## Introducción

Existen varios factores que están acelerando la carrera por las fuentes alternativas de energía y las denominadas tecnologías “verdes” a nivel mundial. El calentamiento global y el pronosticado agotamiento de los combustibles fósiles se encuentran entre los más conocidos, pero desde el punto de vista de la mercadotecnia, existe un sector consistentemente creciente de la población con conciencia ambiental, dispuesto a gastar “un poco más” para reducir su impacto al ambiente. La preocupación es que algunas tecnologías simplemente proponen mover las fuentes de generación de CO<sub>2</sub> de nuestros escapes a una planta generadora. Sea cual fuere el motivo, a medida que pase el tiempo los vehículos de combustión interna (CI) cederán terreno a los eléctricos.

Existen diferentes opciones para la propulsión de vehículos eléctricos. La menos radical de estas consiste en un motor dual híbrido (i.e. CI-Eléctrico), en el cual el motor de CI es activado ante una demanda significativa de potencia, mientras que el motor eléctrico se usa ante demandas de moderadas a bajas. Otra opción es el uso de combustibles electroquímicos limpios, como el H<sub>2</sub> en celdas combustible<sup>1</sup> cuyo residuo es vapor de agua o el aluminio metálico en baterías mecánicamente recargables, las cuales una vez agotadas se regeneran agregando más aluminio. Por último están los vehículos completamente eléctricos, propulsados por baterías recargables.

---

<sup>1</sup>Actualmente se encuentra bajo discusión la traducción del término inglés “fuel cell” como “celda combustible” en lugar de “celda de combustión”.

Existen diferentes alternativas para el tipo de batería recargable a utilizar. Cada sistema de almacenamiento electroquímico posee propiedades únicas, algunas deseables y otras no; varios han sido estudiados como alternativas pero a pesar de la gran gama existente, los vehículos eléctricos disponibles comercialmente se basan tan sólo en dos tipos de baterías: las de Pb-Ácido y las de ion Litio. A las primeras se les asocia una mayor durabilidad mientras que las segundas son conocidas por su alta densidad de energía. Lo que no es tan conocido son los problemas tecnológicos asociados a cada una de ellas. Por mencionar algunos, se sabe que la vida útil de las baterías de ion litio puede ser reducida significativamente si es sometida a una sobrecarga y a pesar de que existen circuitos que previenen esto, sigue sin resolverse este problema para el caso de arreglos de múltiples baterías que conforman paquetes (Wu *et al.*, 2006). Por otra parte, las baterías de Pb-ácido generan un “efecto memoria”.

Finalmente es importante remarcar que ninguna de las alternativas mencionadas es comparable en términos de densidad de energía a los combustibles fósiles ( $\sim 40$  MJ/Kg para combustibles fósiles vs.  $1.5-0.25$  MJ/Kg para celdas de combustión y baterías avanzadas respectivamente (Linden & Reddy, 2002)). Dada esta marcada diferencia, se entiende que al sustituir la fuente de energía, será necesario un cambio significativo en los hábitos de uso de los vehículos.

## 1.1. Pregunta de investigación

¿Es posible simular baterías de ion litio mediante el método de líneas, con ventajas sobre otros métodos usados previamente?

## 1.2. Objetivos

Este trabajo pretende presentar el modelamiento y la simulación de baterías de ion litio que pudieran emplearse como medio de propulsión para los vehículos eléctricos e híbridos.

Los objetivos generales son:

- Seleccionar un tipo de batería de ion litio que sea adecuada para la propulsión de vehículos eléctricos y/o híbridos.
- Seleccionar un modelo de batería de ion litio que permita el análisis de la batería en cuanto a su desempeño eléctrico, así como de los procesos internos de la misma.
- Desarrollar un programa para la simulación de la batería de ion litio seleccionada.

También se tienen los siguientes objetivos específicos:

- Utilizar el método de líneas para simular la batería de ion litio seleccionada.
- Presentar ejemplos de aplicación para la simulación de baterías de ion litio.

# Capítulo 2

## Revisión Bibliográfica

### 2.1. Sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía

El almacenamiento de energía es un problema tecnológico que ha sido abordado desde diferentes ángulos. Antes de comenzar a discutirlos, es importante acentuar las diferencias y similitudes entre los sistemas electroquímicos y los de combustión interna.

Los combustibles fósiles poseen energía química almacenada en grandes cantidades ( $\sim 40$  MJ/Kg). Esta energía se transforma de química a mecánica mediante una reacción de combustión en un ciclo de calor cuya eficiencia está sujeta a la segunda ley de la termodinámica. Por otra parte, en los sistemas electroquímicos los materiales activos se convierten directamente en energía eléctrica por medio de una reacción redox (oxidación-reducción), separada por un conductor iónico.

Dentro de los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía se encuentran las baterías y a las celdas combustible. En las baterías, los materiales activos se ensamblan y permanecen confinados en un recipiente mientras que

en las celdas combustible los materiales activos son alimentados a la misma y los productos son desechados. Los materiales activos de las baterías son generalmente metales u óxidos, aunque también se pueden encontrar gases adsorbidos o atmosféricos (i.e.  $H_2$  y  $O_2$ ). En las celdas de combustión se utilizan compuestos reductores tales como el metanol e  $H_2$ .

Las baterías se dividen en primarias y secundarias; esto se refiere al tipo de uso que se les puede dar. En las primarias la energía se extrae y una vez que los materiales activos se terminan, la batería ya no puede ser utilizada. En las secundarias, una vez que la energía se ha extraído, los materiales activos pueden ser regenerados mediante un suministro externo de energía en un proceso conocido como recarga; de hay el proviene el nombre de “baterías recargables”. En general las baterías primarias poseen una mayor densidad de energía que las secundarias debido a que las reacciones que se llevan a cabo en ellas son esencialmente irreversibles mientras que las reacciones de las secundarias son reversibles.

## 2.2. Operación de las baterías secundarias

La principal función de una batería es la de realizar un trabajo al convertir la energía química almacenada en ella en energía eléctrica mediante un proceso farádico, a este proceso se le conoce como descarga. La descarga se produce al cerrar un circuito eléctrico entre los colectores de carga negativo y positivo. En ese instante, la diferencia de potencial entre los electrodos genera un flujo de electrones del ánodo al cátodo. Los electrones transferidos desde el ánodo se compensan mediante la oxidación del material activo. En el cátodo, los electrones reducen al material activo. Así mismo, los iones se mueven a través del electrolito para balancear las cargas. Debido a la diferencia de potencial, los iones migran (se mueven) atraídos por las fuerzas coulombicas del campo eléctrico.

Una vez que la batería secundaria ha sido completamente utilizada, se puede

recargar para volverse a usar. Durante este proceso de recarga, sucede el proceso inverso a la recarga. En el proceso de recarga se debe utilizar una fuente externa de energía para compensar la energía libre del proceso espontáneo. De esta forma la batería se encuentra en condiciones de repetir su ciclo de descarga.

En la figura 2.1 se muestra un diagrama que indica las corrientes iónica y eléctrica durante los procesos de carga y descarga de una batería secundaria.

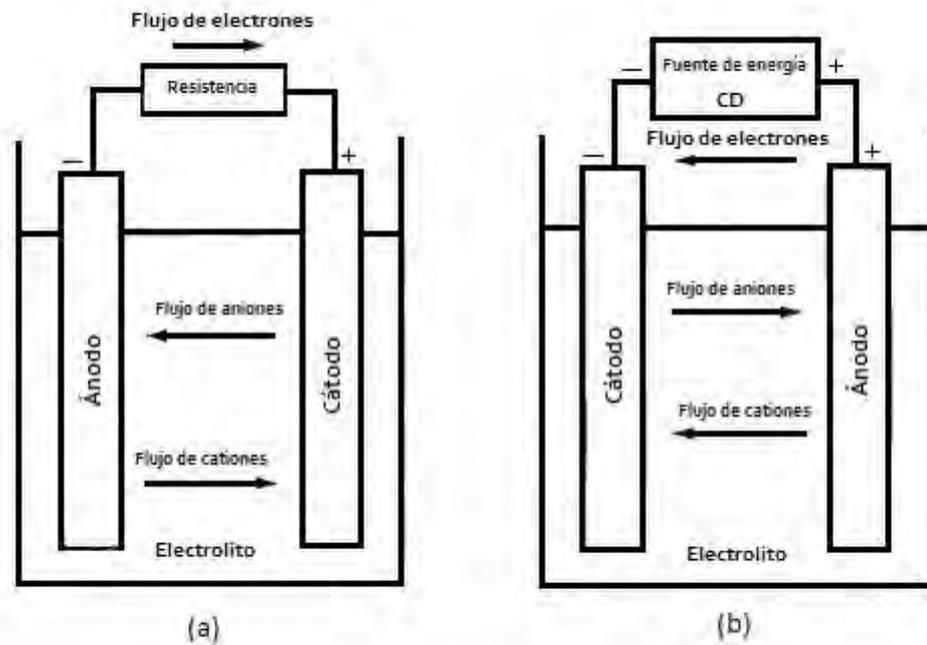


Figura 2.1: Flujo de electrones y iones dentro de la batería: (a) durante la descarga, (b) durante la recarga

## **2.3. Caracterización del desempeño de las baterías**

### **2.3.1. Voltaje**

El voltaje es la diferencia de potencial neta entre los electrodos medida en volts (V). Se le llama potencial a circuito abierto al voltaje medido cuando no existe flujo de electrones entre los electrodos. El voltaje de batería es un factor importante debido a que es su fuerza motriz; cada dispositivo eléctrico y electrónico opera bajo un rango de voltaje, entonces si el voltaje es menor al límite inferior, el dispositivo deja de funcionar aún cuando la batería todavía tenga energía química contenida en sus materiales activos.

### **2.3.2. Capacidad**

El concepto de capacidad se aplica en varias situaciones. Durante el curso de la carga y descarga de la batería, la capacidad es la cantidad de carga que entra o sale de la batería; sus unidades son coulombs (C) y se calcula como la integral de la corriente con respecto al tiempo.

También se le llama capacidad nominal a la cantidad de carga que puede ser obtenida de una cierta batería bajo condiciones dadas; la condición más usual es el régimen de descarga a 1 hr., es decir la capacidad nominal de la batería es la corriente constante que agota la batería desde su estado de carga máxima, hasta un voltaje terminal fijado previamente. Al régimen de descarga (Corriente de descarga) que cumple esta condición se le denomina C y se utiliza para denominar fracciones de la capacidad nominal de la batería. Por ejemplo un régimen de descarga 4.0 C corresponde a descargar la batería a una corriente cuatro veces mayor a la nominal (Una batería de 1.0 Ah sería descargada a 4.0 A bajo un régimen 4.0 C); de igual forma una batería especificada para ser cargada a 0.2 C tendría que cargarse a un quinto de su capacidad nominal (la misma batería del ejemplo anterior se cargaría a 0.2 A).

Existe un problema de duplicidad que puede generar confusión debido las unidades de carga eléctrica y régimen de descarga poseen la misma abreviación. En inglés se denomina C-rate (velocidad o tasa de descarga) al régimen de descarga y C a la unidad de carga; sin embargo en español ambas se denominan C. Sin embargo es más común utilizar las unidades de Ampere-hora (Ah, equivalente a 26 C) o sus múltiplos y submúltiplos para referirse a carga eléctrica. de cualquier forma se sugiere no pasar por alto la intención y contexto de la unidad C para evitar confusiones.

$C = \int I \cdot dt$	Capacidad : Cantidad de Carga Eléctrica (Coulombs o Ah)
$C = I_{descarga}$	C (C-rate) : Régimen de descarga a 1 h. (A: Ampers)

Tabla 2.1: Desambiguación del término C

## 2.4. Baterías secundarias de ion litio

### 2.4.1. Características generales

Las baterías secundarias de ion litio están compuestas de celdas que utilizan compuestos de intercalación de litio en ambos electrodos. Durante el ciclo de la batería, los iones de litio ( $\text{Li}^+$ ) son intercambiados entre los electrodos. Por esto son conocidas como baterías de “mecedora”, ya que los iones de litio se mecen o transfieren de un lado al otro entre el ánodo y el cátodo durante la carga y descarga de la celda. El material para el cátodo es generalmente un óxido metálico con una estructura de capas, tal como el óxido de cobalto y litio ( $\text{LiCoO}_2$ ), o un material con una estructura de túnel, tal como el óxido de litio y manganeso ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), sobre un colector de corriente de aluminio laminado. El ánodo es generalmente de grafito, que es también un material con estructura de capas, sobre un colector de corriente de cobre. Durante los procesos de carga y descarga, los iones de litio se insertan o extraen de los espacios intersticiales de las capas atómicas de los materiales activos.

Las primeras baterías en ser comercializadas, y la mayoría de las que se

encuentran actualmente disponibles, emplean  $\text{LiCoO}_2$  como cátodo. El óxido de litio y cobalto ofrece un buen desempeño eléctrico, se prepara fácilmente, tiene buenas propiedades de seguridad y es relativamente resistente a variaciones en los procesos y humedad. Recientemente se han introducido materiales de menor costo o mayor desempeño, tales como el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  o el óxido de litio níquel y cobalto ( $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ), permitiendo el desarrollo de celdas y baterías de mejor desempeño. Las primeras baterías en ser comercializadas utilizaban celdas con ánodos de coque. A medida que el grafito se volvió disponible para la industria, se adoptó como ánodo porque ofrece una mayor capacidad específica con mejores ciclos de vida y capacidades de descarga.

Tabla 2.2: Ventajas y desventajas de las baterías de Ion-Litio

Ventajas	Desventajas
Celdas libres de mantenimiento	Costo inicial moderado
Ciclo de vida prolongado	Se degrada a altas temperaturas
Amplio rango de temperatura de	Necesita circuitos de protección
Larga vida de anaquel	Pérdida de capacidad y/o
Baja tasa de auto-descarga	sobrecalentamiento ante la
Capacidad de carga rápida	sobrecarga
Buena capacidad de descarga a altas	Venteo y posible sobrecalentami-
tasas de corriente y potencia	ento al ser deformadas
Altas eficiencias de energía y	Los diseños cilíndricos a menudo
coulombica	ofrecen menor densidad de potencia
Alta densidad de energía y	que las baterías de NiCd o NiMH
energía específica	No generan efecto memoria

De entre los distintos tipos de baterías secundarias de ion litio, las baterías de óxido de manganeso son de especial interés debido a diversos factores. Probablemente el más importante es que su costo es aproximadamente un tercio del de las baterías de óxido de cobalto, además tienen un ciclo de vida mayor al de estas y son “amigables” con el ambiente, es decir sus materiales no representan un riesgo a la salud en caso de ser desechadas inapropiada-

mente. Debido a estas características, se seleccionó para este trabajo a la batería secundaria de ion litio basada en óxido de manganeso.

### **2.4.2. Procesos de intercalación**

Los materiales activos de las celdas de ion litio funcionan intercalando litio reversiblemente, en una reacción topotáctica en donde los iones de litio se insertan y remueven en un huésped sin causarle un cambio estructural significativo. Los materiales de los electrodos positivos (cátodos) en las celdas de ion litio son óxidos metálicos con una estructura en capas o túneles.

Los materiales de intercalación fueron descubiertos originalmente por los chinos hace 2700 años, pero no fue si no hasta hace 50 años que han sido objeto de investigación en la química moderna.

Cuando las celdas de ion litio se cargan, el material positivo se oxida y el negativo se reduce. En este proceso, los iones de litio se extraen del material positivo y se intercalan en el material negativo como se muestra en la figura 2.2. Durante la descarga sucede el proceso contrario. Debido a que las celdas de ion litio no contienen Li metálico, son menos reactivas químicamente, más seguras y ofrecen un mayor ciclo de vida que el de las baterías que contienen Li metálico como material del electrodo negativo. El proceso de descarga también se muestra en la figura 2.2.

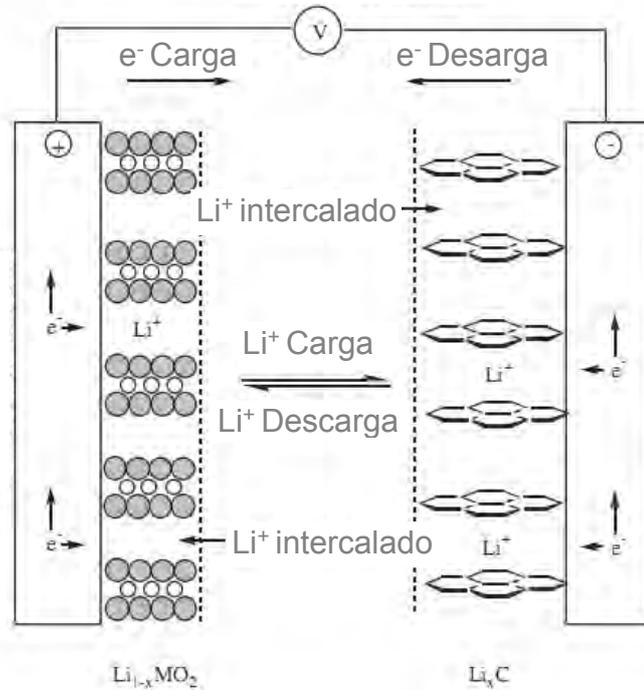


Figura 2.2: Procesos de carga y descarga

### 2.4.3. Materiales de los electrodos positivos: Cátodos

Los materiales de los electrodos positivos comercialmente disponibles emplean óxidos metálicos litiados. Los primeros productos en emplear baterías de ion litio, comercializados por Sony, utilizaron  $\text{LiCoO}_2$ . Recientemente se han desarrollado celdas con materiales menos costosos como el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (espinela), o materiales con mayor capacidad coulombica, tal como el  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ . Sin embargo, el interés comercial en este último ha disminuido debido a su inestabilidad causada por la formación de  $\text{NiO}$  y oxígeno, poniendo en duda la seguridad de la misma (Palacín *et al.*, 1997).

Los materiales viables para electrodos deben satisfacer ciertas condiciones,

estas se resumen en la tabla 2.3. Estos factores son los deseables para las baterías de ion litio. la capacidad de incorporar grandes cantidades de litio permite una capacidad elevada. La resistencia a los cambios estructurales aumenta la vida de la batería y mejora la eficiencia coulombica. La difusividad de ion litio así como su conductividad eléctrica permiten descargas con gran rapidez. Debido a que el ion  $\text{Li}^+$  es insoluble en el electrolito mejora la vida de la batería. Finalmente, el bajo costo determina el grado de comercialización que pueda tener.

Tabla 2.3: Requerimientos para los materiales de electrodos positivos (cátodos) en baterías de ion litio

---

Alta energía libre de reacción respecto al litio
Capaz de incorporar grandes cantidades de litio
Capaz de incorporar litio reversiblemente sin cambios estructurales
Alta difusividad del ion litio
Buena conductividad eléctrica
Insoluble en el electrolito
Preparado a partir de materias primas de bajo costo
Bajo costo de síntesis

---

Se han desarrollado muchos materiales para electrodos positivos aunque no todos se encuentran disponibles comercialmente. Estos presentan dos estructuras: por capas y de estructura tridimensional. Los compuestos que se componen de capas incluyen al  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  y similares tal como el  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ . Los de estructura tridimensional incluyen al  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , también conocido como espinela. El término espinela (originalmente referido al mineral  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), designa genéricamente a los óxidos de fórmula ideal  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , donde A es un catión divalente y B es un catión trivalente

Las propiedades eléctricas de los materiales usados como electrodos positivos se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4: Características de los materiales de electrodos positivos

Material	Capacidad específica (mAh/g)	Voltaje vs. Litio	Comentarios
$\text{LiCoO}_2$	155	3.88	Más comercializado. El Co es caro
$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$	190	3.70	Costo intermedio
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	205	3.73	Costo intermedio
$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	220	3.76	Posee la mayor capacidad específica
$\text{LiNiO}_2$	200	3.55	Mayor exotermia de descomposición
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	120	4.00	El Mn es barato. Baja toxicidad Menor exotermia de descomposición

La síntesis de los óxidos metálicos litiados se logra por distintas rutas. Las síntesis comerciales emplean materias primas baratas, tales como: carbonato de litio, hidróxido de litio y óxidos metálicos

#### 2.4.4. Materiales de los electrodos negativos: Ánodos

Los esfuerzos iniciales para los materiales de los electrodos negativos o ánodos se encaminaron hacia el litio metálico. Sin embargo existen diversas cuestiones de seguridad que lo excluyeron como material comercialmente viable. En su lugar se prefirió el carbón como material de intercalación negativo. Existen diferentes tipos de carbon y sus estructuras afectan su desempeño electroquímico. La estructura básica del carbón es una capa plana de átomos de carbono en un arreglo hexagonal. Los materiales de carbono se pueden considerar como agregaciones de la unidad básica que consiste en dos o tres planos con un diámetro de 2 nm (Michio, 1996). La unidad básica puede estar orientada al azar, generando hulla u orientarse a un plano, eje o punto, dando lugar al grafito planar, en cerdas o esferas.

Tabla 2.5: Propiedades y desempeño de varios tipos de carbón (Tran *et al.*, 1995; Geun-Chang *et al.*, 1999)

Carbón	Tipo	Capacidad específica (mAh/g)	Capacidad irreversible (mAh/g)	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Área superficial ( $\text{m}^2$ )
KS6	G sintético	316	60	6	22
KS15	G sintético	350	190	15	14
KS44	G sintético	345	45	44	10
MCMB					
25-28	G esférico	305	19	26	0.86
MCMB					
10-28	G esférico	290	30	10	2.64
Sterling					
2700	H grafitizada	200	152	0.075	30
XP30	Cq de petroleo	220	55	45	ND
Repsol					
LQNC	Cq en agujas	234	104	45	6.7
Grasker	Fibra de C	363	35	23	11
Azúcar de carbon	C duro	575	215	ND	40

C: Carbon; Cq: Coque; G: Grafito; H: Hulla

### 2.4.5. Modelos de baterías secundarias de ion litio

Existen distintos enfoques al problema de la simulación de baterías; en especial las baterías secundarias de ion litio presentan el problema adicional de contar con electrodos porosos. Los principales factores que se analizan en la simulación de estas baterías son: desempeño eléctrico, comportamiento térmico y comportamiento electroquímico. Para cada uno de estos factores han surgido modelos matemáticos.

