

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Modelado de parámetros y cinéticas de carga-descarga en
celdas de ión litio ^(*)**

por **María Sol Bortulé**

Directores

Dr. Fabio Daniel Saccone

Dr. Ruben Oscar Weht

^(*) Trabajo de Seminario para optar al título de Ingeniera en Materiales

**República Argentina
2023**

Resumen

En el presente trabajo se realizó el modelado electroquímico de celdas de ion litio con electrodos de LiFePO_4 como material catódico, MCMB como material anódico, una solución 1M de LiPF_6 en disolventes orgánicos como electrolito y empleando un separador de fibra de vidrio. Una vez confeccionado el modelo, se simularon diversas curvas de descarga para una celda tipo Swagelok que se contrastaron con curvas de bibliografía para su validación.

El modelo empleado es el fomulado por Doyle-Fuller-Newman, conocido como DFN. Este modelo implementa ecuaciones de conservación de masa y carga, transporte iónico en electrolito y difusión de Li en los materiales activos y lo hace sobre un electrodo poroso, modelado como una serie de partículas esféricas.

La herramienta empleada para implementar el modelo es PyBaMM: Python Battery Mathematical Modeling una librería de Python *open-source* que incluye diversos módulos con las ecuaciones a resolver y protocolos para discretizar y resolver la modelización.

Para confeccionar el modelo, se lo debe alimentar con diversos parámetros obtenidos de la caracterización de celdas reales. En este trabajo, se realiza la caracterización física de los electrodos mediante calibre y micrómetro, la electroquímica mediante la tecnica de espectroscopia de impedancia electroquímica y finalmente una caracterización por imágenes superficial mediante SEM y volumétrica mediante SEM-FIB.

Se obtuvieron valores experimentales de los coeficientes de difusión de Li en ambos materiales activos, parámetros dimensionales y distribuciones de tamaños de partículas que fueron implementados en el modelo.

Finalmente se lograron validar las hipótesis del modelo, y simular las curvas de descarga mencionadas obteniéndose resultados que aproximan con buen acuerdo a las curvas reportadas en bibliografía.

Abstract

In the present work, the electrochemical modeling of lithium ion cells was carried out with LiFePO_4 electrodes as cathode material, MCMB as anode material, a 1M LiPF_6 solution in organic solvents and using a glass fiber separator. Once the model was made, various discharge curves for a Swagelok-type cell were simulated, which were contrasted with bibliographic curves for validation.

The model used is the one formulated by Doyle-Fuller-Newman, known as DFN. This model implements equations of conservation of mass and charge, ionic transport in electrolyte, and diffusion of Li in active materials, and it does so on a porous electrode, modeled as a series of spherical particles.

The tool used to implement the model is PyBaMM: Python Battery Mathematical Modeling, an open-source Python library that includes various modules with the equations to be solved and protocols to discretize and solve the modeling.

To make the model, it must be fed with various parameters obtained from the characterization of real cells. In this work, the physical characterization of the electrodes is carried out by means of caliper and micrometer, electrochemical by means of the electrochemical impedance spectroscopy technique and finally a characterization obtaining superficial images by means of SEM and volumetric by means of SEM-FIB.

Experimental values of the diffusion coefficients of Li in both active materials, dimensional parameters and particle size distributions that were implemented in the model were obtained.

Finally, it was possible to validate the hypotheses of the model, and simulate the aforementioned discharge curves, obtaining results that approximate the curves reported in the bibliography with good agreement.

Agradecimientos

A mis padres, Elvio y Patricia, por fomentar mis curiosidades y acompañarme a lo largo de toda la carrera.

A mis hermanas, Vicky y Angie, por escucharme y alentarme durante todo este maravilloso pero arduo recorrido.

A mis directores, Ruben y Fabio, por su buena predisposición para resolver las dudas y dificultades que surgieron a lo largo de la realización de este trabajo y por guiarme tanto en cuestiones experimentales, de modelización y de escritura del presente trabajo. Hicieron de esta, una experiencia fructífera en mi formación.

Al departamento de Física de Materia Condensada, por permitirme usar el cluster de cálculo. En especial, a Joaquín Torres quien configuró los programas durante los primeros meses que me permitieron realizar este trabajo.