Para el desempeño eléctrico se han propuesto modelos de circuitos equivalentes (Hruska, 1997), en los cuales variables como el voltaje de celda se obtiene al resolver circuitos de capacitores y resistencias con valores ajusta-

dos. Estos modelos pueden predecir el desempeño eléctrico de la batería de una forma razonablemente buena, dependiendo de la selección de valores para cada componente; Sin embargo no consideran los fenómenos electroquímicos que suceden dentro de la batería.

El comportamiento electroquímico generalmente se modela mediante un sistema de ecuaciones acopladas que incluyen el transporte de masa en el electrolito y las reacciones en los electrodos. Dentro de estos sistemas se encuentra el propuesto por Doyle & Newman (1996), el cual resuelve las variables de potencial y la concentración de iones de litio en los electrodos y el electrolito, entre otras.

Finalmente se cuenta con modelos que incluyen el comportamiento térmico de la batería, que también consta de un sistema de ecuaciones de transferencia de calor y puede o no incluir el comportamiento electroquímico de la batería.

Desde el punto de vista matemático, los modelos que predicen el comportamiento electroquímico y térmico son los más complejos, sin embargo se cuenta con pocos datos confiables de las propiedades térmicas de los compuestos utilizados en las baterías de ion litio. Los modelos de comportamiento electroquímico le siguen en nivel de complejidad y en donde generalmente se carece de datos de propiedades de transporte. Finalmente, los modelos de circuito equivalente presentan la menor dificultad, pero están sujetos a valores ajustados que carecen de significado físico.

Uno de los objetivos del presente trabajo es estudiar el comportamiento interno de la batería. Por lo tanto el modelo seleccionado es el de comportamiento electroquímico sin considerar los efectos térmicos, debido a la falta de datos confiables.

## 2.5. La batería $\text{Li}_x\text{C}_6$ | $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$

### 2.5.1. Electrodo Negativo: Ánodo

El  $\text{Li}_x\text{C}_6$  o carbono litiado es uno de los principales electrodos negativos usados en las baterías comerciales de litio; esto se debe principalmente al tipo de estructuras que posee. En la figura 2.3 se muestra un esquema de la estructura del grafito puro, que consta de planos paralelos que contienen hexágonos interconectados de carbono llamados capas u hojas de *grafeno*. Estas capas están apiladas de forma alternada una sobre otra, a esto se le conoce como apilamiento A-B-A-B-A (Huggins, 2009).

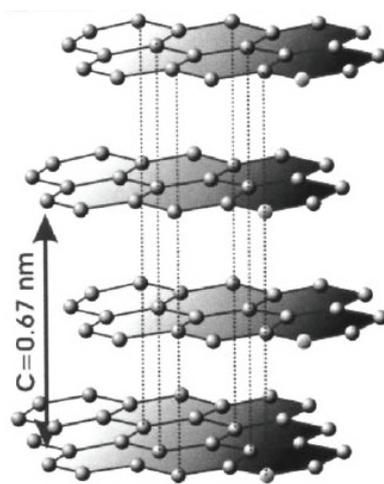


Figura 2.3: Estructura del grafito

### 2.5.2. Electrodo Positivo: Cátodo

El  $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$  pertenece al grupo de las espinelas, con fórmula general  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . La estructura de estos compuestos tiene un arreglo cúbico de iones de óxido. A pesar de que esta estructura generalmente se representa en coordenadas cúbicas, también tiene capas de iones de óxido en 111 (ciento once) planos

con sitios coordinados octaédricos y tetraédricos entre los planos (Huggins, 2009).

En las espinelas, los cationes A (generalmente mono- o di- valentes), ocupan 1/8 de los sitios tetraédricos disponibles y los cationes B (generalmente tri- o tetra- valentes), ocupan 1/2 de los sitios octaédricos.

La estructura de espinela es bastante común en la naturaleza, lo cual indica su alto nivel de estabilidad. A continuación se muestra un esquema de la estructura de espinela.

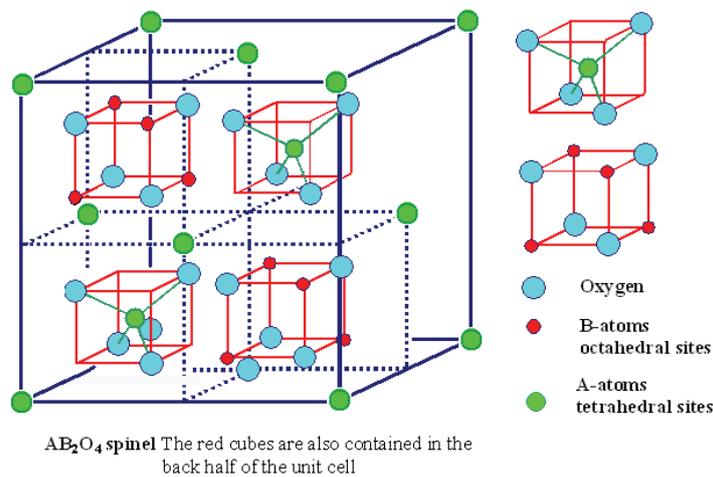


Figura 2.4: Estructura de la espinela

El  $Li_yMn_2O_4$  puede presentar inserción y desprendimiento de litio desde la composición nominal en la que  $y = 1$ . Este material posee una capacidad aproximadamente 10 % menor que el  $LiMn_2O_4$ , pero con una mejor cinética que éste y sin gran tendencia a la evolución de oxígeno.

### 2.5.3. Electrolito

El electrolito polimérico es un sistema multicomponente de cinco especies, siendo éstas: el polímero, dos líquidos, aniones y cationes. La sal utilizada es

$\text{LiPF}_6$  en una mezcla no acuosa de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC). La matriz polimérica es un copolímero no ordenado de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno, p(Vdf-HFP). Normalmente se utilizan dos composiciones dependiendo del requerimiento del desempeño a bajas temperaturas.

La teoría de solución concentrada (Newman & Thomas-Alyea, 2004), se utiliza para describir de forma más precisa y general a los sistemas electroquímicos. Esta teoría es una modificación a la teoría de solución diluida, que como su nombre lo indica sólo es válida en los casos en que la concentración de las especies es baja. Para la aplicación de la teoría de solución concentrada a la mezcla de cinco especies utilizada en este modelo, requiere de diez propiedades de transporte independientes para describir completamente los procesos de transporte en el electrolito. La información requerida incluye: la conductividad, seis coeficientes de difusión y tres números de transporte. Desafortunadamente, muy poca de esta información se conoce; de hecho, la metodología experimental necesaria para medir estas propiedades ni siquiera ha sido desarrollada. Por esto, no existe una descripción completa de la fase del electrolito. La información que sí está disponible incluye la conductividad del electrolito polimérico como función de la concentración de la sal, temperatura y variación de la composición del solvente EC/DMC.

# Capítulo 3

## Modelo Matemático

### 3.1. Operación de la batería $\text{Li}_x\text{C}_6 \mid \text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$

La batería de ion litio basada en óxido de manganeso posee un ánodo de carbón (generalmente en forma de grafito), un electrolito no acuoso (generalmente polimérico), y un cátodo de óxido de manganeso.

La transformación de energía química en eléctrica se da de la forma en que se describió en el capítulo anterior, mediante el proceso de desprendimiento e inserción de los iones de litio (proceso “rocking-chair” o “mecedora”).

Ante una demanda de energía, los iones de litio del lado del ánodo se desprenden liberando electrones al circuito exterior. Del lado del cátodo, los electrones que ya realizaron el trabajo eléctrico, regresan al sistema y provocan la inserción de los iones de litio en el material activo.

El desprendimiento de iones del lado del ánodo y la inserción de iones del lado del cátodo provocan un gradiente de concentración de iones litio en el electrolito, que da lugar a la transferencia de masa. La naturaleza del sistema, hace que el mecanismo de transferencia de masa sea por difusión molecular mayormente.

Ambos electrodos en este sistema son compuestos, esto quiere decir que las reacciones electroquímicas no se dan en la superficie de un único electrodo, sino en una partículas. De forma simplificada, se puede considerar que las partículas activas son esféricas y los procesos de desprendimiento e inserción, modifican la concentración de litio absorbido dentro de las partículas.

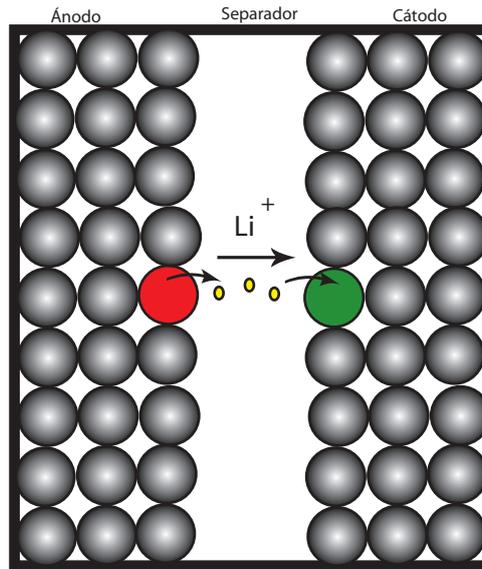


Figura 3.1: Esquema de la Batería de  $\text{Li}_x\text{C}_6 \mid \text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$

Como se observa en la imagen, la batería se puede dividir en tres regiones principales: cátodo, separador y ánodo. Además se tienen los colectores de carga, pero estos son conductores metálicos y afectan significativamente el comportamiento de la celda, por lo tanto no se consideran.

El cátodo es una región porosa y está constituido por espacios vacíos o poros, material activo y material de relleno. El material activo es carbón, generalmente en forma de grafito de fórmula  $\text{C}_6$  que provee espacios para la inserción de litio.

La región del separador está compuesta exclusivamente por el electrolito. En ésta, se lleva a cabo la transferencia de masa (iones) por difusión y migración.

El ánodo es poroso al igual que el cátodo, pero el material activo en este caso es  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ , el cual provee una estructura diferente para la inserción de litio (espinelas).

La descripción matemática de la celda de litio se puede dividir en dos partes: un proceso Farádico que incluye la inserción y desprendimiento de iones litio en los electrodos con la liberación y consumo de electrones asociados respectivamente; y otro proceso de transporte de masa de los iones litio en el electrolito, que se da por difusión y migración.

## 3.2. Proceso Farádico

El proceso Farádico incluye todo lo relacionado a las reacciones heterogéneas de oxidación y reducción y la carga eléctrica asociada a éstas. Para este modelo el proceso se subdivide en: leyes de Faraday, ley de Ohm (normal y modificada) e inserción y desprendimiento de los iones litio en los materiales activos.

### 3.2.1. Leyes de Faraday

Las leyes de Faraday describen la relación entre la generación o consumo de iones de  $\text{Li}^+$  en los electrodos y el flujo de electrones. Las variables asociadas a este proceso son: flux de iones  $\text{Li}^+$  ( $j_{\text{Li}}$ ) y densidad de corriente ( $\mathbf{i}$ ), junto con la constante de Faraday (F) y el área específica (a).

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_2 = Fa j_{\text{Li}} \quad (3.1)$$

si se toma en cuenta que la densidad de corriente se conserva a través de las

fases s3lida y l3quida i.e. electrodo y electrolito, se tiene:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot (\mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2) &= 0 \\ \mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2 &= I\end{aligned}$$

con lo cual se obtiene la relaci3n del flux de iones Li y ambas densidades de corriente:

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_1 = -Faj_{Li} \quad (3.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_2 = Faj_{Li} \quad (3.3)$$

Los signos invertidos se deben a que los iones de  $\text{Li}^+$  se transfieren de una fase a otra de forma conservativa (conservaci3n de masa).

### 3.2.2. Balances de masa en los electrodos

En esta bater3a ambos electrodos son compuestos, es decir no son superficies planas sino electrodos porosos. Para el modelo matem3tico se asume que las fracciones activas del electrodo poroso son part3culas esf3ricas soportadas en un material de relleno (Doyle *et al.*, 1993; Doyle & Newman, 1996). La concentraci3n de iones de litio, presente en las part3culas ( $C_s$ ), se modela mediante una difusi3n molecular unidimensional en coordenadas esf3ricas, seg3n la ecuaci3n:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( -r^2 D_s \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) \quad (3.4)$$

La ecuaci3n se puede desarrollar de la siguiente forma:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \left[ \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right] \quad (3.5)$$

### 3.2.3. Ley de Ohm

La carga y descarga de la batería implican el movimiento de cargas eléctricas dentro y fuera del sistema, formando un circuito cerrado. En los electrodos y en los conductores eléctricos que cierran el circuito entre el ánodo y el cátodo, las cargas se mueven en forma de un flujo de electrones (corriente eléctrica), mientras que en el electrolito, las cargas se mueven en forma de iones, cerrando el circuito.

El potencial de los electrodos ( $\phi_1$ ) se calcula mediante la ley de Ohm según la ecuación:

$$\mathbf{i}_1 = -\sigma \nabla \phi_1 \quad (3.6)$$

Para el caso del electrolito bajo la presencia de gradientes de concentración, la ley de Ohm no se puede aplicar. En este caso, el potencial del electrolito se calcula mediante la expresión para la densidad de corriente en una solución (Doyle & Newman, 1996):

$$\kappa \nabla \phi_2 = -\mathbf{i}_2 - \frac{2\kappa RT}{F} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c} \right) (1 - t_+^o) \nabla \ln c$$

Las ecuaciones anteriores relacionan el potencial a la densidad de corriente local, sin embargo resulta conveniente poder relacionar al potencial con el flux de iones de litio. Esto se puede lograr de la siguiente forma: Primero se despeja la densidad de corriente de cada ecuación y luego se diferencia.

$$\nabla \cdot (-\sigma \nabla \phi_1) = \nabla \cdot \mathbf{i}_1$$

$$\nabla \cdot \left( -\kappa \nabla \phi_2 - \frac{2\kappa RT}{F} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c} \right) (1 - t_+^o) \nabla \ln c \right) = \nabla \cdot \mathbf{i}_2$$

Finalmente se sustituye el gradiente de la densidad de corriente por su equivalente en términos de flux de iones Li de acuerdo a la ley de Faraday, quedando

las ecuaciones de la siguiente forma:

$$-\sigma \nabla^2 \phi_1 = -F a j_{Li} \quad (3.7)$$

$$-\kappa \nabla^2 \phi_2 = F a j_{Li} + \frac{2\kappa RT}{F} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c} \right) (1 - t_+^o) \nabla^2 \ln c \quad (3.8)$$

### 3.2.4. Relaciones Cinéticas

El término del flux de iones Li, las reacciones heterogéneas se modelan mediante la ecuación de Butler–Volmer:

$$j_n = i_o \left\{ \exp\left(\frac{F}{2RT(\eta - u^o)}\right) - \exp\left(\frac{-F}{2RT(\eta - u^o)}\right) \right\} \quad (3.9)$$

## 3.3. Transporte de masa

### 3.3.1. Balances de Materia en el electrolito

El electrolito se encuentra presente en las tres regiones de la batería. El balance de materia se deduce de la teoría de solución concentrada (Doyle *et al.*, 1993) e incluye los efectos de difusión y migración; las expresiones del flux por difusión, migración y total se presentan de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_+^{dif} &= -D \left( 1 - \frac{d \ln c_o}{d \ln c} \right) \cdot \nabla c \\ \mathbf{N}_+^{migr} &= \frac{\mathbf{i}_2 t_+^o}{F} \\ \mathbf{N}_+^{Total} &= -D \left( 1 - \frac{d \ln c_o}{d \ln c} \right) \cdot \nabla c + \frac{\mathbf{i}_2 t_+^o}{F} \end{aligned}$$

Además en las regiones de los electrodos, el balance incluye el término de

reacción electroquímica:

$$\mathbf{R} = \frac{a}{\nu_+}(1 - t_+^o)j_{Li}$$

El balance total en su forma general se presenta de la siguiente forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{N} + \mathbf{R} \quad (3.10)$$

Sustituyendo las definiciones anteriores, tenemos la fórmula general para el balance de iones litio en el electrolito:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= -\nabla \cdot \left( -D \left( 1 - \frac{d \ln c_o}{d \ln c} \right) \nabla c + \frac{\mathbf{i}_2 t_+^o}{F} \right) + \frac{a}{\nu_+}(1 - t_+^o)j_{Li} \\ \frac{\partial c}{\partial t} &= D \left( 1 - \frac{d \ln c_o}{d \ln c} \right) \nabla^2 c - \frac{\mathbf{i}_2 \nabla \cdot t_+^o}{F} + \frac{a}{\nu_+}(1 - t_+^o)j_{Li} \end{aligned}$$

La ecuación anterior es válida únicamente para la región del separador, en la cual sólo existe electrolito. Para poder aplicar la misma a las regiones de los electrodos porosos, es necesario incluir el término de porosidad del medio. De esta forma se obtiene una ecuación general, aplicable a las tres regiones de la batería. Esta ecuación general se presenta de la forma:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = D \left( 1 - \frac{d \ln c_o}{d \ln c} \right) \nabla^2 c - \frac{\mathbf{i}_2 \nabla \cdot t_+^o}{F} + \frac{a}{\nu_+}(1 - t_+^o)j_{Li} \quad (3.11)$$

### 3.4. Ecuaciones Gobernantes

Difusión de los iones Li en el electrolito:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = D \left( 1 - \frac{d \ln c_o}{d \ln c} \right) \nabla^2 c - \frac{\mathbf{i}_2 \nabla \cdot t_+^o}{F} + \frac{a}{\nu_+}(1 - t_+^o)j_{Li} \quad (3.12)$$

Leyes de Faraday:

$$aj_{Li} = \frac{1}{F} \nabla \cdot \mathbf{i}_2 \quad (3.13)$$

Ley de Ohm (Electrodo):

$$-\sigma \nabla^2 \phi_1 = -Faj_{Li} \quad (3.14)$$

Ley de Ohm modificada (Electrolito):

$$-\kappa \nabla^2 \phi_2 = Faj_{Li} + \frac{2\kappa RT}{F} \left( 1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c} \right) (1 - t_+^o) \nabla^2 \ln c \quad (3.15)$$

Difusión de los iones Li en el material activo:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \left[ \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right] \quad (3.16)$$

## 3.5. Simplificación

### 3.5.1. Términos constantes

La deducción de las ecuaciones gobernantes presentada en la sección anterior es minuciosa y general; sin embargo, al trabajar con el modelo específico de la batería  $\text{Li}_x\text{C}_6 \mid \text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ , se pueden simplificar las ecuaciones, considerando los términos que en todo momento permanecen constante, así como los que se pueden despreciar debido a que no influyen de manera significativa en el proceso, o bien debido a que no existen datos confiables reportados en la literatura. En la tabla 3.1 se muestran los términos constantes o despreciables así como su explicación; estos términos han sido extraídos de las referencias (Doyle *et al.*, 1993; Doyle & Newman, 1996).

Tabla 3.1: Términos constantes y despreciables

Término	Estatus	Explicación
$t_+^o$	constante	Se ha demostrado que el número de transporte es una función de la concentración de iones presentes en el electrolito, sin embargo no existen datos confiables de esta variación.
n	constante	Esta batería y en general todas las basadas en litio, están restringidas a la transferencia de un electrón por átomo de Li reaccionante debido a que el litio posee una sola valencia: +1.
$\nu_+$	constante	El electrolito usado en esta batería se disocia de forma equimolar (1:1)
$s_+$	constante	En las reacciones anódica y catódica el coeficiente del Li siempre es 1.
$\frac{d(\ln c_0)}{d(\ln c)}$	nulo	Este término de variación entre los logaritmos de las concentraciones de la iones de litio y la especie de referencia (electrolito) se desprecia por falta de datos
$\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c}$	nulo	No se cuenta con datos del coeficiente de actividad para este sistema

Considerando lo anterior, las ecuaciones gobernantes se reescriben de la siguiente forma:

Difusión de los iones Li en el electrolito:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c + a(1 - t_+^o) j_{Li}$$

Leyes de Faraday:

$$a j_{Li} = \frac{1}{F} \nabla \cdot \mathbf{i}_2$$

Ley de Ohm (Electrodo):

$$-\sigma \nabla^2 \phi_1 = -F a j_{Li}$$

Ley de Ohm modificada (Electrolito):

$$-\kappa \nabla^2 \phi_2 = F a j_{Li} + \frac{2\kappa RT}{F} (1 - t_+^o) \nabla^2 \ln c$$

Difusión de los iones de litio en el material activo:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \left[ \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right]$$

### 3.5.2. Ecuaciones en una dimensión

Hasta ahora se han tratado las ecuaciones en su forma completa, sin embargo es necesario dimensionar el problema. Las celdas poseen una geometría rectangular; Los colectores de corriente se sitúan normalmente en una la parte menos ancha de la celda. Si la relación entre alto y ancho en la celda no es excesiva, se puede considerar el problema en una sola dimensión: el espesor. A pesar de que el problema se plantee en una dimensión, el proceso farádico que se lleva a cabo en los electrodos se debe modelar en dos sub-dimensiones. Esto se debe a que los iones litio se mueven por el electrolito a través de los electrodos y el separador en una sola dimensión  $x$ , sobre el espesor de la celda, mientras que el proceso farádico se da desde o hacia el seno de las partículas de material activo en la dimensión  $r$  de las partículas esféricas, hacia el electrolito, a lo largo de la dimensión  $x$  de cada electrodo.

Las ecuaciones gobernantes presentadas en la dimensión apropiada son:

Difusión de los iones de litio en el electrolito:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + a(1 - t_+^o) j_{Li}$$

Leyes de Faraday:

$$\frac{1}{F} \frac{d\mathbf{i}_2}{dx} = a j_{Li}$$

Ley de Ohm (Electrodo):

$$-\sigma \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial x^2} = -F a j_{Li}$$

Ley de Ohm modificada (Electrolito):

$$-\kappa \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial x^2} = F a j_{Li} + \frac{2\kappa RT}{F} (1 - t_+^o) \frac{\partial^2 \ln c}{\partial x^2}$$

Difusión de los iones de litio en el material activo:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \left[ \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right]$$

### 3.5.3. Adimensionalización

La adimensionalización facilita la modificación de parámetros del modelo y ayuda a el post-procesamiento de los resultados. Por ejemplo, al adimensionalizar el espesor de una región de la celda, obtenemos resultados para los puntos discretizados de la región acotada entre cero y uno; esta región corresponde a la fracción porcentual entre cero y cien por ciento del espesor de la región. Para este modelo se considera la adimensionalización de la variable  $x$  por región y la variable  $r$  para la difusión esférica. La adimensionalización conlleva un cambio de variable, que se da según la fórmula:

$$x^* = \frac{x}{\delta} \tag{3.17}$$

Para ejemplificar la adimensionalización podemos tomar la ley de Ohm:

$$-\sigma \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial x^2} = -F a j_{Li}$$

aplicando la definición de la variable adimensional  $x^*$  tenemos:

$$\begin{aligned} -\sigma \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial (\delta x^*)^2} &= -F a j_{Li} \\ -\sigma \frac{\partial^2 \phi_1}{\delta^2 \partial x^{*2}} &= -F a j_{Li} \end{aligned}$$

Se puede adoptar la convención de definir a  $x^*$  simplemente como  $x$  para evitar sobrecargar visualmente las ecuaciones con lo cual tenemos:

$$-\sigma \frac{\partial^2 \phi_1}{\delta^2 \partial x^2} = -F a j_{Li}$$

Al realizar este proceso para todas las ecuaciones obtenemos un nuevo conjunto de ecuaciones adimensionales espacialmente:

Difusión de los iones de litio en el electrolito:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{\delta^2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + a(1 - t_+^o) j_{Li}$$

Leyes de Faraday:

$$\frac{1}{\delta F} \frac{d\mathbf{i}_2}{dx} = a j_{Li}$$

Ley de Ohm (Electrodo):

$$\frac{-\sigma}{\delta^2} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial x^2} = -F a j_{Li}$$

Ley de Ohm modificada (Electrolito):

$$\frac{-\kappa}{\delta^2} \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial x^2} = F a j_{Li} + \frac{2\kappa RT}{\delta^2 F} (1 - t_+^o) \frac{\partial^2 \ln c}{\partial x^2}$$

### 3.6. Deducción de las Condiciones Frontera

El modelo presentada tres regiones en la dimensión  $x$  y dos regiones en la subdimensión  $r$ .

#### Difusión de iones de litio en el electrolito

La difusión se lleva a cabo en las tres regiones de la celda. Los colectores presentan una pared impermeable al electrolito, por lo tanto el flux de iones es nulo en estas fronteras. Además, en las interfases de las regiones existe una condición de continuidad que se expresa como una igualdad de fluxes a ambos lados de la interfase. Matemáticamente se tienen las siguientes expresiones:

En los colectores:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$$
$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=L} = 0$$

En las interfases:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x^+=\delta_a} = \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x^-=\delta_a}$$
$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x^+=\delta_a+\delta_s} = \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x^-=\delta_a+\delta_s}$$

#### Difusión de iones de litio en el material activo

El flux de iones  $\text{Li}^+$  en la superficie del material activo está regido por la ecuación de Butler–Vomer; mientras que el en el centro de la partícula esféri-

ca, el flux es cero por simetría. Matemáticamente se tiene:

$$\left. \frac{\partial C_s}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

$$\left. \frac{\partial C_s}{\partial r} \right|_{r=R_s} = -\frac{jL_i}{D_s}$$

sin embargo, existe un problema para aplicar la condición frontera en el centro de la esfera, esto se debe al término  $\frac{1}{r}$  que se vuelve indeterminado en  $r = 0$ . Para tratar este problema, se aplica la regla de L'Hopital:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{f'(x)}{g'(x)}$$

la ecuación a tratar es:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \left[ \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right]$$

aplicando la regla de L'Hopital para el término que presenta la indeterminación se tiene lo siguiente:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left[ \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right] = \lim_{r \rightarrow 0} \left[ \frac{2 \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2}}{1} \right]$$

lo cual nos deja la expresión:

$$\left. \frac{\partial C_s}{\partial t} \right|_{r=0} = D_s \left[ \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} \right]$$

que en su forma simplificada resulta:

$$\left. \frac{\partial C_s}{\partial t} \right|_{r=0} = D_s \left[ 3 \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} \right]$$

y se utiliza únicamente para el punto  $r = 0$ .

## Ley de Ohm

Tanto en los electrodos, como en el electrolito, la bibliografía indica condiciones de flux de potencial nulo en las fronteras (Doyle & Newman, 1996) para representar el aislamiento eléctrico. Matemáticamente, esto supone una dificultad debido a que el problema planteado de esta forma no posee una solución única sino una familia de soluciones. Para obtener una solución única, se propone transformar una de las condiciones de flux (también conocida como condición de tipo Newman (Schiesser, 1991)), en una condición de tipo Dirichlet (o de valor especificado en la frontera). En este trabajo se propone realizar esta transformación haciendo uso de las leyes de Faraday en su forma integrada:

$$\begin{aligned} \frac{1}{F} \frac{d\mathbf{i}_2}{dx} &= a j_{Li} \\ d\mathbf{i}_2 &= F a j_{Li} dx \\ \int_a^b d\mathbf{i}_2 &= \int_a^b F a j_{Li} dx \\ \mathbf{i}_2 \Big|_b - \mathbf{i}_2 \Big|_a &= \int_a^b F a j_{Li} dx \end{aligned}$$

## Ley de Ohm en el electrolito

El potencial del electrolito se debe resolver en las tres regiones de la batería. Realizando la transformación de la condición frontera propuesta, el potencial en la interfase del electrolito con el colector del lado del ánodo se puede fijar de tal forma que la condición de las leyes de Faraday se cumpla, esto se expresa de la siguiente forma:

$$\phi_2 = \phi_{2,0}$$

tal que:

$$\mathbf{i}_2 \Big|_b - \mathbf{i}_2 \Big|_a = \int_a^b F a j_{Li}(\phi_{2,0}) dx$$

La evaluación de esta expresión requiere conocer los valores de la variable  $\mathbf{i}_2$ , o al menos dichos valores en los puntos a y b seleccionados. La variable  $\mathbf{i}_2$  no se calcula en este modelo; sin embargo es posible deducir los valores de esta variable en las interfases haciendo uso de las leyes de Faraday:

$$\frac{1}{F} \frac{d\mathbf{i}_2}{dx} = a j_{Li}$$

En el separador no existe flux de iones de litio hacia el electrolito ( $j_{Li} = 0$ ), entonces la densidad de corriente en el electrolito es constante:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{i}_2}{dx} &= 0 \\ \mathbf{i}_2 &= cte. \end{aligned}$$

para conocer el valor de esta constante, empleamos la propiedad conservativa de la la densidad de corriente:

$$I = \mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2$$

debido a que en la región del separador sólo se encuentra presente el electrolito, la densidad de corriente en la fase sólida ( $\mathbf{i}_1$ ) es cero y por lo tanto la densidad de corriente en el electrolito es igual a la densidad de corriente total del sistema:

$$\mathbf{i}_2 = I \quad \text{en el separador}$$

En los colectores de corriente, la totalidad de la corriente se transmite por la fase sólida, lo cual implica que  $\mathbf{i}_1 = I$  y por lo tanto:

$$\mathbf{i}_2 = 0 \quad \text{en los colectores}$$

Para la condición frontera del lado izquierdo, es decir la del lado del ánodo, aplicamos la transformación descrita previamente:

$$\mathbf{i}_2 \Big|_{x=\delta_s} - \mathbf{i}_2 \Big|_{x=0} = \int_0^{\delta_s} Faj_{Li}(\phi_{2,0})dx$$

y al sustituir los valores de  $\mathbf{i}_2$  deducidos se tiene:

$$\int_0^{\delta_s} Faj_{Li}(\phi_{2,0})dx = \mathbf{i}_2 \Big|_{\delta_s} - \mathbf{i}_2 \Big|_0 = I - 0 = I$$

$$\int_0^{\delta_s} Faj_{Li}(\phi_{2,0})dx = I$$

La interpretación física de la expresión anterior es que la suma de las contribuciones individuales (área bajo la curva) de la densidad de corriente en su forma de las leyes de Faraday, es igual a la corriente total del sistema. La condición frontera de lado derecho, o del cátodo, se mantiene de aislamiento, o flux nulo. Las condiciones frontera para la ecuación del potencial del electrolito quedan de la siguiente forma:

$$\phi_2|_{x=0} = \phi_{2,0} \quad \text{tal que:} \quad \int_0^{\delta_s} Faj_{Li}(\phi_{2,0})dx = I$$

y

$$\left. \frac{d\phi_2}{dx} \right|_{x=0} = 0$$

### Ley de Ohm en los electrodos

La bibliografía indica condiciones de flux nulo para las interfases de los electrodos con el separador, mientras que para la interfase entre los electrodos y los colectores de corriente impone el cumplimiento de la ley de Ohm. Sin embargo, en el electrodo negativo se adopta la convención de fijar el valor del potencial del electrodo ( $\phi_1$ ) a cero para la interfase entre el colector y el electrodo, es decir la frontera izquierda del ánodo. Esta convención se adopta porque en ésta interfase encontramos el punto con el potencial más negativo del sistema y es por tanto razonable que éste sea tomado como referencia.

Las condiciones frontera para el ánodo son:

$$\begin{aligned} \phi_1 \Big|_{x=0} &= 0 \\ \left. \frac{d\phi_1}{dx} \right|_{x=\delta_s} &= 0 \end{aligned}$$

Para el cátodo, transformamos la condición de flux nulo en la frontera izquierda de la misma manera en que se transformó la condición frontera izquierda del potencial del electrolito e imponemos el cumplimiento de la ley de Ohm en la frontera derecha.

Las condiciones frontera para el cátodo son:

$$\phi_1 \Big|_{x=\delta_a+\delta_s} = \phi_{1,0} \quad \text{tal que:} \quad \int_{\delta_a+\delta_s}^L Faj_{Li}(\phi_{1,0})dx = -I$$

y

$$\left. \frac{d\phi_1}{dx} \right|_{x=L} = -\frac{I}{\sigma}$$

## Resumen de las condiciones frontera

Tabla 3.2: Resumen de las Condiciones Frontera

Ecuación	$x = 0$	$x = \delta_a$	$x = \delta_a + \delta_s$	$x = L$
Difusión Li <sup>+</sup> <sup>1</sup>	$\frac{\partial c}{\partial x} = 0$	Continuidad	Continuidad	$\frac{\partial c}{\partial x} = 0$
Ley de Ohm <sup>1</sup>	$\phi_2 = \phi_{2,0}$	Continuidad	Continuidad	$\frac{\partial c}{\partial x} = 0$
Ley de Ohm <sup>2</sup>	$\phi_1 = 0$	$\frac{d\phi_1}{dx} = 0$	$\phi_1 = \phi_{1,0}$	$\frac{d\phi_1}{dx} = -\frac{I}{\sigma}$
Ecuación	$r = 0$	$r = R_s$		
Difusión Li <sup>+</sup> <sup>2</sup>	$\frac{\partial c_s}{\partial r} = 0$	$\frac{\partial c_s}{\partial r} = -\frac{j_{Li}}{D_s}$		

<sup>1</sup> Electrolito, <sup>2</sup> Electrodo

## 3.7. Resumen del modelo matemático

En esta sección se presenta un análisis del aspecto matemático del sistema, seguida de la presentación del modelo simplificado y adimensionalizado, incluyendo las condiciones frontera.

Lo primero que se debe notar es que no todas las ecuaciones gobernantes son ecuaciones diferenciales parciales; las dos ecuaciones de concentración lo son, pero las ecuaciones derivadas de la ley de Ohm son ordinarias. Debido a lo anterior, el modelo matemático de la batería de ion litio presentado se modela mediante un **Sistema de Ecuaciones Diferenciales Parciales y Ordinarias**.

También podemos notar que las ecuaciones que son válidas en las tres regiones, i.e. concentración de iones de litio en el electrolito y ley de Ohm en el electrolito, poseen la misma fórmula y además son continuas entre las tres regiones (poseen condiciones de continuidad en sus interfases) y únicamente difieren en los términos propios de la región ( $j_{Li}$ ,  $a$  y  $\delta$ ); este hecho se puede utilizar para simplificar la resolución matemática al tratar a las variables  $c$  y  $\phi_2$  como una sola para toda la batería, en lugar de separarlas por región.

En la tabla 3.3 se muestra el resumen del modelo matemático de la batería

de ion-litio. Este modelo puede representar diferentes tipos de baterías de ion litio, dependiendo de los parámetros que sea utilizados para la simulación.

Tabla 3.3: Resumen del modelo matemático

Ecuación Gobernante		Condiciones Frontera	
Ánodo		$x = 0$	$x = \delta_a$
$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{\delta^2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + a(1 - t_+^o) j_{Li}$		$\frac{\partial c}{\partial x} = 0$	Continuidad
$-\frac{\sigma}{\delta^2} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial x^2} = -F a j_{Li}$		$\phi_1 = 0$	$\frac{d\phi_1}{dx} = 0$
$-\frac{\kappa}{\delta^2} \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial x^2} = F a j_{Li} + \frac{2\kappa RT}{\delta^2 F} (1 - t_+^o) \frac{\partial^2 \ln c}{\partial x^2}$		$\phi_2 = \phi_{2,0}^\dagger$	Continuidad
Separador		$x = \delta_a$	$x = \delta_a + \delta_s$
$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{\delta^2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$		Continuidad	Continuidad
$-\frac{\kappa}{\delta^2} \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial x^2} = F a j_{Li} + \frac{2\kappa RT}{\delta^2 F} (1 - t_+^o) \frac{\partial^2 \ln c}{\partial x^2}$		Continuidad	Continuidad
Cátodo		$x = \delta_a + \delta_s$	$x = L$
$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{\delta^2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + a(1 - t_+^o) j_{Li}$		Continuidad	$\frac{\partial c}{\partial x} = 0$
$-\frac{\sigma}{\delta^2} \frac{\partial^2 \phi_1}{\partial x^2} = -F a j_{Li}$		$\phi_1 = \phi_{1,0}^\ddagger$	$\frac{d\phi_1}{dx} = -\frac{I}{\sigma}$
$-\frac{\kappa}{\delta^2} \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial x^2} = F a j_{Li} + \frac{2\kappa RT}{\delta^2 F} (1 - t_+^o) \frac{\partial^2 \ln c}{\partial x^2}$		Continuidad	$\phi_2 = 0$
Material Activo (ánodo y cátodo)		$r = 0$	$r = R_s$
$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \begin{cases} 3 \frac{D_s}{R_s^2} \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} & \text{si } r = 0 \\ \frac{D_s}{R_s^2} \left[ \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right] & \text{si } r > 0 \end{cases}$		$\frac{\partial c_s}{\partial r} = 0$	$\frac{\partial c_s}{\partial r} = -\frac{j_{Li}}{D_s}$
Ecuaciones auxiliares			
$j_n = i_o \left\{ \exp\left(\frac{F}{2RT}(\eta - u^o)\right) - \exp\left(\frac{-F}{2RT}(\eta - u^o)\right) \right\}$		$\eta = \phi_1 - \phi_2 - u^o$	
$^\dagger \int_0^{\delta_s} F a j_{Li}(\phi_{2,0}) dx = I$		$^\ddagger \int_{\delta_a + \delta_s}^L F a j_{Li}(\phi_{1,0}) dx = -I$	

### 3.8. Propiedades físicas

Los parámetros usados en el modelo se dividen en:

- Parámetros de diseño

- Propiedades termodinámicas
- Propiedades cinéticas
- Propiedades de transporte

Durante la simulación, la mayoría de estos parámetros permanecen constantes, mientras que algunos de ellos varían en función de la concentración de iones de litio en el electrolito. En la tabla 3.4 se muestran los valores de los parámetros utilizados en la simulación base, extraídos de Doyle & Newman (1996).

Tabla 3.4: Parámetros empleados en la simulación (extraídos de (Doyle & Newman, 1996))

Parámetro	Valor	Comentario
Parámetros termodinámicos, cinéticos y de transporte		
$C_T^a$	26,390 mol/m <sup>3</sup>	Conc. máxima de ion Li en el ánodo
$C_T^c$	22,860 mol/m <sup>3</sup>	Conc. máxima de ion Li en el cátodo
$D_s^a$	3.9e-14 m <sup>2</sup> /s	Coef. de dif. de iones Li en el ánodo
$D_s^c$	1.0e-13 m <sup>2</sup> /s	Coef. de dif. de iones Li en el cátodo
$D$	7.5e-11 m <sup>2</sup> /s	Coef. de dif. de iones Li en el electrolito
$k_r^a$	2.0e-11 m <sup>4</sup> /mols	Const. de reacción heterogénea anódica
$k_r^c$	2.0e-11 m <sup>4</sup> /mols	Const. de reacción heterogénea catódica
$R_s^a$	12.5 μm	Radio de las partículas del ánodo
$R_s^c$	8.5 μm	Radio de las partículas del cátodo
$s^a$	100 S/m	Conductividad del ánodo
$s^c$	3.8 S/m	Conductividad del cátodo
$t_+^o$	0.363	Número de transporte
Parámetros de diseño		
$c_o^a$	14,870 mol/m <sup>3</sup>	Conc. inicial de ion litio en el ánodo
$c_o^c$	3,900 mol/m <sup>3</sup>	Conc. inicial de ion litio en el cátodo
$\epsilon_a$	0.357	Porosidad del ánodo
$\epsilon_c$	0.444	Porosidad del cátodo
$\delta_a$	100 μm	Espesor del ánodo
$\delta_s$	52 μm	Espesor del separador
$\delta_c$	172 μm	Espesor del cátodo

Los parámetros calculados y dependientes se muestran en la tabla 3.8.

Parámetro	Fórmula (ref. (Doyle & Newman, 1996))
Área específica ánodo y cátodo (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	
a <sub>a</sub>	$\frac{1-\varepsilon_a-0.172}{R_s^a}$
a <sub>c</sub>	$\frac{1-\varepsilon_c-0.259}{R_s^c}$
Conductividad del electrolito (S/m) [c en M]	
κ	$1.0793 \times 10^{-4} + 6.7461 \times 10^{-3} c$ $-5.2245 \times 10^{-3} c^2 + 1.3605 \times 10^{-3} c^3$ $-1.1724 \times 10^{-4} c^4$
Potencial a circuito abierto ánodo y cátodo (V) [ $x = \frac{C_s^i}{C_T}$ ]	
u <sub>o</sub> <sup>a</sup>	$-0.16 + 1.32 \exp(-3x) + 10 \exp(-2000x)$
u <sub>o</sub> <sup>c</sup>	$4.19829 + 0.0565661 \tanh(-14.5546x + 8.60942)$ $-\frac{0.0275479}{(0.998432-x)^{0.492465-1.90111}}$ $-0.157123 \exp(-0.04738x^8)$ $+0.810239 \exp(-40 * (x - 0.133875))$

Tabla 3.5: Parámetros calculados usados en la simulación

### 3.9. Discretización por el Método de Líneas

Existen diferentes enfoques para resolver un sistema de ecuaciones parciales acopladas. Probablemente los más conocidos son: Diferencias Finitas, Elemento Finito y Volumen Finito. La idea fundamental detrás de estos métodos consiste en substituir las derivadas por aproximaciones algebraicas, de tal forma que la resolución del problema se reduce a la solución de ecuaciones algebraicas. Por otra parte, la idea fundamental del método de líneas (Schuesser, 1991) no está muy alejada de las anteriores; el método de líneas también se basa en aproximaciones algebraicas para las derivadas de las variables espaciales, pero conserva las derivadas de primer orden respecto al tiempo. De esta forma una ecuación diferencial parcial se puede transformar en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias en la cual las variables resultan ser puntos discretizados del dominio de interés. Incluso las ecuaciones que carecen de la derivada respecto al tiempo se pueden resolver al encontrar el estado estable de dichas ecuaciones modelándolas como dinámicas. El hecho de contar en la actualidad con software robusto (DASSL, Matlab, etc.) para

la solución de sistemas de ecuaciones diferenciales y algebraicas diferenciales, hace del método de líneas un método relativamente fácil en comparación a los otros mencionados y confiable.

La aproximación de las derivadas en términos algebraicos se da mediante el uso de series de Taylor. La discretización más pequeña aceptable sería una de tres puntos, en donde los extremos están reservados para las condiciones frontera y el central sería el único calculado. La aproximación algebraica a la derivada respecto a  $x$  del ejemplo propuesto sería:

$$\frac{d\bar{u}}{dx} = \frac{1}{2\Delta x} \begin{bmatrix} -3 & 4 & -1 \\ -1 & 0 & 1 \\ 1 & -4 & 3 \end{bmatrix} \bar{u} + O(\Delta x^2) \quad (3.18)$$

En donde el vector  $\bar{u}$  corresponde a la variable dependiente. La matriz que aparece en esta expresión es conocida como matriz de diferenciación o estencil computacional. El tamaño del vector  $\bar{u}$  determina el número de filas que tendrá este estencil, las filas superior e inferior se conservan, mientras que las  $m - 2$  filas centrales son iguales a la central de la matriz de diferenciación. el último término de la ecuación 3.18 hace referencia al orden de magnitud del error esperado para este método.

Las aproximaciones se emplean en forma de subrutinas. Por ejemplo la aproximación de segundo orden para derivadas de primer orden es conocida como *dss002* y requiere de al menos tres puntos discretizados. Las subrutinas empleadas para este modelo son la *dss010* y *dss044* para derivadas de primer y segundo orden respectivamente; estas subrutinas requieren de al menos 11 puntos discretizados.

Como ejemplo se puede analizar la discretización de las ecuaciones de difusión de iones de litio en los materiales activos de los electrodos.

La ecuación gobernante con sus condiciones frontera es:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \begin{cases} 3 \frac{D_s}{R_s^2} \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} & \text{si } r = 0 \\ \frac{D_s}{R_s^2} \left[ \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right] & \text{si } r > 0 \end{cases} \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=R_s} = -\frac{j_{Li}}{D_s} \quad (3.20)$$

El resolovedor sólo acepta un vector columna, por lo tanto las variables de cálculo se separan dentro de la función definida por el usuario. Para el caso de la difusión en los electrodos porosos, se tiene una ecuación en pseudo-2-dimensiones. Esto es, la concentración de iones de litio en el electrodo es una función de  $x$  y  $r$ . Previo al cálculo que se presentara a continuación, se llevo a cabo un agrupamiento de variables, mediante el cual se crearon dos matrices de  $np_a \times np_p$  y  $np_c \times np_p$ , una para cada electrodo, donde  $np_a$  y  $np_c$  son el número de puntos discretizados en cada electrodo y  $np_p$  es el número de puntos discretizados en las partículas esféricas.

En el caso presentado a continuación, el número de puntos discretizados es 11 para todas las regiones. También se puede observar que las condiciones frontera tienen el signo invertido, esto se debe a que la discretización también se invirtió a modo de presentar los valores de la superficie de la partícula en la primera columna en vez de la última.

```

:
for j = 1:11
% Discretización de la primera derivada
    csax = dss010(rpa,0,11,cs1(j,:));
    cscx = dss010(rpc,0,11,cs3(j,:));
% Condiciones frontera
    csax(1) = jn_a(j)/Ds_a;
    cscx(1) = jn_c(j)/Ds_c;
    csax(11) = 0;
    cscx(11) = 0;
% Discretización de la segunda derivada
    csaxx = dss044(0,rpa,11,cs1(j,:),csax,2,2);
    cscxx = dss044(0,rpc,11,cs3(j,:),cscx,2,2);
% Puntos de inserción en el vector columna
    lb = 11*(j-1)+1;
    ub = 11*j-1;
% Cálculo del dominio de r
    prpa= linspace(rpa,0,11);
    prpc= linspace(rpc,0,11);
% Difusión de Li en el ánodo
    f2(lb:ub) = cs1t(j,1:10) - (Ds_a*((csaxx(1:10) ...
        +2./(prpa(1:10)).*csax(1:10))));
    f2(11*j) = cs1t(j,11) - (Ds_a*(3*csaxx(11)));
% Difusión de Li en el cátodo
    f3(lb:ub) = cs3t(j,1:10) - (Ds_c*((cscxx(1:10) ...
        +2./(prpc(1:10)).*cscx(1:10))));
    f3(11*j) = cs3t(j,11) - (Ds_c*(3*cscxx(11)));
end
:

```

Tabla 3.6: Función *batt()* (fragmento)

### 3.10. Programación

Existen rutinas en diferentes lenguajes de programación que sirven para resolver los sistemas de EDA. Probablemente la más reconocida es DASSL para Fortran. En Matlab existe una rutina similar llamada *ode15i*, esta fue usada

en la solución del modelo de la batería de ion litio.

### 3.10.1. ode15i: Resolvedor de EDO en Matlab®

El resolvedor ode15i pertenece a la familia de resolvedores ode y posee todas sus funciones, el sufijo **i** se refiere al ecuaciones completamente implícitas.

La sintaxis de solución es la siguiente:

```
[T,Y] = ode15i(odefun,tspan,y0,yp0,options)
```

donde:

odefun	manejador de función que evalúa el lado izquierdo de las ecuaciones diferenciales en la forma $f(t, y, y') = 0$ .
tspan	vector que especifica el intervalo de integración $[t_0, t_f]$ .
y0, yp0	vectores de condiciones iniciales de $y$ y $y'$ respectivamente.
options	argumentos opcionales de integración.
T	vector columna de los puntos del tiempo.
Y	arreglo de solución. Cada renglón corresponde al tiempo del mismo renglón del vector T.

### 3.10.2. Inicialización consistente

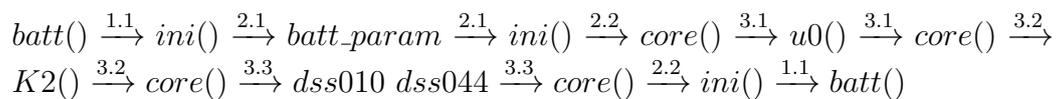
Los programas como DASSL requieren que los vectores de condiciones iniciales sean consistentes, es decir que se cumpla la condición  $f(t_0, y_0, y'_0) = 0$ . Para la función ode15i, Matlab busca un los vector consistentes en caso de que no se le suministre, sin embargo no siempre los consigue, es por esto que se requiere proveer los vectores iniciales consistentes.

En la solución del modelo de la batería, las variables  $j_{Li}$ ,  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son altamente interdependientes. Por esta razón, la inicialización se centra en éstas. Un esquema de inicialización consistente considera la solución de las ecuaciones algebraicas para el tiempo cero, dejando las variables de concentración con

los valores iniciales propuestos por el usuario. Una vez obtenida la solución de las ecuaciones algebraicas, se crea el vector  $y_0$  que contenga tanto estas, como las condiciones iniciales de concentración. El vector  $y'_0$  es un vector de ceros del mismo tamaño que  $y_0$ . Ambos vectores se alimentan al resolvidor ode15i.

### 3.10.3. Esquema de solución

El problema de resolver el modelo propuesto para las baterías de ion-litio, no es de ninguna forma sencillo. La estrategia de solución involucra el uso de subrutinas en forma de funciones en Matlab. Esto ayuda a aligerar la carga de datos almacenados que son de por si extensos (La matriz solución  $Y$  tiene un tamaño de  $m \times 354$ , donde  $m$  depende del tiempo, siendo en ningún caso menor a 100). En la figura 3.2 se muestran las relaciones complejas de las funciones que forman parte del programa `batt()`, que es a su vez una función con la cual debe interactuar el usuario. Las flechas bidireccionales indican que a la función se le suministran datos y regresa resultados. La numeración sobre las líneas indica el orden en el cual las funciones son ejecutadas, por ejemplo la inicialización consistente es la primer función llamada por el programa `batt()` (se indica con la línea 1.1). El recorrido que sigue el programa `batt()` para completar la inicialización consistente se muestra en el siguiente esquema:



Después de este recorrido, el programa `batt()` continua en la dirección de la línea marcada como 1.2.

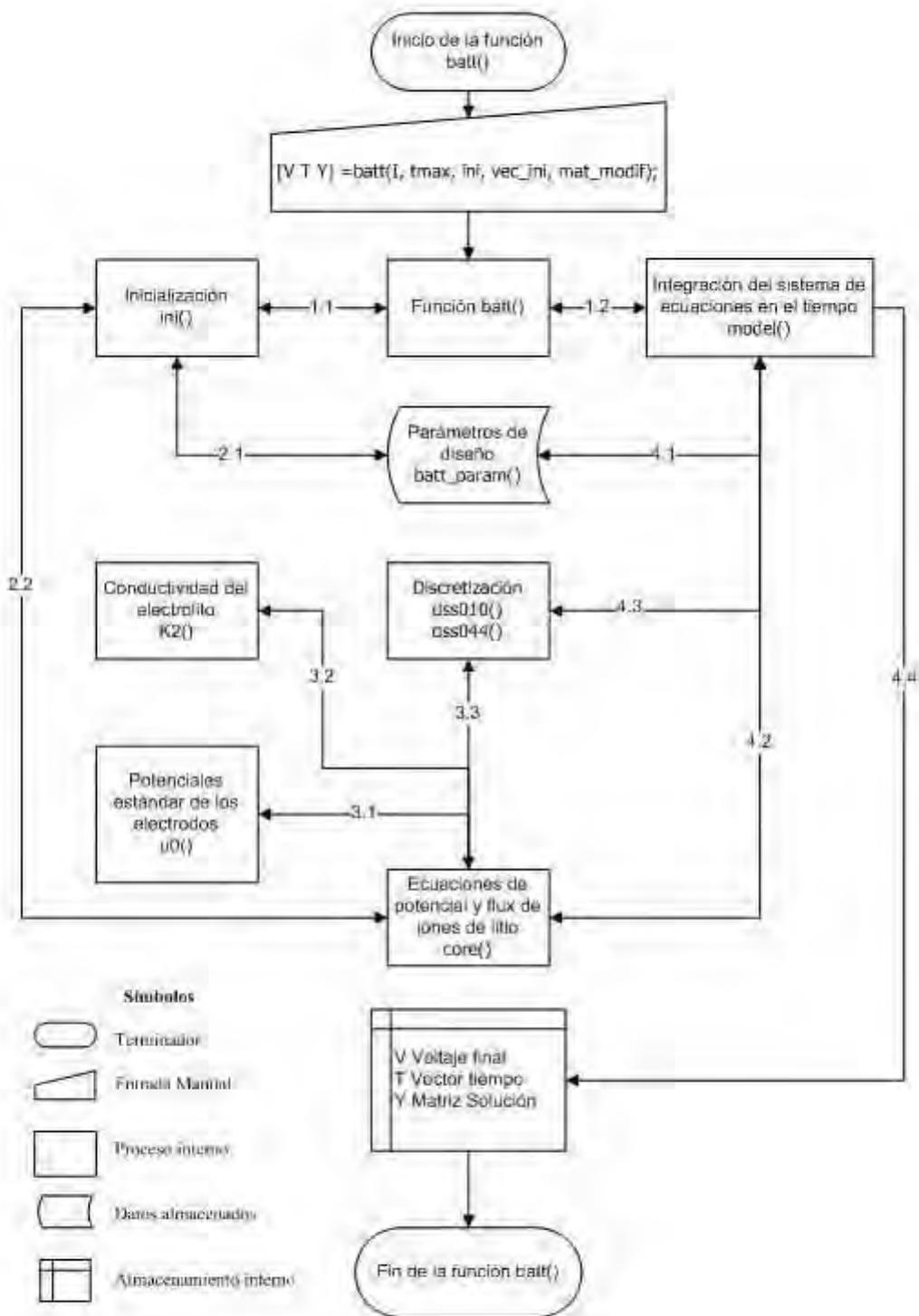


Figura 3.2: Diagrama de flujo del programa batt

En la tabla x se describen las funciones utilizadas en la simulación.

Función	Descripción
batt()	Función maestra, acepta datos de operación del usuario, y los modificadores opcionales para la descarga a distintos regímenes y la modificación de parámetros de diseño.
ini()	Provee los valores para la inicialización consistente de las variables $\phi_1, \phi_2$ y $j_{Li}$ a partir de las concentraciones iniciales $c_0^{a,c}, c_{s0}^{a,c}$
batt_param()	Almacena los datos de los parámetros utilizados en la simulación. Acepta modificaciones de los parámetros de diseño.
core()	Su nombre significa “núcleo”, esto se debe a que contiene la discretización de las ecuaciones de las variables más interdependientes e importantes del sistema ( $\phi_1, \phi_2, j_{Li}$ ).
u0()	Calcula los potenciales a circuito abierto de los electrodos ( $u^o$ ) a partir de las concentraciones de iones de litio en los mismos ( $c_s^{a,c}$ ).
K2()	Calcula la conductividad eléctrica del electrolito ( $\kappa$ ) a partir de la concentración de iones de litio en el electrolito ( $c^{a,c}$ ).
model()	Proporciona todas las ecuaciones del modelo, incluyendo las condiciones frontera, en forma de residuales para la integración mediante la función ode15i de Matlab.
dss010	Discretización de la 1ª derivada mediante el método de líneas (Schiesser, 1991).
dss044	Discretización de la 2ª derivada mediante el método de líneas (Schiesser, 1991).

Tabla 3.7: Funciones utilizadas en la simulación

### 3.10.4. Programa *batt.m*

El modelo de la batería de ion-litio se programó en Matlab haciendo uso del resolvidor ode15i y el esquema de solución presentado previamente. El programa batt.m es una función que ejecuta el simulador con opciones dadas por el usuario. La función batt() tiene las siguiente sintaxis:

$[V, T, Y] = \text{batt}(I, t_{\text{max}}, \text{init}, \text{prevdata}, \text{modif})$

donde:

V	Voltaje final (V)
T	Vector de resultados de la variable tiempo (s)
Y	Matriz de resultados de las variables calculadas
I	Corriente de descarga (A/m <sup>2</sup> )
tmax	Tiempo de descarga (s)
init	Nueva simulación [sí(1)/no(0)]
prevdata	Vector de solución anterior ([ ] cuando init = 1)
modif	Vector de modificación a las variables de diseño ([var Δ(%)])

La matriz Y tiene m renglones y 354 columnas. El número de renglones lo determina el tiempo de descarga; las columnas corresponden a los puntos discretizados de cada variable. En la tabla 3.8 se muestra la correspondencia entre las columnas de la matriz Y y las variables del modelo.

Variable	Descripción	Columnas
$\phi_{1,0}^a$	Potencial inicial del ánodo	1
$\phi_{2,0}$	Potencial inicial del ánodo	2
$\phi_1^a$	Potencial del ánodo	3:13
$\phi_1^c$	Potencial del cátodo	14:24
$\phi_2$	Potencial del electrolito	25:57
$j_{Li}^a$	Flux de iones Li en el ánodo	58:68
$j_{Li}^c$	Flux de iones Li en el cátodo	69:79
$C_e^a$	Conc. de iones Li en el electrolito (región anódica)	80:90
$C_e^s$	Conc. de iones Li en el electrolito (región del separador)	91:101
$C_e^c$	Conc. de iones Li en el electrolito (región catódica)	102:112
$C_s^a$	Conc. de iones Li (insertados) en el ánodo	113:233
$C_s^c$	Conc. de iones Li (insertados) en el cátodo	234:354

Tabla 3.8: Partición de variables de la función *batt()*

# Capítulo 4

## Simulación, Resultados y Discusión

### 4.1. Validación

Los datos obtenidos de la simulación del modelo de la batería de ion litio fueron validados mediante la comparación con datos experimentales de bibliografía (?)<sup>\*new02</sup>.

La concordancia entre los datos simulados y experimentales se muestra en la figura 4.1. Para mejorar la concordancia, se ha propuesto un parámetro denominado Resistencia de película (Doyle & Newman, 1996), que está asociado a la formación de especies indeseables en los electrodos.

Para este trabajo, se utiliza un coeficiente de resistencia de película ( $R_f$ ) de  $900 \Omega/cm^2$  en el ánodo. Este coeficiente se considera en la ecuación de sobrepotencial de la siguiente forma:

$$\eta_a = \phi_1 - \phi_2 - u^o - Fj_{Li}R_f$$

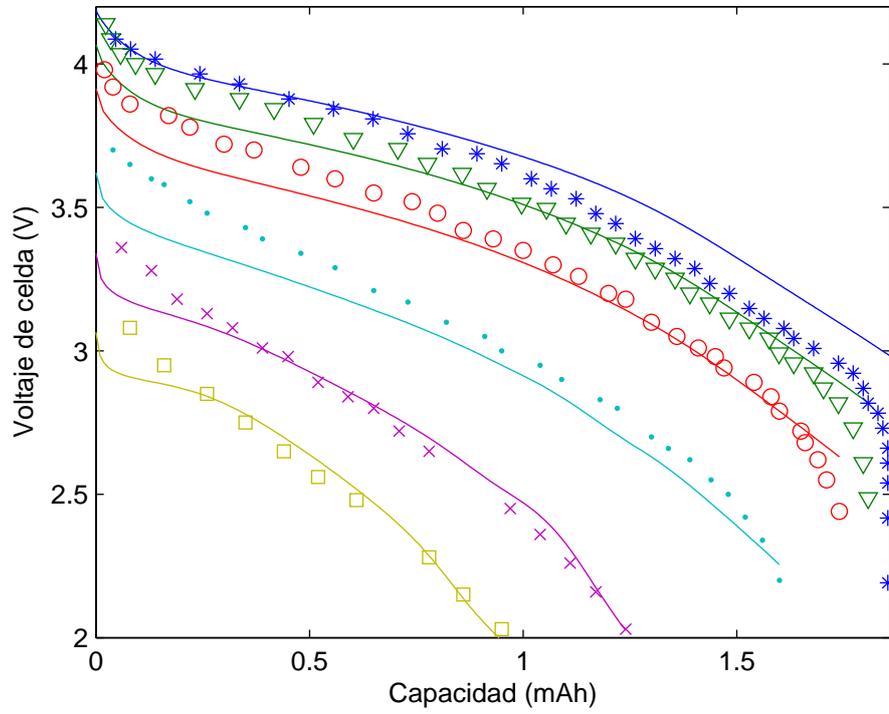


Figura 4.1: Comparación de los datos simulados y experimentales

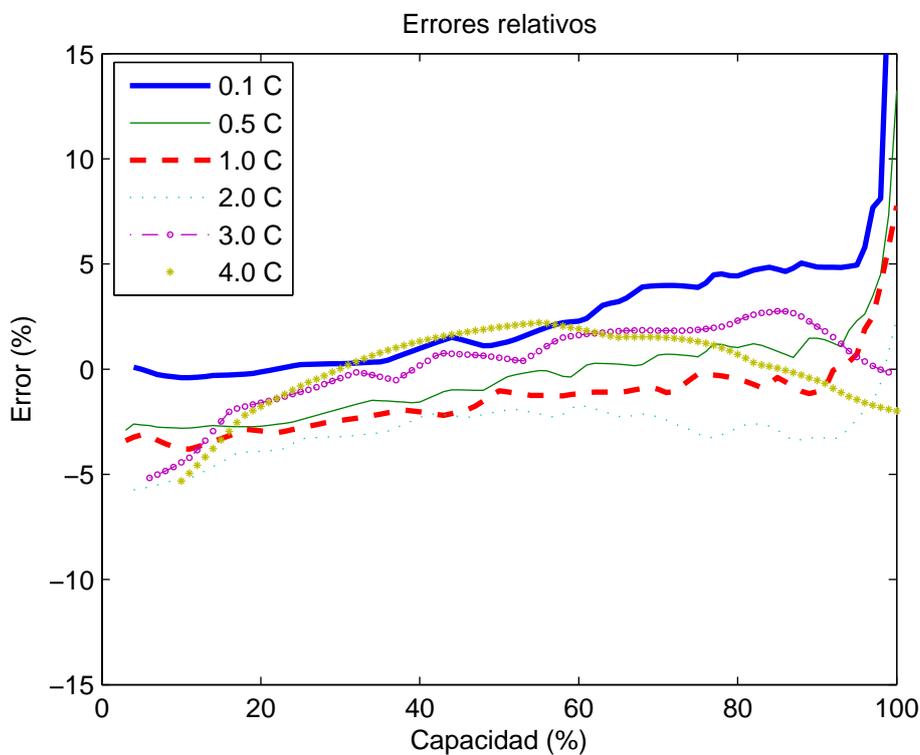


Figura 4.2: Errores porcentuales de la simulación

Los errores porcentuales, calculados como el cociente del error absoluto (diferencia entre el valor simulado y el real) y el valor experimental, se presentan en la figura 4.2. Se puede notar que el grueso de los datos está dentro del  $\pm 5\%$  del valor real, lo cual indica que si bien el programa no predice datos exactos, sí describe razonablemente bien el comportamiento de la batería de ion litio.

## 4.2. Simulación base

La primera simulación realizada, o simulación base, corresponde a la batería simulada por Doyle et. al. Los parámetros termodinámicos, cinéticos y de transporte, así como las variables de diseño fueron extraídos de dicha fuente (Doyle

& Newman, 1996) y se presentan en las tablas 4.1.

Parámetro	Descripción	Valor
Variables de operación		
I	Corriente de descarga (1.0 C)	17.5 A/m <sup>2</sup>
T	Temperatura	298 K
Variables de diseño		
$C_{e,0}$	Conc. inicial de LiPF <sub>6</sub> en el electrolito	2,000 mol/m <sup>3</sup>
$C_{s,a,0}$	Conc. inicial de iones Li en el ánodo	14,870 mol/m <sup>3</sup>
$C_{s,c,0}$	Conc. inicial de iones Li en el cátodo	3,900 mol/m <sup>3</sup>
$\delta_a$	Espesor del ánodo	100 $\mu$ m
$\delta_c$	Espesor del cátodo	174 $\mu$ m
$\delta_s$	Espesor del separador	52 $\mu$ m
$\varepsilon_a$	Porosidad del ánodo	0.357
$\varepsilon_c$	Porosidad del ánodo	0.444
Parámetros cinéticos, termodinámicos y de transporte		
$C_T^a$	Concentración máxima de iones Li en el ánodo	26,390 mol/m <sup>3</sup>
$C_T^c$	Concentración máxima de iones Li en el cátodo	22,860 mol/m <sup>3</sup>
$D_s^a$	Coef. de difusividad en las partículas del ánodo	$3.9 \times 10^{-14}$ m <sup>2</sup> /s
$D_s^c$	Coef. de difusividad en las partículas del cátodo	$1.0 \times 10^{-13}$ m <sup>2</sup> /s
D	Coef. de difusividad en el electrolito	$7.5 \times 10^{-11}$ m <sup>2</sup> /s
$k_r^a$	Constante de reacción en el ánodo	$2 \times 10^{-11}$ unidades
$k_r^c$	Constante de reacción en el cátodo	$2 \times 10^{-11}$ unidades
$R_p^a$	Radio de partículas de material activo en el ánodo	12.5 $\mu$ m
$R_p^c$	Radio de partículas de material activo en el cátodo	8.5 $\mu$ m
$t_+^o$	Número de transporte	0.363
$\sigma^a$	Conductividad del ánodo	100 S/m <sup>2</sup>
$\sigma^c$	Conductividad del cátodo	3.8 S/m <sup>2</sup>
Parámetros calculados		Fórmula
$a^{a,c}$	Área específica de los electrodos (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	$3 \frac{\varepsilon_s}{R_p}$
$\varepsilon_s^a$	Frac. de volumen de la fase sólida del ánodo	$1 - \varepsilon^a - 0.172$
$\varepsilon_s^c$	Frac. de volumen de la fase sólida del cátodo	$1 - \varepsilon^c - 0.259$

Tabla 4.1: Parámetros utilizados en la simulación base

Las variables que resuelve el simulador son:

- Potenciales de electrodo anódico y catódico ( $\phi_1^{a,c}$ )

- Potencial del electrolito en las tres regiones ( $\phi_2^{a,s,c}$ )
- Flux de iones de litio en los electrodos ( $j_{Li}^{a,c}$ )
- Concentración de iones de litio en el electrolito ( $C_e^{a,s,c}$ )
- Concentración de iones de litio en los electrodos ( $C_s^{a,c}$ )

Los potenciales de electrodo se presentan en la figura 4.3. Se puede notar los electrodos son prácticamente equipotenciales para un tiempo dado; esto resulta interesante debido a que el comportamiento equipotencial se observa en electrodos metálicos de tamaño moderado y en el caso de la batería presentada, los electrodos son materiales porosos no metálicos. Además, los potenciales anódicos no varían considerablemente con el paso del tiempo; de esta forma, el potencial de celda es igual al potencial del cátodo en todo momento, entonces la gráfica presentada muestra también la caída de potencial de celda en el transcurso de la descarga.

El voltaje de celda no se calcula como una variable del programa, sin embargo se puede calcular externamente como la diferencia entre los potenciales de los electrodos en su interfase con los colectores de corriente. Debido a que el potencial anódico en la interfase del colector fue fijado a cero, el potencial de celda resulta ser igual al potencial del cátodo en la interfase con el colector.

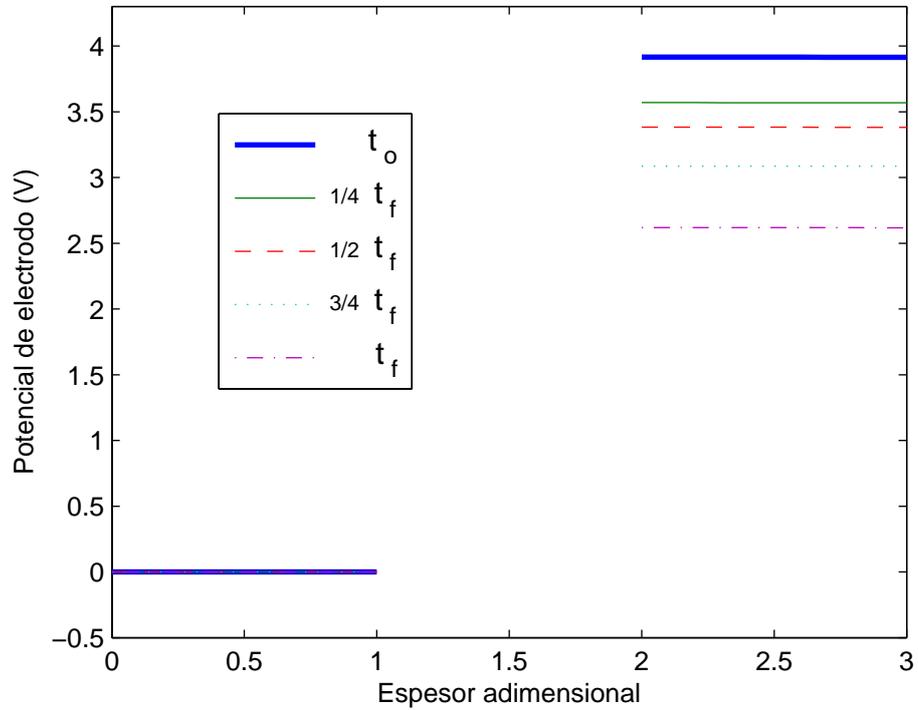


Figura 4.3: Potenciales de electrodo ( $\phi_1$ ), anódico (izquierda) y catódico (derecha)

La evolución del potencial del electrolito en el tiempo, se presenta en la figura 4.4. Se puede observar que este potencial se vuelve más negativo conforme transcurre la descarga. Esto se puede atribuir principalmente al cambio de concentración en la solución. Si se hubiera usado la teoría de solución diluida, en vez de la teoría de solución concentrada, no se observaría correctamente este fenómeno.

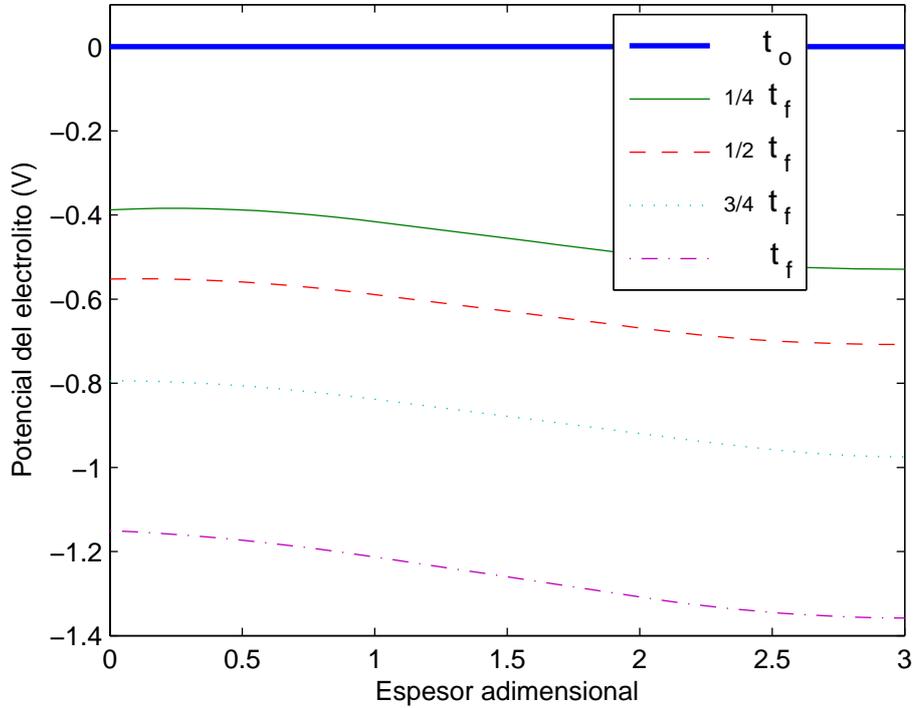


Figura 4.4: Potencial del electrolito ( $\phi_2$ )

El flux de iones de litio en los electrodos se muestra en la figura 4.5. Se puede observar que para el lado del ánodo esta variable no varía considerablemente, mientras que para el cátodo se presentan una quasi-estabilidad, seguida de periodos de transición y de regreso a la quasi-estabilidad. Ésta variable es considerada la más importante del modelo (Boovaragavan & Subramanian, 2007), debido al nivel de interdependencia que posee con las demás variables, ya que depende explícita e implícitamente de todas las demás variables ( $j_{Li} = j_{Li}(c, c_s, \eta)$ ) y a su vez está presente en prácticamente todas las ecuaciones gobernantes (9 de 10 ecuaciones).

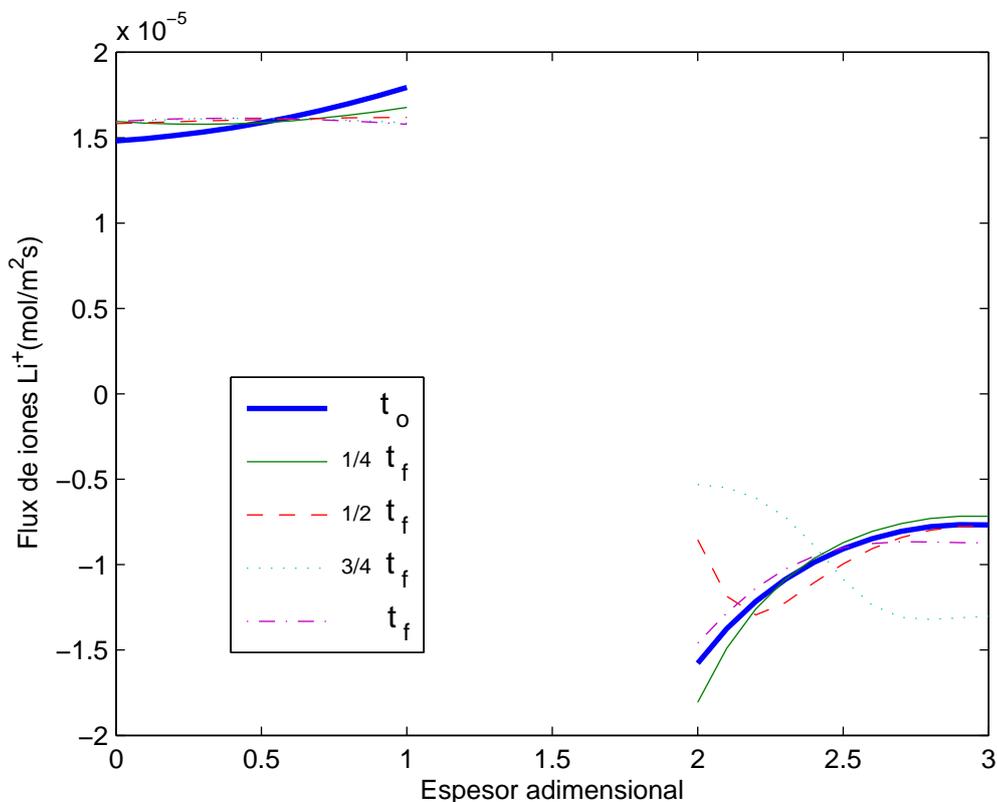


Figura 4.5: Flux de iones Li en los electrodos ( $j_{Li}$ )

La concentración de iones de litio en el electrolito se presenta en la figura 4.6. Es interesante notar que los resultados de esta variable difieren considerablemente de los presentados por Doyle et. al. (Doyle & Newman, 1996). Sin embargo, de alguna forma los resultados presentados en este trabajo parecen más realistas que los de Doyle, debido a que aquellos muestran puntos para de concentración constante a través del tiempo, mientras que los resultados de este trabajo indican una evolución continua de la concentración a través del tiempo, sin la aparición de puntos de concentración constante. Esto se puede deber al enfoque plantado en este trabajo, en específico al tratamiento de la variable de concentración de iones de litio en el electrolito como un continuo en toda la batería, con la modificación de los parámetros específicos de región. Para tal efecto se crearon vectores de los parámetros específicos

( $a$ ,  $D^{eff}$ ,  $\varepsilon$  y  $\delta_i$ ) para representar las diferencias entre regiones. Mientras que la discretización de la variable fue única para toda la batería. En la tabla 4.2 se presenta un fragmento del código del programa `batt.m` que demuestra la forma en que se crean los vectores de propiedades específicas por región y como se discretiza y calcula la variable  $c_e$ .

```

:
% vector de áreas específicas por region
a = [aa*ones(1,11) zeros(1,11) ac*ones(1,11)];

% vector de porosidades por región (la porosidad en el separador es 1)
ep = [epa*ones(1,11) ones(1,11) epc*ones(1,11)];

% vector de difusividades efectivas (dependientes de la porosidad)
Deff = D*[epa^1.5*ones(1,11) ones(1,11) epc^1.5*ones(1,11)];

% vector de espesores de region
li = [la*ones(1,11) ls*ones(1,11) lc*ones(1,11)];
:
% establecimiento de la condiciones frontera de flux de iones nulo
cex = zeros(1,33);

% discretización de la segunda derivada del c_e respecto a x
% usando la subrutina dss044
% nótese que el intervalo de discretización va de 0 a 3, esto
% significa que se toman las tres regiones (a,s,c) adimensionalizadas
% y ce(a,s,c) como una sola variable debido a la continuidad
% que se presenta entre las interfases internas.
cexx = dss044(0,3,33,ce,cex,2,2);

\% vector de fluxes de iones de litio en las tres regiones
jn = [jn a' zeros(1,11) jn c'];

% f1 corresponde a la ecuación de concentración de iones de litio
% en el electrolito en forma de residual.
% en esta ecuación se calculan las tres regiones al mismo tiempo
f1 = cet - (Deff./(li.^2.*ep).*cexx + a./ep.*(1-t0).*jn);
:

```

Tabla 4.2: Fragmento de código: Tratamiento de la variable  $c_e$

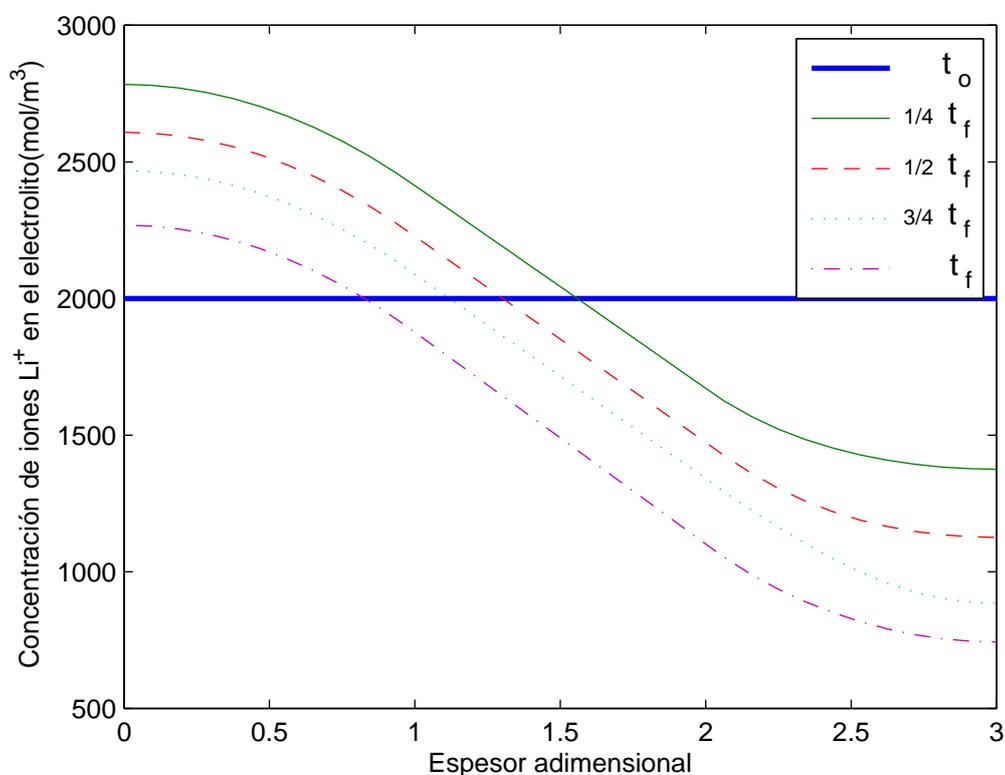


Figura 4.6: Concentración de iones de litio en el electrolito ( $C_e$ )

La figura 4.7 muestra la simulación de la concentración de iones de litio en los electrodos. La forma de zig-zag o discontinuidades que se presentan en la gráfica se deben a que se están mostrando 2 pseudo-dimensiones, es decir la dimensión  $r$  de las partículas esféricas y la dimensión  $x$  a lo ancho de la batería. Entonces, cada sección o pico de la curva representa el comportamiento hacia el interior de la partícula esférica, de un punto sobre el eje  $x$ . De esta forma, se muestran 121 puntos discretizados (11 puntos en  $x \times 11$  puntos en  $r$ ), por cada electrodo. Dentro del programa, se dedica mucho del esfuerzo a la solución del comportamiento de los electrodos (242 variables de las 354 que se calculan), esto no es de ninguna forma arbitrario. La información que se obtiene del fenómeno de inserción y desprendimiento de iones de litio en los electrodos es muy importante para el análisis del de-

sempañeo de la batería y nos provee de datos como el grado de carga (DOC Degree Of Charge), que nos indica la cantidad de energía disponible de la batería, que es difícil de estimar de otra forma. Existen aproximaciones algebraicas y diferenciales a la ecuación de difusión en 2 dimensiones (Zhang & White, 2007), de tal forma que se calculen como un sólo punto en lugar de una sub-área, sin embargo estas aproximaciones introducen un error considerable, tomando en cuenta que este error se amplifica en el contexto de todo el modelo.

El hecho de aplicar las ecuaciones exactas, en lugar de aproximaciones, requiere de un balance entre el número de puntos en la sub-dimensión  $r$ , y la dimensión  $x$ ; durante la fase de prueba del programa, se intentó aumentar el número de puntos en la sub-dimensión  $r$ , esto resultó la incapacidad del programa para converger. Por otra parte, en intentos simplificados, se encontró que aumentar el número de puntos discretizados de 11 a 20, no alteraba sensiblemente la solución. Esto demuestra que la eficacia del método de líneas se logra, aun con pocos puntos.

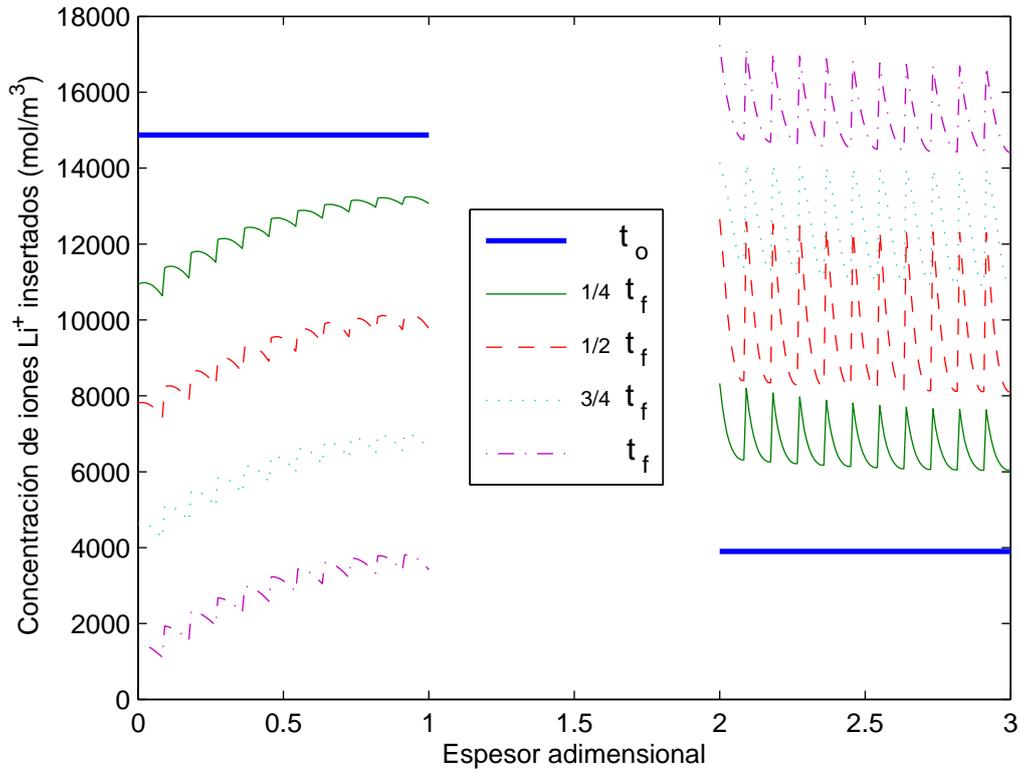


Figura 4.7: Concentración de iones de litio en los electrodos ( $C_s$ )

Para finalizar esta sección, se presenta el sobrepotencial de los electrodos ( $\eta^{a,c}$ ). Esta variable no se calcula explícitamente en el programa, debido a que no es estrictamente indispensable para el cálculo de las otras variables (en las ecuaciones donde se utiliza el sobrepotencial dentro del programa, se desarrolla a partir de las variables que si se calculan). Sin embargo la información que nos proporciona es valiosa, en términos del estrés al que están sometidos los electrodos. Dicho de otra forma, el sobrepotencial nos da una idea de que tanto se está “abusando” de la batería, bajo el criterio de que un sobrepotencial bajo indica una descarga de baja demanda mientras que uno alto significa un régimen de descarga severo, como podría ser el caso de la aceleración inicial en un vehículo eléctrico. El sobrepotencial de los electrodos, calculado posterior a la simulación, se muestra en la figura 4.8.

Se puede notar que durante todo el tiempo de simulación, el sobrepotencial del ánodo (izquierda) presenta cambios más notables que el del cátodo. Esto se debe a que en esta simulación sólo se analiza la descarga de la batería y el desprendimiento de litio genera un mayor sobrepotencial que su inserción. También se debe notar que los sobrepotenciales de los electrodos tienen signo contrario, esto obedece a que el fenómeno que sufre un electrodo (inserción o desprendimiento) es opuesto al del otro.

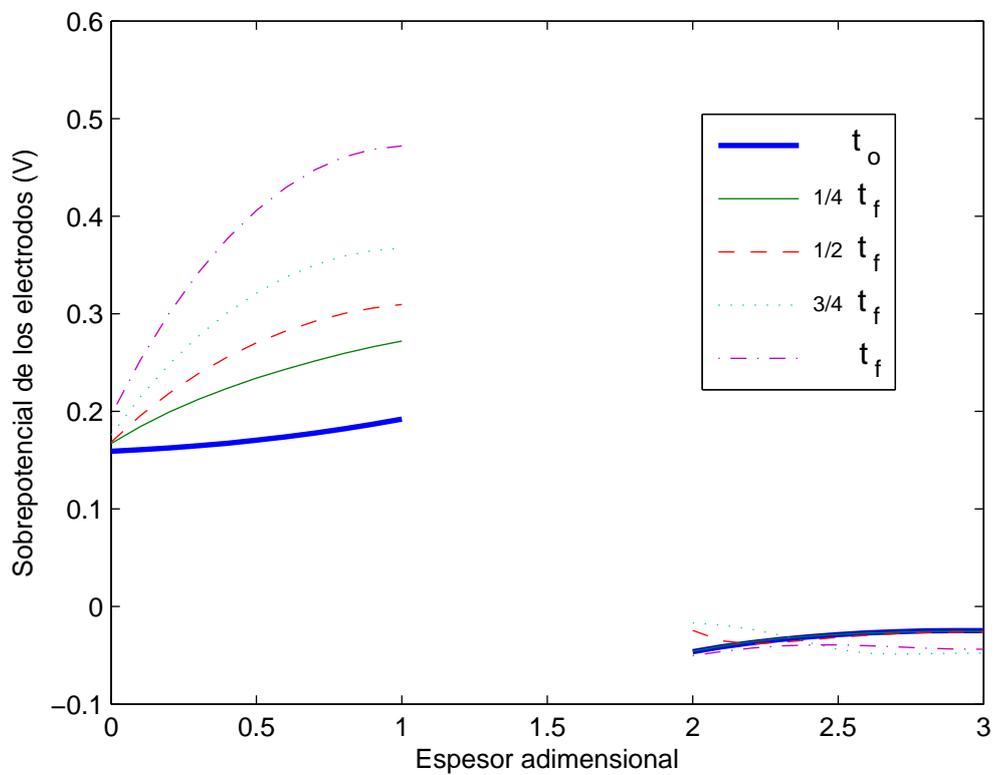


Figura 4.8: Sobrepotencial en los electrodos ( $\eta$ )

## 4.3. Ejemplos de aplicación

### 4.3.1. Simulación de la variación de parámetros de diseño

En esta sección se muestran algunos ejemplos de como se puede aplicar el programa batt para optimizar el desempeño de la batería de ion litio, variando sus parámetros de diseño. Este tipo de aplicaciones puede consultarse en la ref. (Fuller *et al.*, 1994). Los parámetros que se escogieron para demostrar esta aplicación son:

- $C_{e,0}$ : Concentración inicial de de la sal en el electrolito
- $\delta^{a,c}$ : Espesores de electrodos
- $\varepsilon^{a,c}$ : Porosidades de los electrodos

Para las simulaciones se consideró lo siguiente: La capacidad nominal de la batería fue calculada Cada batería fue descargada a un régimen de 1.0 C hasta un voltaje terminal de 2.6 V. Como medida del desempeño de cada batería, se utiliza el sobrepotencial anódico máximo adimensionalizado, calculado de la siguiente forma:

$$\eta_a^* = \frac{\eta_a}{V}$$

El programa batt(), acepta un vector para la modificación de las variables de diseño, sin necesidad de modificar el código. Ver sección “Programa batt.m”.

#### Concentración inicial del electrolito

La concentración inicial de la sal en el electrolito afecta la su conductividad ( $\kappa$ ) de una forma no lineal. El parámetro  $C_{e,0}$  fue variado en un rango de

25 % a 150 % del valor base. En la figura 4.9, se muestran el sobrepotencial y la capacidad de las baterías con diferente concentración inicial de la sal.

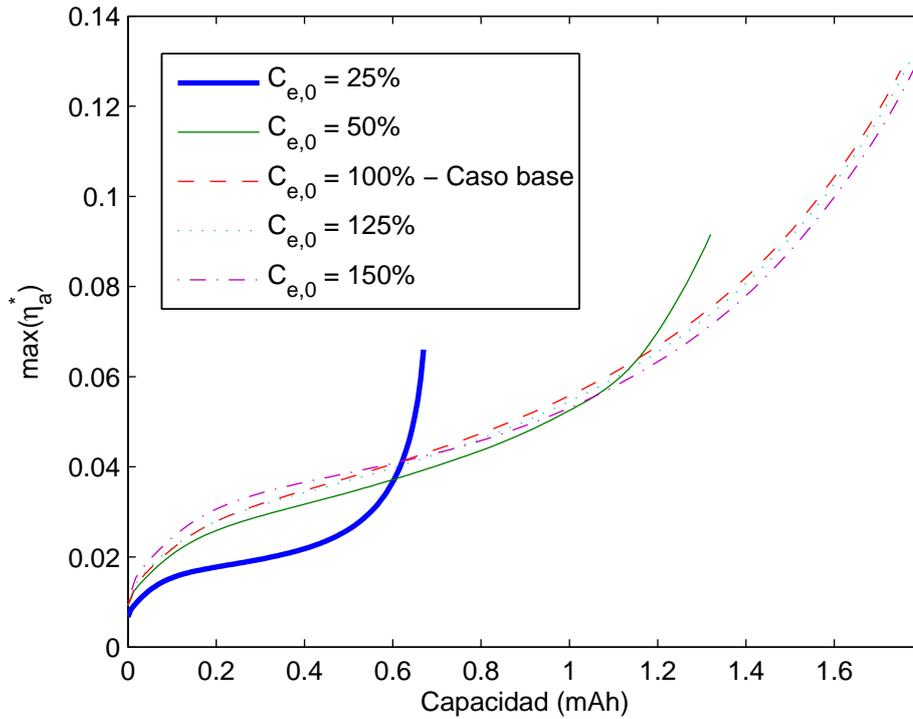


Figura 4.9: Variación del parámetro  $C_{e,0}$

Se observa que una concentración inicial por debajo de los  $2,000 \text{ mol/m}^3$  da lugar a una batería de baja capacidad ( $\sim 0.6 \text{ mAh/m}^2$ ), mientras que por encima de esta concentración, el aumento en la capacidad de la batería es muy bajo ( $1.65 - 1.8 \text{ mAh/m}^2$ ).

Se debe notar que el punto final de cada curva corresponde a la capacidad nominal dicha batería en  $\text{mAh/m}^2$ .

Esta variable es susceptible de optimización, en especial porque la sal del electrolito es uno de los componentes que más influye en el costo de manufactura de la batería.

## Espesor de electrodo

El espesor de electrodo determina dos factores importantes en la operación de la batería: la cantidad de material activo disponible y la resistencia al transporte de masa. Los espesores de electrodo fueron variados uniformemente en un rango de 80 % a 120 % de su valor base. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.10.

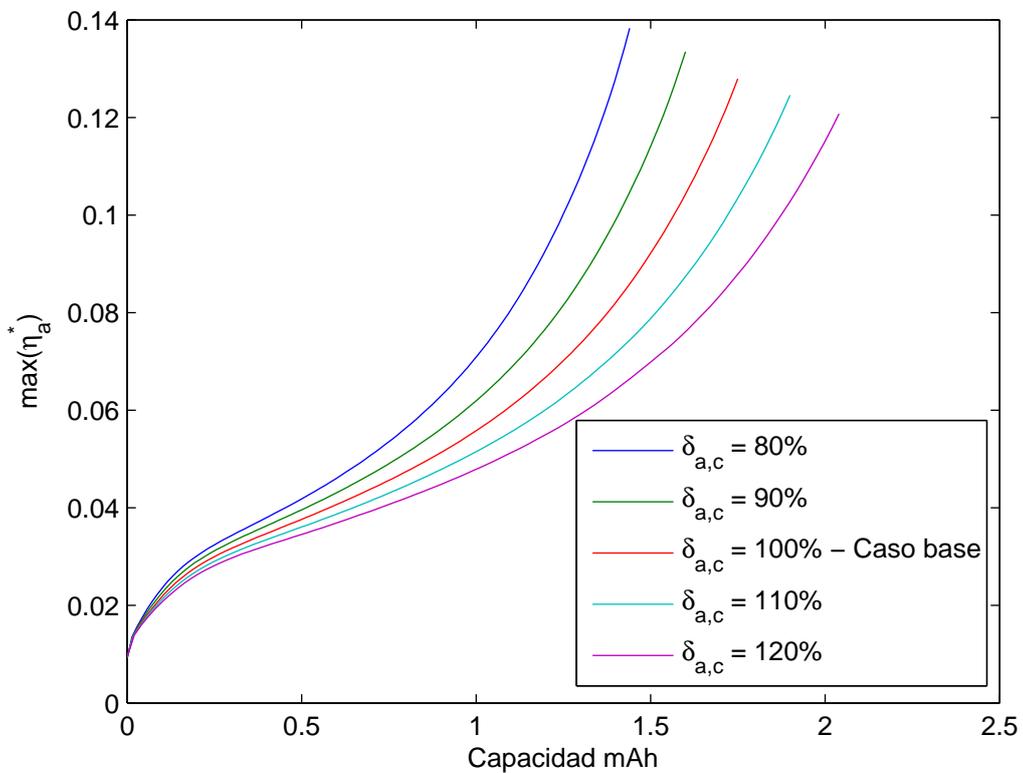


Figura 4.10: Variación del parámetro  $\delta^{a,c}$

En este caso, para el rango de estudio, el aumento en el espesor del electrodo genera un aumento en la capacidad de la batería de forma lineal. La optimización de este parámetro tendría que ser considerada desde el punto de vista económico.

## Porosidad de electrodo

La porosidad del electrodo es una resistencia al proceso de transferencia de masa y afecta también la conductividad efectiva del electrolito. Las porosidades de los electrodos también se variaron uniformemente en un rango de 80 % a 120 % de su valor base. Los resultados se presentan en la figura 4.11.

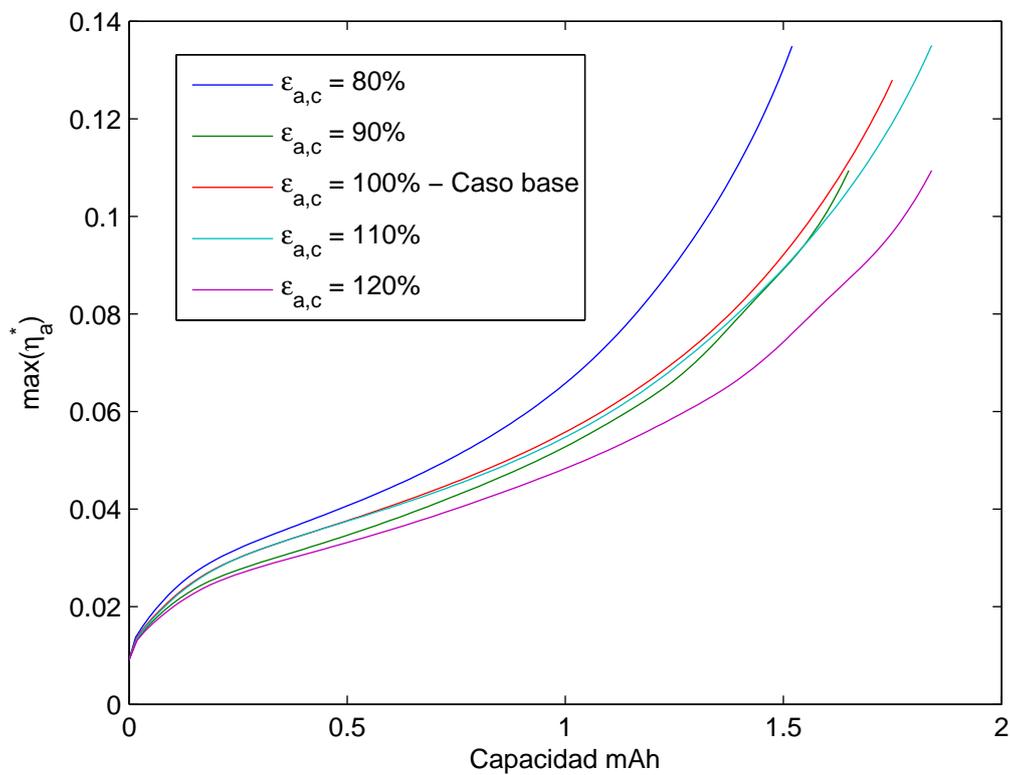


Figura 4.11: Variación del parámetro  $\varepsilon_{a,c}$

En este caso se observa una relación no lineal, lo cual sugiere una oportunidad de optimización para este parámetro.

### 4.3.2. Simulación de la operación dinámica

La operación dinámica de la batería se refiere principalmente a los cambios en las condiciones de operación, siendo estas: la corriente de descarga y la temperatura. Puesto que este modelo no considera las variaciones de los parámetros del sistema con la temperatura, solo se analizarán las variaciones ante los cambios en la demanda de corriente hacia la batería. Análisis de este tipo se proponen en la ref. (Huggins, 2009).

Los vehículos eléctricos, al igual que los de combustión interna, están sometidos a distintos regímenes de manejo. La clasificación más general consiste en dividirlos en dos categorías: régimen de ciudad y régimen sub-urbano. El régimen de ciudad se caracteriza por ciclos repetitivos de aceleración y frenado; por otra parte, el régimen sub-urbano presenta periodos relativamente largos de aceleración y desaceleración con altos totales mínimos.

El tipo de régimen afecta el desempeño y la duración de la batería de forma análoga al rendimiento de combustible (i.e. Km/l) para los vehículos de combustión interna. En las tablas 4.3 y 4.4 se presentan los esquemas idealizados de los regímenes propuestos.

I (C/m <sup>2</sup> )	Duración (s)	Descripción
1.00	5	Arranque
0.25	10	Desaceleración
-0.25	7	Frenado
0.00	10	Alto total
1.80	10	Aceleración
0.60	30	Desaceleración
-0.50	12	Frenado
0.00	15	Alto total
2.20	25	Aceleración
0.90	10	Desaceleración
-0.60	10	Frenado
0.50	20	Aceleración
0.00	10	Alto total

Tabla 4.3: Operación dinámica en régimen de ciudad

I (C/m <sup>2</sup> )	Duración (s)	Descripción
3.00	60	Arranque
2.00	60	Desaceleración
-1.50	10	Frenado
1.00	60	Aceleración
3.80	25	Aceleración vigorosa
1.00	50	Desaceleración
4.00	50	Aceleración vigorosa
3.20	120	Alto total
-2.00	20	Frenado
0.00	25	Alto total

Tabla 4.4: Operación dinámica en régimen sub-urbano

La simulación dinámica de la baterías de ion-litio se realiza haciendo uso de la característica “init” contenida en el programa batt.m, realizando la simulación por secciones a régimen constante. Es decir, se ejecuta una simulación durante el número de segundos con régimen de descarga constante y luego se ejecuta una nueva simulación, modificando el régimen de descarga y utilizando los resultados de la simulación previa como valores iniciales en la matriz “init”. Ver sección de programa batt.m.

En la figura 4.12 se presentan los resultados de la operación dinámica de la batería de ion litio bajo el régimen de ciudad.

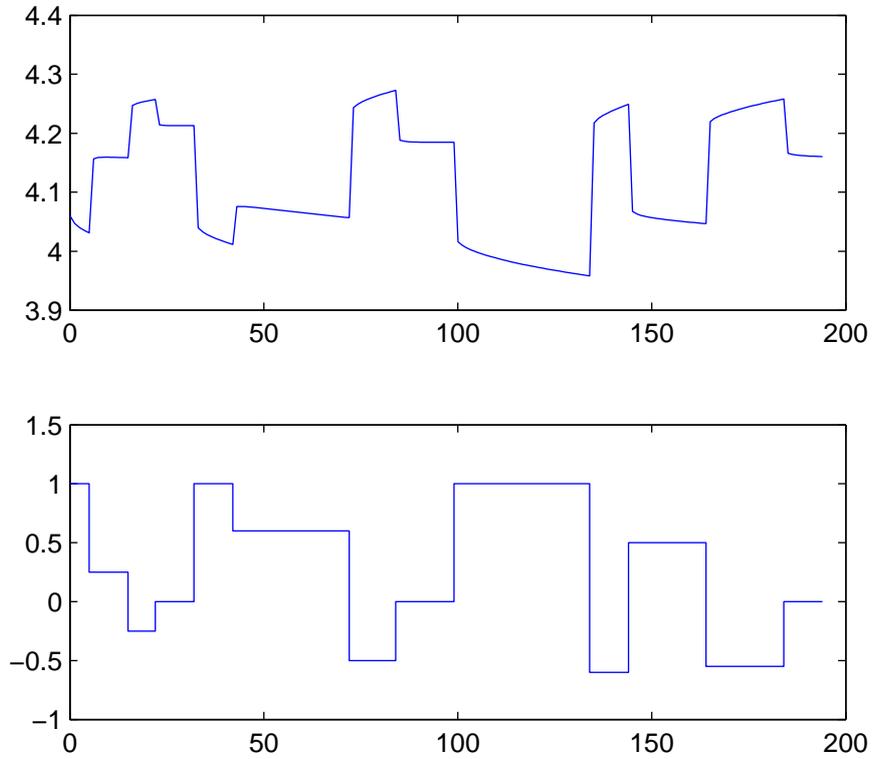


Figura 4.12: Simulación de una batería en uso de ciudad

La figura 4.13 muestra el perfil de voltaje ante un esquema de uso de tipo sub-urbano.

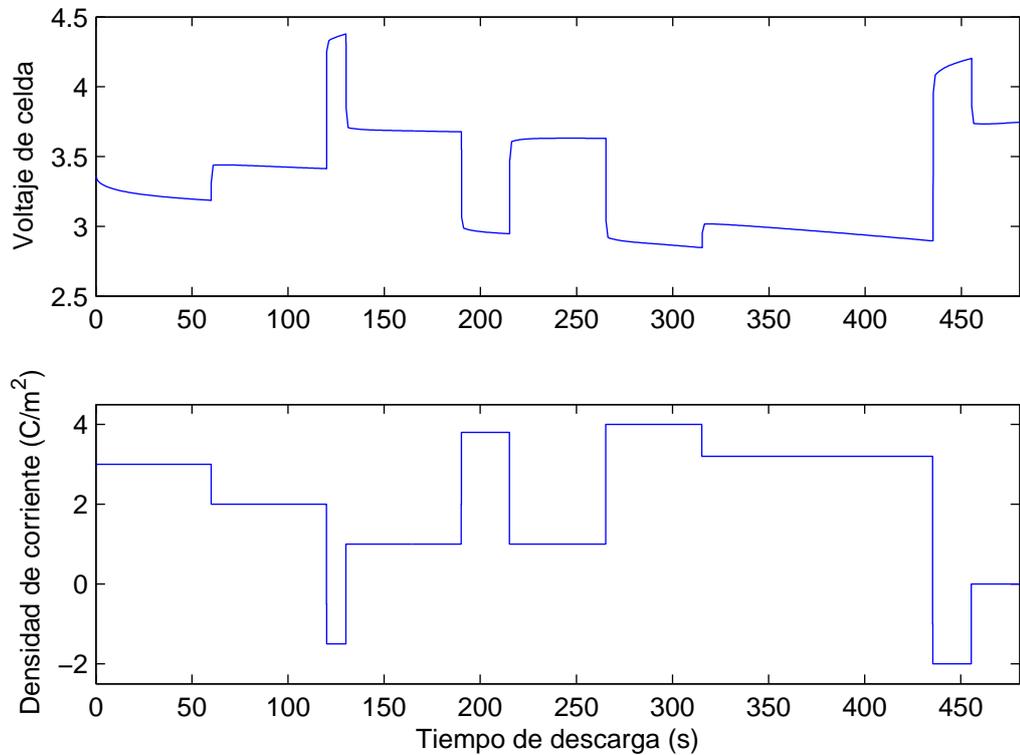


Figura 4.13: Simulación de una batería en uso sub-urbano

La simulación de la operación dinámica de baterías, puede usarse en dos aplicaciones: La primera es la de determinar el tipo de batería adecuado para un fin específico. La segunda es que si se pudiera adaptar este modelo en una computadora “abordo”, se podrían realizar estimaciones más exactas del grado de carga de la batería (DOC) y usarlo primeramente en forma análoga al medidor de combustible en un vehículo de combustión interna y posteriormente para establecer un esquema personalizado de carga para la batería, que aumentaría su tiempo de vida al evitar sobrecargas.

### 4.3.3. Simulación baterías en paralelo

Los arreglos en serie y paralelo de baterías se usan para aumentar el voltaje y la capacidad respectivamente en un banco de baterías. Sin embargo, estos arreglos pueden presentar problemas debido a la falta de ecualización de las baterías, esto se refiere a que no todas las baterías en el paquete se cargan y descargan bajo el mismo régimen, y por lo tanto presentan diferencias en sus estados de carga.

Un sistema que está siendo estudiado para mejorar el desempeño de las baterías de vehículos eléctricos consiste en un arreglo de baterías de diferentes capacidades en paralelo (Wu *et al.*, 2006). La idea básica detrás de este arreglo consiste en que al conectar una batería de alta densidad de energía con una de alta densidad de potencia, se esperara obtener un sistema con la capacidad de responder a demandas pico de energía y además tuviera un tiempo de descarga alto.

Esta aplicación de baterías en paralelo se simula bajo dos criterios:

- La corriente total de descarga es igual a la suma de las corrientes individuales de las baterías.
- El voltaje de ambas baterías es igual en todo momento.

Estas condiciones provienen de la teoría básica de circuitos en paralelo. Para que la simulación cumpla estos requisitos considera lo siguiente:

- Ambas baterías se resuelven como un solo sistema acoplado.
- Se propone un término que relaciona la corriente total a las corrientes individuales denominado coeficiente de partición.
- El coeficiente de partición ( $c_p$ ) se calcula mediante la restricción de que los voltajes de las dos baterías sean iguales en todo momento.

Para el análisis del comportamiento de este sistema en paralelo se programó una función en Matlab llamada `batt_par()`, basada en el programa `batt.m` y las consideraciones anteriores. La sintaxis de esta función es la siguiente:

$$[T \ Y] = \text{batt\_par}(I, \text{tmax})$$

donde:

- I     Corriente de descarga ( $\text{A}/\text{m}^2$ )
- tmax   Tiempo de descarga (s)
- T     Vector de resultados de la variable tiempo (s)
- Y     Matriz de resultados de las variables calculadas sobre el tiempo

La matriz Y tiene m renglones (donde m depende del tiempo de descarga) y 709 columnas, que corresponden a la matriz  $[c_p \ Y1 \ Y2]$ , donde  $c_p$  es el vector columna de coeficientes de partición y las matrices Y1 y Y2 son las matrices de solución del modelo para cada batería, análoga a la matriz Y de la función *batt*.

Se realizó una simulación de baterías en paralelo con dos baterías antes simuladas: la batería del caso base y la de espesores de electrodo aumentados en 20% (Ver sección de variación de parámetros en este capítulo). Las capacidades nominales de ambas baterías son 17.5 y 20.4  $\text{Ah}/\text{m}^2$  respectivamente. Se espera que el arreglo en paralelo de ambas baterías resulte en una capacidad teórica de 37.9  $\text{Ah}/\text{m}^2$ .

En la figura 4.14 se muestran los resultados de la descarga a 1.0 C teórico (37.9 Ah) del sistema de baterías en paralelo propuesto.

---

<sup>1</sup>La capacidad real tendría que ser mayor a la teórica, debido a que la corriente demandada se reparte entre las dos baterías ocasionando que el régimen experimentado individualmente por cada batería sea inferior a 1.0 C.

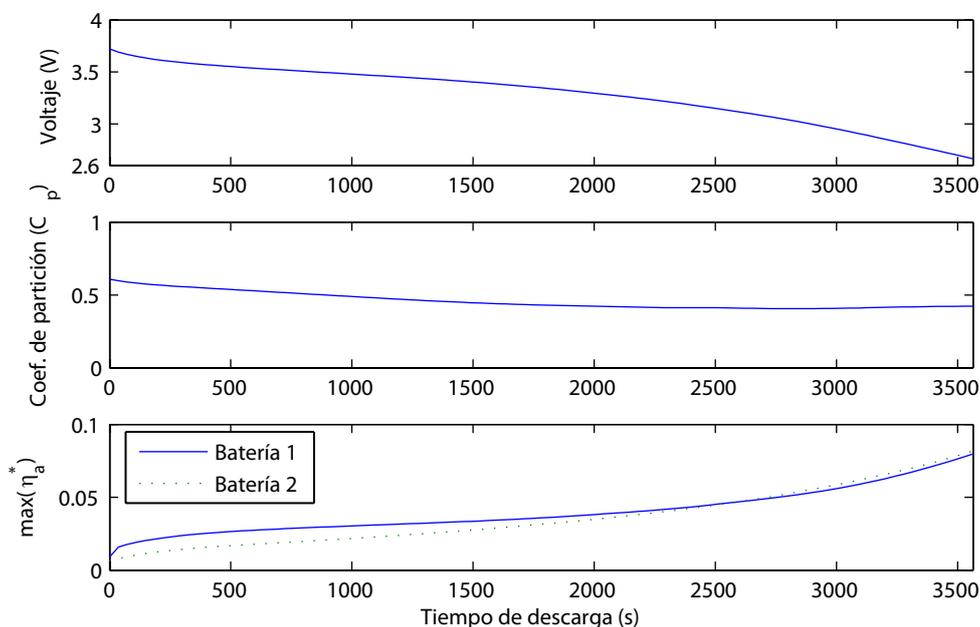


Figura 4.14: Simulación de baterías en paralelo

La gráfica superior nos muestra que la imposición de voltaje igual para ambas baterías se cumple. La gráfica central muestra el coeficiente de partición y su complemento ( $1 - c_p$ ). Y la gráfica inferior muestra el sobrepotencial anódico máximo que da una idea del grado de estrés de ambas baterías. Es interesante notar que existe un periodo de inversión en el coeficiente de partición; esto nos indica que las baterías se alternan para aportar mayor cantidad de corriente. La relación observada entre las baterías es compleja y requiere de análisis posteriores para determinar si las baterías se “ayudan” o se presenta el parasitismo.

Wu *et al.* (2006) propone un análisis basado en la interpolación de curvas de descarga. La propuesta del uso de simuladores basados en el modelo físico puede mejorar la estimación de datos y al mismo tiempo proveer información electroquímica que con el modelo de interpolación no estaría disponible.

# Capítulo 5

## Conclusiones

Este trabajo presentó en el modelamiento y la simulación de baterías de ion litio de composición  $\text{Li}_x\text{C}_6 \mid \text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ , con modelo matemático adaptado del de Doyle et. al. (Doyle & Newman, 1996). La selección del tipo de batería obedece a que ésta es económica y tiene un ciclo de vida alto. El modelo matemático fue seleccionado obedeciendo a la necesidad de conocer las variables electroquímicas y no sólo las propiedades eléctricas de la batería. Se realizaron modificaciones a las condiciones frontera originales del modelo para mejorar la convergencia de la solución. Se creó un programa tipo función en Matlab llamado *batt()*, en el cual puede el usuario puede variar los parámetros de operación (corriente y tiempo de descarga) y de diseño, para estimar el comportamiento de las variables electroquímicas de la batería (potenciales y concentraciones de iones de litio) en las tres regiones de la batería (ánodo, separador y cátodo).

La discretización del modelo se realizó mediante el Método de Líneas, que permitió transformar el sistema de ecuaciones diferenciales parciales y ordinarias en un sistema de ecuaciones algebraicas y diferenciales ordinarias (DAEs).

El programa *batt()* fue validado con datos experimentales obtenidos de bib-

liografía. Posteriormente se presentaron tres aplicaciones para la simulación de baterías de ion-litio. Estos fueron: (1) Variación de parámetros para la optimización de las baterías, (2) Análisis de operación dinámica para estudios de simulación de uso real y (3) Arreglos en paralelo de baterías de distintas capacidades para estudiar la viabilidad de su uso en la mejora del desempeño ante demandas pico de energía.

El uso del simulador `batt.m` con propósitos de diseño y predicción del grado de descarga en situaciones de uso real, presenta un campo abierto para futuras investigaciones.

# ANEXOS

## Programa batt.m

```
1 % batt.m
2 % Ernesto Martínez Rosas
3 % May 2010
4 % This program simulates the electrochemical behavior of the
5 % LiC6|LiMn2O4 (Li-ion) secondary batteries using the
6 % Method Of Lines.
7 %
8 %-----
9 % Syntax
10 % [V T Y] = batt(I, tmax, init, prevdata, modif);
11 %
12 % Arguments
13 % V Voltage of the battery at the final time
14 % T Time vector
15 % Y Result matrix (see variable partition)
16 %
17 % I      Total current (demanded +, supplied -) (A/m^2)
18 % tmax   Time of operation (s)
19 % init   Fresh battery/used battery (1/0)
20 % prevdata Last vector of Y matrix as initial condition
21 %        data (Y(:,end)). For fresh battery ([])
22 % modif  Matrix of design parameters modification
23 %        ([design parameter(1-9) %modification])
24 %        1- Temperature
25 %        2- c0 separator
26 %        3- cs0 anode
27 %        4- cs0 cathode
28 %        5- porosity anode
29 %        6- porosity cathode
30 %        7- width anode
31 %        8- width cathode
32 %        9- width separator
33 % e.j. modif = (1,1.20; 3,0.8; 7,1.10);
34 %        Temperature is increased 20%
35 %        Initial conc. in the anode is reduced 20%
36 %        Width of the anode is increased 10%
```

```

37 %           from base case values
38 %-----
39 %
40 % %%Variable partition of the Y matrix
41 %
42 % Electrode's Potential at the left boundary (Cell voltage)
43 % p130 = Y(1,:);
44 % Electrolyte's Potential at the left boundary
45 % p20 = Y(2,:);
46 % Anode's potential
47 % p11 = Y(3:13,:);
48 % Cathode's potential
49 % p13 = Y(14:24,:);
50 % Electrolyte's potential (three regions)
51 % p2 = Y(25:57,:);
52 % Anode's pore-wall flux
53 % jn_a = Y(58:68,:);
54 % Cathode's pore-wall flux
55 % jn_c = Y(69:79,:);
56 % Electrolyte's conc. of Li+ - Anode
57 % ce_a = Y(80:90,:);
58 % Electrolyte's conc. of Li+ - Separator
59 % ce_s = Y(91:101,:);
60 % Electrolyte's conc. of Li+ - Cathode
61 % ce_c = Y(102:112,:);
62 % Conc. inserted lithium - Anode
63 % cs_a = Y(113:233,:);
64 % Conc. inserted lithium - Cathode
65 % cs_c = Y(234:354,:);
66 %
67 %-----batt()-----
68 %
69 function [v time y] = batt(curr,tmax,init,prevdata,modif)
70 % Simulates the electrochemical behavior of the LiC6 LiMn2O4
71 % secondary batteries (Li-ion).
72
73 global BatteryParameters
74
75 if not(exist('modif','var'))

```

```

76     modif = [];
77 end
78
79
80 BatteryParameters = battparam(curr,modif);
81
82 if not(exist('init','var'))
83     init = 1;
84     prevdata = [];
85 end
86
87 [x0 xp0] = ini(init,prevdata);
88
89
90 if tmax > 6000
91     ptout = round(tmax/60);
92 elseif tmax >100
93     ptout = 100;
94 else
95     ptout = tmax;
96 end
97
98
99 tspan = linspace(0,tmax,ptout);
100
101 options = odeset('OutputFcn',@est);
102
103 [time,y] = ode15i(@model,tspan,x0,xp0,options);
104
105 vf = y(end,1);
106 v = vf;
107 end
108 %-----end batt()-----
109 %
110 %-----ini()-----
111 %
112 function [x0 xp0] = ini(init,prevdata)
113
114 global BatteryParameters

```

```

115
116 if init == 1
117     csa0 = BatteryParameters.adj.anode.c0;
118     csc0 = BatteryParameters.adj.cathode.c0;
119     c0e = BatteryParameters.adj.separator.c0;
120     x0 = [4.2;-0.2;zeros(11,1);4*ones(11,1);-0.2*ones(11,1);
121         -0.2*ones(11,1);-0.2*ones(11,1);
122         1e-5*ones(11,1);-1e-5*ones(11,1)];
123
124     opt1 = optimset('Display','off');
125     sol0 = fsolve(@core,x0,opt1);
126     x0 = [sol0;c0e*ones(33,1);csa0*ones(121,1);csc0*ones(121,1)];
127     xp0 = [zeros(size(sol0));zeros(33,1);zeros(242,1)];
128 else
129     x0 = prevdata;
130     xp0 = zeros(size(x0));
131 end
132 end
133 %-----end ini()-----
134 %
135 %-----batt_param()-----
136 %
137 function f = battparam(curr,modif)
138
139 % -- Constants and Parameters --
140
141 %% Operation Parameters
142
143 I = curr; % A/m^2 Discharge Current Density
144 T = 298; % K Temperature
145 opr = struct('I',I,'T',T);
146
147 %% Constants
148
149 Far = 96487; % C/mol Faraday's Constant
150 Rg = 8.314; % J/mol/K Universal Gas Constant
151 con = struct('F',Far,'R',Rg);
152
153 % Design Adjustable Parameters

```

```

154 Acell = 24e-4; % m^2 Cell Cross Sectional Area
155 c20 = 2000; % M Initial Electrolyte Conc.
156 c0(1) = 14870; % M Initial Conc. Solid Anode
157 c0(2) = 3900; % M Initial Conc. Solid Cathode
158 eps2(1) = 0.357; % / Porosity Anode
159 eps2(2) = 0.444; % / Porosity Cathode
160 L(1) = 100e-6; % m Length of Anode
161 L(2) = 174e-6; % m Length of Cathode
162 L(3) = 52e-6; % m Length of Separator
163 rp(1) = 12.5e-6; % m Radius of Particle Spheres Anode
164 rp(2) = 8.5e-6; % m Radius of Particle Spheres Cathode
165
166 % Calculated Parameters
167 eps1(1) = 1 - eps2(1) - 0.172; % / Solid Phase vol-frac Anode
168 eps1(2) = 1 - eps2(2) - 0.259; % / Solid Phase vol-frac Cathode
169 Sa = 3*eps1./rp;
170
171 adj_anode = struct('a',Sa(1),'c0',c0(1),'ep',eps2(1),...
172 'l', L(1),'rp',rp(1));
173 adj_cathode = struct('a',Sa(2),'c0',c0(2),'ep',eps2(2),...
174 'l', L(2),'rp',rp(2));
175 adj_separator=struct('l',L(3),'c0',c20);
176 adj = struct('At',Acell,'anode',adj_anode,...
177 'cathode',adj_cathode,'separator',adj_separator);
178
179 %% Kinetic, Thermodynamic & Transport Parameters
180
181 % Electrode Parameters
182 aA(1) = 0.5; % Reaction Rate Coeffs.
183 aA(2) = 0.5; %
184 aC(1) = 0.5; %
185 aC(2) = 0.5; %
186 brug = 1.5; % Bruggeman Coeff.
187 brug1 = 1.5; % Solid Phase Bruggeman Coeff.
188 clmax(1) = 26390; % mol/m^3 Maximun Solid Conc. Anode
189 clmax(2) = 22860; % mol/m^3 Maximun Solid Conc. Cathode
190 D1(1) = 3.9e-14; % m^2/s Diffusion Coeff. Anode
191 D1(2) = 1e-13; % m^2/s Diffusion Coeff. Cathode
192 kr(1) = 2e-6*1e-5; %Reaction Rate Coeff. Anode

```

```

193 kr(2) = 2e-6*1e-5; %Reaction Rate Coeff. Cathode
194 s(1) = 100; % S/m Conductivity Anode
195 s(2) = 3.8; % S/m Conductivity cathode
196
197 % Electrolyte Parameters
198 D2 = 7.5e-11; % m^2/s Diffusion Coeff. Electrolyte
199 t_plus = 0.363; % Transport Number Li+
200 dlnc = 0.0; % Activity Factor Conc. variation
201 ktt_anode = struct('ct', clmax(1), 'D', D1(1), 'k', kr(1), 's', s(1));
202 ktt_cathode = struct('ct', clmax(2), 'D', D1(2), 'k', kr(2), 's', s(2));
203 ktt_separator = struct('D', D2);
204
205 ktt = struct('anode', ktt_anode, 'cathode', ktt_cathode, ...
206 'separator', ktt_separator, 't0', t_plus, 'brug', brug);
207 %%
208
209 BatteryModel = struct('con', con, 'opr', opr, 'adj', adj, 'ktt', ktt);
210
211
212 % Modification of design parameters by the user
213 if exist('modif', 'var')
214     [m,n] = size(modif);
215     for j = 1:m
216         switch modif(j,1)
217             case 1
218                 BatteryModel.opr.T = ...
219                     modif(j,2)*BatteryModel.opr.T;
220             case 2
221                 BatteryModel.adj.separator.c0 = ...
222                     modif(j,2)*BatteryModel.adj.separator.c0;
223             case 3
224                 BatteryModel.adj.anode.c0 = ...
225                     modif(j,2)*BatteryModel.adj.anode.c0;
226             case 4
227                 BatteryModel.adj.cathode.c0 = ...
228                     modif(j,2)*BatteryModel.adj.cathode.c0;
229             case 5
230                 BatteryModel.adj.anode.ep = ...
231                     modif(j,2)*BatteryModel.adj.anode.ep;

```

```

232     case 6
233         BatteryModel.adj.cathode.ep =...
234         modif(j,2)*BatteryModel.adj.cathode.ep;
235     case 7
236         BatteryModel.adj.anode.l =...
237         modif(j,2)*BatteryModel.adj.anode.l;
238     case 8
239         BatteryModel.adj.cathode.l =...
240         modif(j,2)*BatteryModel.adj.cathode.l;
241     case 9
242         BatteryModel.adj.separator.l =...
243         modif(j,2)*BatteryModel.adj.separator.l;
244     otherwise
245         disp('Invalid parameter (1-9)')
246     end
247 end
248 end
249
250 f = BatteryModel;
251 end
252 %-----end batt_param()-----
253 %
254 %-----core()-----
255 %
256 function h = core(x,c,cs)
257 % Function that computes phi1, phi2 and jLi equations
258 % for both initialization and integration.
259
260 global BatteryParameters
261
262 %% Parameters extraction & calculation
263 F = BatteryParameters.con.F;
264 R = BatteryParameters.con.R;
265 T = BatteryParameters.opr.T;
266 I = BatteryParameters.opr.I;
267
268 aa = BatteryParameters.adj.anode.a;
269 ac = BatteryParameters.adj.cathode.a;
270

```

```

271 la = BatteryParameters.adj.anode.l;
272 ls = BatteryParameters.adj.separator.l;
273 lc = BatteryParameters.adj.cathode.l;
274
275 epa= BatteryParameters.adj.anode.ep;
276 epc= BatteryParameters.adj.cathode.ep;
277
278 sa = BatteryParameters.ktt.anode.s;
279 sc = BatteryParameters.ktt.cathode.s;
280
281 cta= BatteryParameters.ktt.anode.ct;
282 ctc= BatteryParameters.ktt.cathode.ct;
283
284 ka = BatteryParameters.ktt.anode.k;
285 kc = BatteryParameters.ktt.cathode.k;
286
287 t0 = BatteryParameters.ktt.t0;
288
289 if exist('c','var')
290     cea = c(1:11,1);
291     ces = c(12:22,1);
292     cec = c(23:33,1);
293     csa = cs(1:11,1);
294     csc = cs(12:22,1);
295 else
296     cea = BatteryParameters.adj.separator.c0*ones(11,1);
297     ces = BatteryParameters.adj.separator.c0*ones(11,1);
298     cec = BatteryParameters.adj.separator.c0*ones(11,1);
299     csa = BatteryParameters.adj.anode.c0*ones(11,1);
300     csc = BatteryParameters.adj.cathode.c0*ones(11,1);
301 end
302
303 ioa = ka.*sqrt(cea.*(cta-csa).*csa);
304 ioc = kc.*sqrt(cec.*(ctc-csc).*csc);
305
306
307 ua = u0(csa/cta, 'anode');
308 uc = u0(csc/ctc, 'cathode');
309

```

```

310
311 k = 1e2*K2(1e-3*[cea' ces' cec']);
312 a = [aa*ones(1,11) zeros(1,11) ac*ones(1,11)];
313 ep = [epa*ones(1,11) ones(1,11) epc*ones(1,11)];
314 li = [la*ones(1,11) ls*ones(1,11) lc*ones(1,11)];
315
316 x1 = la;
317 x2 = la+ls;
318 L = la+ls+lc;
319 %%
320
321 %% Variable partition
322 p130 = x(1,1);
323 p210 = x(2,1);
324 p11 = x(3:13,1);
325 p13 = x(14:24,1);
326 p2_a = x(25:35,1);
327 p2_s = x(36:46,1);
328 p2_c = x(47:57,1);
329 jn_a = x(58:68,1);
330 jn_c = x(69:79,1);
331
332 p2 = [p2_a' p2_s' p2_c'];
333 %%
334
335 %% Equations
336
337 p11x = [zeros(1,11-1) 0];
338 p11xx = dss044(0,1,11,p11,p11x,1,2);
339
340 h3 = p11xx - la^2*(F*aa/(sa*epa^1.5).*jn_a');
341 h3(1) = p11(1);
342
343
344 p13x = [zeros(1,11-1) -lc*I/(sc*epc^1.5)];
345 p13xx = dss044(0,1,11,p13,p13x,1,2);
346
347 h4 = p13xx - lc^2*(F*ac/(sc*epc^1.5).*jn_c');
348 h4(1) = p13(1) - p130;

```

```

349
350
351 lncex = dss010(0,L,33,log([cea' ces' cec']));
352 lncexx = dss010(0,L,33,lncex);
353
354 p2x = [zeros(1,11+11+11-1) 0];
355 p2xx = dss044(0,3,11+11+11,p2,p2x,1,2);
356
357 jn = [jn_a' zeros(1,11) jn_c'];
358
359 h5 = p2xx + li.^2.*(F*a./(k.*ep.^1.5).*jn - 2*R*T/F*(1-t0).*lncexx);
360 h5(1) = p2(1) - p210;
361
362 cjn1 = 2*ioa' .*sinh(0.5*F/(R*T)*(p11'-p2(1,1:11)-ua'-F*jn_a'*9e-2));
363 h6 = jn_a' - cjn1;
364
365 ijn1 = F.*aa(1)*trapz(linspace(0,x1,11),cjn1');
366 trg = I;
367 h1 = ijn1 - trg;
368
369 cjn3 = 2*ioc' .*sinh(0.5*F/(R*T)*(p13'-p2(1,23:33)-uc'));
370 h7 = jn_c' - cjn3;
371
372 ijn3 = F*ac(end)*trapz(linspace(x2,L,11),cjn3');
373 trg = -I;
374 h2 = ijn3 - trg;
375 %%
376
377 h = [h1 h2 h3 h4 h5 h6 h7]';
378 end
379 %-----end core()-----
380 %
381 %-----u0()-----
382 %
383 function g = u0(x,electrode)
384 % Calculates the Open-Circuit Potential of the LiC6 and LiMn2O4 electrodes
385 % given the superficial concentration of Li in the particles
386
387 switch electrode

```

```

388     case 'anode'
389         g = -0.16 + 1.32*exp(-3*x) + 10*exp(-2000*x);
390     case 'cathode'
391         g = 4.19829 + 0.0565661.*tanh(-14.5546.*x+8.60942) ...
392             -0.0275479.*(1./(0.998432-x).^0.492465-1.90111) ...
393             -0.157123.*exp(-0.04738.*x.^8) ...
394             + 0.810239.*exp(-40.*(x-0.133875));
395 end
396 end
397 %-----end u0()-----
398 %
399 %-----K2()-----
400 function g = K2(x)
401 % Calculates the electric conductivity (kappa) of the electrolyte
402 c0 = 1.0793e-4;
403 c1 = 6.7461e-3;
404 c2 = -5.2245e-3;
405 c3 = 1.3605e-3;
406 c4 = -1.1724e-4;
407
408 g = c0 + c1*x + c2*x.^2 + c3*x.^3 + c4*x.^4;
409 end
410 %-----end K2()-----
411 %
412 %-----model()-----
413 %
414 function f = model(time,y,yp)
415 % Provides the residuals of the discretized model equations for their
416 % integration by the ode15i solver
417
418 global BatteryParameters
419
420 %% Parameters extraction & calculation
421 F = BatteryParameters.con.F;
422 R = BatteryParameters.con.R;
423 T = BatteryParameters.opr.T;
424 I = BatteryParameters.opr.I;
425
426 aa = BatteryParameters.adj.anode.a;

```

```

427 ac = BatteryParameters.adj.cathode.a;
428
429 epa= BatteryParameters.adj.anode.ep;
430 epc= BatteryParameters.adj.cathode.ep;
431
432 la = BatteryParameters.adj.anode.l;
433 ls = BatteryParameters.adj.separator.l;
434 lc = BatteryParameters.adj.cathode.l;
435
436 cta= BatteryParameters.ktt.anode.ct;
437 ctc= BatteryParameters.ktt.cathode.ct;
438
439 ce_a0 = BatteryParameters.adj.separator.c0;
440 ce_s0 = BatteryParameters.adj.separator.c0;
441 ce_c0 = BatteryParameters.adj.separator.c0;
442 cs_a0 = BatteryParameters.adj.anode.c0;
443 cs_c0 = BatteryParameters.adj.cathode.c0;
444
445 D      = BatteryParameters.ktt.separator.D;
446 Ds_a  = BatteryParameters.ktt.anode.D;
447 Ds_c  = BatteryParameters.ktt.cathode.D;
448
449 ka = BatteryParameters.ktt.anode.k;
450 kc = BatteryParameters.ktt.cathode.k;
451
452 rpa = BatteryParameters.adj.anode.rp;
453 rpc = BatteryParameters.adj.cathode.rp;
454
455 t0 = BatteryParameters.ktt.t0;
456
457
458 % ioa = ka.*sqrt(cea.*(cta-csa).*csa);
459 % ioc = kc.*sqrt(cec.*(ctc-csc).*csc);
460
461
462 % ua = u0(csa/cta,'anode');
463 % uc = u0(csc/ctc,'cathode');
464
465 a  = [aa*ones(1,11) zeros(1,11) ac*ones(1,11)];

```

```

466 ep = [epa*ones(1,11) ones(1,11) epc*ones(1,11)];
467 Deff = D*[epa^1.5*ones(1,11) ones(1,11) epc^1.5*ones(1,11)];
468 li = [la*ones(1,11) ls*ones(1,11) lc*ones(1,11)];
469 % k = 1e2*K2(1e-3*[cea' ces' cec']);
470
471
472 x1 = la;
473 x2 = la+ls;
474 L = la+ls+lc;
475 %%
476
477
478 %% Variable partition
479 p130 = y(1,1);
480 p20 = y(2,1);
481 p11 = y(3:13,1);
482 p13 = y(14:24,1);
483 p2 = y(25:57,1);
484 jn_a = y(58:68,1);
485 jn_c = y(69:79,1);
486 ce_a = y(80:90,1);
487 ce_s = y(91:101,1);
488 ce_c = y(102:112,1);
489 cs_a = y(113:233,1);
490 cs_c = y(234:354,1);
491
492 ce_at = yp(80:90,1);
493 ce_st = yp(91:101,1);
494 ce_ct = yp(102:112,1);
495 cs_at = yp(113:233,1);
496 cs_ct = yp(234:354,1);
497
498
499 ce = [ce_a' ce_s' ce_c'];
500 cet= [ce_at' ce_st' ce_ct'];
501
502 cs1 = zeros(11,11);
503 cs1t = zeros(11,11);
504 cs3 = zeros(11,11);

```

```

505 cs3t = zeros(11,11);
506
507 for j = 1:11
508     cs1(:,j) = cs_a(11*(j-1)+1:j*11,1);
509     cs3(:,j) = cs_c(11*(j-1)+1:j*11,1);
510     cs1t(:,j) = cs_at(11*(j-1)+1:j*11,1);
511     cs3t(:,j) = cs_ct(11*(j-1)+1:j*11,1);
512 end
513
514 %%
515
516 f0 = core([p130;p20;p11;p13;p2;jn_a;jn_c],ce',[cs_a(1:11);cs_c(1:11)])';
517
518 cex = zeros(1,33);
519 cexx = dss044(0,3,33,ce,cex,2,2);
520
521 jn = [jn_a' zeros(1,11) jn_c'];
522
523 f1 = cet - (Deff./(li.^2.*ep).*cexx + a./ep.*(1-t0).*jn);
524
525 f2 = zeros(1,121);
526 f3 = zeros(1,121);
527
528 for j = 1:11
529     csax = dss010(rpa,0,11,cs1(j,:));
530     cscx = dss010(rpc,0,11,cs3(j,:));
531
532     csax(1) = jn_a(j)/Ds_a;
533     cscx(1) = jn_c(j)/Ds_c;
534
535     csax(11) = 0;
536     cscx(11) = 0;
537
538     csaxx = dss044(0,rpa,11,cs1(j,:),csax,2,2);
539     cscxx = dss044(0,rpc,11,cs3(j,:),cscx,2,2);
540
541     lb = 11*(j-1)+1;
542     ub = 11*j-1;
543     prpa= linspace(rpa,0,11);

```

```

544     prpc= linspace(rpc,0,11);
545
546     f2(lb:ub) = cs1t(j,1:10) ...
547         - (Ds_a*((csaxx(1:10)+2./(prpa(1:10)).*csax(1:10))));
548     f2(11*j) = cs1t(j,11) ...
549         - (Ds_a*(3*csaxx(11)));
550
551     f3(lb:ub) = cs3t(j,1:10) ...
552         - (Ds_c*((cscxx(1:10)+2./(prpc(1:10)).*cscx(1:10))));
553     f3(11*j) = cs3t(j,11) - (Ds_c*(3*cscxx(11)));
554 end
555 f = [f0 f1 f2 f3]';
556 end
557 %-----end model()-----
558 %
559 %-----est()-----
560
561 function status = est(t,y,flag)
562 % Stops the simulation if the cut-off voltage is reached
563 %
564 global BatteryParameters tdis vdis tf
565 switch flag
566     case 'init'
567         tdis = [];
568         vdis = [];
569         tdis(end+1) = t(1);
570         vdis(end+1) = y(1);
571     case 'done'
572         tdis = [];
573         vdis = [];
574     otherwise
575         tdis = [tdis t];
576         vdis = [vdis y(24,:)];
577         np = length(t);
578         for j = 1:np
579             if y(1,j) < 2.6
580                 tf = interp1(vdis,tdis,2.6);
581                 error('Cutt off voltage (2.6 V) @ %4.4f s',tf)
582             end

```

```

583         end
584     end
585     status = [];
586 end
587 %-----end est()-----
588
589 %----dss010 & dss044---library functions not programmed by the author
590 %
591 function [ux]=dss010(xl,xu,n,u)
592 %
593 % Function dss010 computes the first derivative, u , of a
594 %                                     x
595 % variable u over the spatial domain xl le x le xu from classical
596 % eleven-point, tenth-order finite difference approximations
597 %
598 % Argument list
599 %
600 %     xl     Lower boundary value of x (input)
601 %
602 %     xu     Upper boundary value of x (input)
603 %
604 %     n     Number of grid points in the x domain including the
605 %          boundary points (input)
606 %
607 %     u     One-dimensional array containing the values of u at
608 %          the n grid point points for which the derivative is
609 %          to be computed (input)
610 %
611 %     ux    One-dimensional array containing the numerical
612 %          values of the derivatives of u at the n grid points
613 %          (output)
614 %
615 % The mathematical details of the finite difference approxima-
616 % tions are given in routines dss002, dss004, dss006 and
617 % dss008, and can be summarized by the following Bickley matrix
618 % for n = 10, m = 1, p = 0 to 10 (Bickley, W. G., Formulae for
619 % Numerical Differentiation, Math. Gaz., vol. 25, 1941)
620 %
621 %     -10626840           36288000           -81648000

```

622	%	145152000	-190512000	182891520
623	%			
624	%	-362880	-6636960	16329600
625	%	-21772800	25401600	-22861440
626	%			
627	%	40320	-806400	-4419360
628	%	9676800	-8467200	6773760
629	%			
630	%	-10080	151200	-1360800
631	%	-2756160	6350400	-3810240
632	%			
633	%	4320	-57600	388800
634	%	-2073600	-1330560	4354560
635	%			
636	%	-2880	36000	-216000
637	%	864000	-3024000	0
638	%			
639	%	2880	-34560	194400
640	%	-691200	1814400	-4354560
641	%			
642	%	-4320	50400	-272160
643	%	907200	-2116800	3810240
644	%			
645	%	10080	-115200	604800
646	%	-1935360	4233600	-6773760
647	%			
648	%	-40320	453600	-2332800
649	%	7257600	-15240960	22861440
650	%			
651	%	362880	-4032000	20412000
652	%	-62208000	127008000	-182891520
653	%			
654	%	Each entry in this table should be multiplied by 1/10 to		
655	%	obtain the final weighting coefficients. From this Bickley		
656	%	matrix, the finite difference approximation of the first		
657	%	derivative can be programmed for each of the grid points 1, 2,		
658	%	3, 4, 5, ..., i, ..., n-4, n-3, n-2, n-1 and n (taking into		
659	%	account the symmetry properties of the matrix).		
660	%			

```

661 % Compute the spatial increment
662 dx=(xu-xl)/(n-1);
663 r10fdx=1./(3628800.*dx);
664 nm5=n-5;
665 %
666 % Grid point 1
667 ux( 1)=r10fdx*...
668     (-10628640.      *u( 1)...
669     +36288000.      *u( 2)...
670     -81648000.      *u( 3)...
671     +145152000.     *u( 4)...
672     -190512000.     *u( 5)...
673     +182891520.     *u( 6)...
674     -127008000.     *u( 7)...
675     +62208000.      *u( 8)...
676     -20412000.      *u( 9)...
677     +4032000.       *u( 10)...
678     -362880.        *u( 11));
679 %
680 % Grid point 2
681 ux( 2)=r10fdx*...
682     (-362880.        *u( 1)...
683     -6636960.        *u( 2)...
684     +16329600.       *u( 3)...
685     -21772800.       *u( 4)...
686     +25401600.       *u( 5)...
687     -22861440.       *u( 6)...
688     +15240960.       *u( 7)...
689     -7257600.        *u( 8)...
690     +2332800.        *u( 9)...
691     -453600.         *u( 10)...
692     +40320.          *u( 11));
693 %
694 % Grid point 3
695 ux( 3)=r10fdx*...
696     (+40320.         *u( 1)...
697     -806400.         *u( 2)...
698     -4419360.        *u( 3)...
699     +9676800.        *u( 4)...

```

```

700     -8467200.      *u(  5)...
701     +6773760.      *u(  6)...
702     -4233600.      *u(  7)...
703     +1935360.      *u(  8)...
704     -604800.       *u(  9)...
705     +115200.       *u( 10)...
706     -10080.        *u( 11));
707 %
708 % Grid point 4
709 ux(  4)=r10fdx*...
710     (-10080.        *u(  1)...
711     +151200.        *u(  2)...
712     -1360800.       *u(  3)...
713     -2756160.       *u(  4)...
714     +6350400.       *u(  5)...
715     -3810240.       *u(  6)...
716     +2116800.       *u(  7)...
717     -907200.        *u(  8)...
718     +272160.        *u(  9)...
719     -50400.         *u( 10)...
720     +4320.          *u( 11));
721 %
722 % Grid point 5
723 ux(  5)=r10fdx*...
724     (+4320.          *u(  1)...
725     -57600.          *u(  2)...
726     +388800.         *u(  3)...
727     -2073600.       *u(  4)...
728     -1330560.       *u(  5)...
729     +4354560.       *u(  6)...
730     -1814400.       *u(  7)...
731     +691200.        *u(  8)...
732     -194400.        *u(  9)...
733     +34560.         *u( 10)...
734     -2880.          *u( 11));
735 %
736 % Grid point i, i ne 1 to 5, n-4 to n
737 for i=6:nm5
738     ux(  i)=r10fdx*...

```

```

739      (-2880.          *u( i-5)...
740      +36000.         *u( i-4)...
741      -216000.        *u( i-3)...
742      +864000.        *u( i-2)...
743      -3024000.       *u( i-1)...
744      +0.             *u( i  )...
745      +3024000.       *u( i+1)...
746      -864000.        *u( i+2)...
747      +216000.        *u( i+3)...
748      -36000.         *u( i+4)...
749      +2880.          *u( i+5));
750  end
751  %
752  % Grid point n-4
753  ux(n-4)=r10fdx*...
754      (+2880.          *u(n-10)...
755      -34560.          *u( n-9)...
756      +194400.         *u( n-8)...
757      -691200.         *u( n-7)...
758      +1814400.        *u( n-6)...
759      -4354560.        *u( n-5)...
760      +1330560.        *u( n-4)...
761      +2073600.        *u( n-3)...
762      -388800.         *u( n-2)...
763      +57600.          *u( n-1)...
764      -4320.           *u( n  ));
765  %
766  % Grid point n-3
767  ux(n-3)=r10fdx*...
768      (-4320.          *u(n-10)...
769      +50400.           *u( n-9)...
770      -272160.         *u( n-8)...
771      +907200.         *u( n-7)...
772      -2116800.        *u( n-6)...
773      +3810240.        *u( n-5)...
774      -6350400.        *u( n-4)...
775      +2756160.        *u( n-3)...
776      +1360800.        *u( n-2)...
777      -151200.         *u( n-1)...

```

```

778         +10080.          *u( n  ));
779  %
780  % Grid point n-2
781  ux(n-2)=r10fdx*...
782         (+10080.          *u(n-10)...
783         -115200.         *u( n-9)...
784         +604800.         *u( n-8)...
785         -1935360.        *u( n-7)...
786         +4233600.        *u( n-6)...
787         -6773760.        *u( n-5)...
788         +8467200.        *u( n-4)...
789         -9676800.        *u( n-3)...
790         +4419360.        *u( n-2)...
791         +806400.         *u( n-1)...
792         -40320.          *u( n  ));
793  %
794  % Grid point n-1
795  ux(n-1)=r10fdx*...
796         (-40320.         *u(n-10)...
797         +453600.         *u( n-9)...
798         -2332800.        *u( n-8)...
799         +7257600.        *u( n-7)...
800         -15240960.       *u( n-6)...
801         +22861440.       *u( n-5)...
802         -25401600.       *u( n-4)...
803         +21772800.       *u( n-3)...
804         -16329600.       *u( n-2)...
805         +6636960.        *u( n-1)...
806         +362880.         *u( n  ));
807  %
808  % Grid point n
809  ux(n  )=r10fdx*...
810         (+362880.        *u(n-10)...
811         -4032000.        *u( n-9)...
812         +20412000.       *u( n-8)...
813         -62208000.       *u( n-7)...
814         +127008000.      *u( n-6)...
815         -182891520.      *u( n-5)...
816         +190512000.      *u( n-4)...

```

```

817     -145152000.    *u( n-3)...
818     +81648000.    *u( n-2)...
819     -36288000.    *u( n-1)...
820     +10628640.    *u( n  ));
821     end
822
823 function [uxx]=dss044(xl,xu,n,u,ux,nl,nu)
824 %
825 % Function dss044 computes a fourth-order approximation of a
826 % second-order derivative, with or without the normal derivative
827 % at the boundary.
828 %
829 % Argument list
830 %
831 %     xl      Left value of the spatial independent variable (input)
832 %
833 %     xu      Right value of the spatial independent variable (input)
834 %
835 %     n       Number of spatial grid points, including the end
836 %            points (input)
837 %
838 %     u       One-dimensional array of the dependent variable to be
839 %            differentiated (input)
840 %
841 %     ux      One-dimensional array of the first derivative of u.
842 %            The end values of ux, ux(1) and ux(n), are used in
843 %            Neumann boundary conditions at x = xl and x = xu,
844 %            depending on the arguments nl and nu (see the de-
845 %            scription of nl and nu below)
846 %
847 %     uxx     One-dimensional array of the second derivative of u
848 %            (output)
849 %
850 %     nl      Integer index for the type of boundary condition at
851 %            x = xl (input). The allowable values are
852 %
853 %            1 - Dirichlet boundary condition at x = xl
854 %              (ux(1) is not used)
855 %

```

```

856 %           2 - Neumann boundary condition at x = x1
857 %           (ux(1) is used)
858 %
859 %   nu       Integer index for the type of boundary condition at
860 %           x = xu (input). The allowable values are
861 %
862 %           1 - Dirichlet boundary condition at x = xu
863 %           (ux(n) is not used)
864 %
865 %           2 - Neumann boundary condition at x = xu
866 %           (ux(n) is used)
867 %
868 % The following derivation was completed by W. E. Schiesser, Depts
869 % of CHE and Math, Lehigh University, Bethlehem, PA 18015, USA, on
870 % December 15, 1986. Additional details are given in function
871 % dss042.
872 %
873 %
874 % Grid spacing
875 dx=(xu-x1)/(n-1);
876 %
877 % 1/(12*dx**2) for subsequent use
878 r12dxs=1./(12.0*dx^2);
879 %
880 % uxx at the left boundary
881 %
882 % Without ux (equation (53))
883 if nl==1
884     uxx(1)=r12dxs*...
885         (      45.0*u(1)...
886           -154.0*u(2)...
887           +214.0*u(3)...
888           -156.0*u(4)...
889           +61.0*u(5)...
890           -10.0*u(6));
891 %
892 % With ux (equation (36))
893 elseif nl==2
894     uxx(1)=r12dxs*...

```

```

895             (-415.0/6.0*u(1)...
896                +96.0*u(2)...
897                -36.0*u(3)...
898                +32.0/3.0*u(4)...
899                -3.0/2.0*u(5)...
900                -50.0*ux(1)*dx);
901         end
902     %
903     % uxx at the right boundary
904     %
905     % Without ux (equation (54))
906     if nu==1
907         uxx(n)=r12dxs*...
908             (      45.0*u(n )...
909                -154.0*u(n-1)...
910                +214.0*u(n-2)...
911                -156.0*u(n-3)...
912                +61.0*u(n-4)...
913                -10.0*u(n-5));
914     %
915     % With ux (equation (37))
916     elseif nu==2
917         uxx(n)=r12dxs*...
918             (-415.0/6.0*u(n )...
919                +96.0*u(n-1)...
920                -36.0*u(n-2)...
921                +32.0/3.0*u(n-3)...
922                -3.0/2.0*u(n-4)...
923                +50.0*ux(n )*dx);
924     end
925     %
926     % uxx at the interior grid points
927     %
928     % i = 2 (equation (23))
929     uxx(2)=r12dxs*...
930         (      10.0*u(1)...
931            -15.0*u(2)...
932            -4.0*u(3)...
933            +14.0*u(4)...

```

```

934             -6.0*u(5)...
935             +1.0*u(6));
936 %
937 %   i = n-1 (equation (24))
938     uxx(n-1)=r12dxs*...
939             (   10.0*u(n )...
940             -15.0*u(n-1)...
941             -4.0*u(n-2)...
942             +14.0*u(n-3)...
943             -6.0*u(n-4)...
944             +1.0*u(n-5));
945 %
946 %   i = 3, 4,..., n-2 (equation (9))
947     for i=3:n-2
948         uxx(i)=r12dxs*...
949             (   -1.0*u(i-2)...
950             +16.0*u(i-1)...
951             -30.0*u(i )...
952             +16.0*u(i+1)...
953             -1.0*u(i+2));
954     end
955 end

```

# Bibliografía

- Baker, Daniel R., & Verbrugge, Mark W. 1999. Temperature and Current Distribution in Thin-Film Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **146**(7), 2413–2424.
- Boovaragavan, Vijayasekaran, & Subramanian, Venkat R. 2007. A quick and efficient method for consistent initialization of battery models. *Electrochemistry Communications*, **9**, 1772–1777.
- Doyle, Marc, & Newman, John. 1996. Comparison of the Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium ion Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **143**(6), 1890–1903.
- Doyle, Marc, Fuller, Thomas F., & Newman, John. 1993. Modeling of the Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, **140**(6), 1526–1533.
- Fuller, Thomas F., Doyle, Marc, & Newman, John. 1994. Simulation and Optimization of the dual Lithium Ion insertion Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, **141**(1), 1–10.
- García, R. Edwin, & Chiang, Yet-Ming. 2007. Spatially Resolved Modeling of Microstructurally Complex Battery Architectures. *Journal of the Electrochemical Society*, **154**(9), A856–A864.
- Geun-Chang, Chung, Song-Hui, Jun, Ki-Young, Lee, & Myung-Hwan, Kim. 1999. Effect of Surface Structure on the Irreversible Capacity of Various

- Graphitic Carbon Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 1664–1671.
- Hruska, Louis W. 1997. Smart Batteries and Lithium Ion Voltage Profiles. *IEEE*, 205–210.
- Huggins, Robert A. 2009. *Advanced Batteries: Materials Sciences Aspects*. Springer.
- Lee, Johnsee, Choi, K.W., Yao, N.P., & Christianson, C.C. 1996. Three-Dimensional Thermal Modeling of Electric Vehicle Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **143**(6), 1890–1903.
- Liaw, Bor Yann, Jungst, Rudolph G., & Nagasubramanian, Ganesan. 2005. Modeling capacity fade in lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, **140**, 157–161.
- Linden, D., & Reddy, T.B. 2002. *Handbook of Batteries (3rd Edition)*. McGraw-Hill.
- Michio, Inagaki. 1996. Carbon materials Structure, texture and intercalation. *Solid state ionics*, **86-88**, 833–839.
- Newman, J., & Thomas-Alyea, K. 2004. *Electrochemical Systems*. John Wiley & Sons, Inc.
- Palacín, M. R., Larcher, D., Audemer, A., Sac-Épée, N., Amatucci, G. G., & Tarascon, J.-M. 1997. Low-Temperature Synthesis of LiNiO<sub>2</sub>. *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 4226–4236.
- Schiesser, W. E. 1991. *The numerical method of lines: integration of partial differential equations*. Academic Press.
- Scrosati, Bruno, & Grache, Jürgen. 2010. Lithium batteries: Status, prospectus and future. *Journal of Power Sources*, **195**, 2419–2430.
- Sikha, Godfrey, White, Ralph E., & Popov, Branko N. 2005. A Mathematical Model for a Lithium-Ion Battery/Electrochemical Capacitor Hybrid System. *Journal of the Electrochemical Society*, **152**(8), A1682–A1693.

- Smith, Kandler, & Wang, Chao-Yang. 2006. Power and thermal characterization of lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles. *Journal of Power Sources*, **160**, 662–673.
- Tran, T. D., Spellman, L. M., Pekala, R. W., Goldberger, W. M., & Kinoshita, K. 1995. Graphitized Needle Cokes and Natural Graphites for Lithium Intercalation. *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, 3297.
- Wang, G.X., Bradhurst, D.H., Dou, S.X., & Liu, H.K. 1998. Structural and Electrochemical Characteristics of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$  for Secondary Lithium batteries. *IEEE*, 375–380.
- Wu, J., Srinivasan, Venkat, Xu, J., & Wang, C.Y. 2002a. Newton-Krylov-Multigrid Algorithms for Battery Simulation. *Journal of the Electrochemical Society*, **149**(10), A1342–A1348.
- Wu, Mao-Sung, Liu, K.H., Wang, Yung-Yun, & Wan, Chi-Chao. 2002b. Heat dissipation design for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **109**, 160–166.
- Wu, Mao-Sung, Lin, Chang-Yen, Wang, Yung-Yun, Wan, Chi-Chao, & Yang, C.R. 2006. Numerical simulation for the discharge behaviors of batteries in series and/or parallel-connected battery pack. *Electrochimica Acta*, **52**, 1349–1357.
- Zhang, Q., & 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**, 880–886.

# Nomenclatura

a	área interfacial específica $m^2/m^3$
c	concentración de iones de litio en el electrolito $mol/m^3$
$c_s$	concentración de iones de litio en el electrodo $mol/m^3$
D	coeficiente de difusión de la sal en el electrolito $m^2/s$
$D_s$	coeficiente de difusión de iones de litio en el electrodo $m^2/s$
F	constante de Faraday $96,487C/mol$
$f_{\pm}$	activity of the salt in the electrolyte $mol/m^3$
$i_1$	densidad de corriente en el electrodo $A/m^2$
$i_2$	densidad de corriente en el electrolito $A/m^2$
I	densidad de corriente total $A/m^2$
$j_{Li}$	flux de iones de litio en la interfase electrodo-electrolito $mol/cm^2s$
<b>N</b>	flux de transporte de masa $mol/m^2$
<b>R</b>	término de reacción en el balance de masa $mol/m^3s$
R	constante de los gases $8.314J/molK$
$R_f$	coeficiente de resistencia de película $\Omega m^2$
$R_s$	radio de la partícula esférica del electrodo $m$
T	temperatura del sistema $C$
t	tiempo de operación $s$
$t_+^o$	número de transporte del ion positivo

## Letras Griegas

$\delta$	espesor de región $m$
$\varepsilon$	porosidad del electrodo
$\eta$	sobrepotencial $V$
$\kappa$	conductividad eléctrica del electrolito $S/m$
$\sigma$	conductividad eléctrica del electrodo $S/m$

## Índices

a	ánodo
s	separador
c	cátodo
T	concentración máxima de litio en el electrodo
0	condición inicial