Al Instituto Sabato, CNEA, UNSAM y la fundación Hermanos Rocca, instituciones que me permitieron percibir una formación de altísima calidad y una beca económica.

A Augusto, por ser un sostén multifunción en lo personal y académico.

A Tomito, Flavio y Gon, mis queridos amigos que hicieron que estos años sean divertidos y me acompañaron y motivaron en todo momento.

A Sofia Gómez, Jorge Acosta y Jorge Thomas de Misión Litio de YTEC quienes me asistieron con todas las tareas experimentales y diversas consultas técnicas y fueron cruciales en la realización de este trabajo.

A la Misión Tecnologías de Caracterización de YTEC, cuyo excelente trabajo de obtención de imágenes por SEM y SEM-FIB y post-procesamiento de las mismas, fue fundamental para la realización del presente trabajo.

Índice

Resumen.....	1
Abstract.....	2
Agradecimientos.....	3
Abreviaturas y definiciones.....	6
Introducción.....	7
Objetivos.....	9
1. Generalidades y simulaciones de baterías.....	10
1.1 Generalidades de celdas electroquímicas.....	10
1.2 Clasificación de celdas electroquímicas.....	11
1.3 Geometría de celdas electroquímicas.....	11
1.4 Funcionamiento general de una celda de ión-litio.....	13
1.5 SEI / CEI: Ciclados de estabilización y <i>forming</i>	14
1.6 Materiales activos anódicos y catódicos.....	15
1.6.1 Materiales Anódicos.....	16
1.6.1.1 Materiales basados en reacciones de conversión.....	16
1.6.1.2 Materiales basados en reacciones de aleación.....	16
1.6.1.3 Materiales basados en reacciones de intercalación.....	17
1.6.1.4 Grafito: MesoCarbon MicroBeads - MCMB.....	17
1.6.2 Materiales Catódicos.....	18
1.6.2.1 Óxidos laminares mixtos de litio y metales de transición.....	19
1.6.2.2 Espinela.....	19
1.6.2.3 Óxidos laminares ricos en litio – “Li rich”.....	20
1.6.2.4 Olivinas.....	21
1.6.2.5 LiFePO ₄	21
1.7 Modelos computacionales.....	23
1.7.1 Modelos Físicos.....	24
1.7.2 Modelo DFN.....	25
2. Desarrollo experimental, caracterización y obtención de parámetros.....	30
2.1 Preparación de pinturas de materiales activos.....	30
2.1.1 Pinturas elaboradas.....	31
2.1.1.1 Catódicas – LFP.....	31
2.1.1.2 Anódicas – Grafito.....	32
2.2 Conformado de celdas Swagelok simples y “T”.....	32
2.3 Fundamentos de EIS y definiciones.....	35
2.3.1 Técnica de EIS.....	36
2.3.2 Elementos circuitales y circuitos equivalentes.....	37
2.4 Mediciones EIS.....	41
2.5 Resultados EIS - Curvas, ajustes y parámetros.....	44
2.6 Caracterización y resultados SEM/SEM-FIB.....	48
2.6.1 SEM – Morfología y distribución de partículas del MCMB.....	49
2.6.2 SEM – Morfología y distribución de partículas del LFP.....	50
2.6.3 SEM – Separador.....	52
2.6.4 SEM – FIB – Caracterización volumétrica del LFP.....	53
3. PyBaMM, Simulación y Cálculos.....	54
3.1 PyBaMM.....	54
3.2 Parámetros, discretización y resolución.....	55
3.3 Simulación, resultados y validación del modelo.....	58
3.3.1 Sensibilidades de la simulación a parámetros de interés.....	60

4. Conclusiones.....63
5. Trabajos a futuro.....64
Referencias.....65

Abreviaturas y definiciones

LFP – LiFePO_4

MCMB – MesoCarbon MicroBeads

SEI – Solid Electrolyte Interphase

CEI – Cathode Electrolyte Interphase

DFN – Doyle-Fuller-Newman

SPM – Single Particle Model

SPMe – Single Particle Model with electrolyte

SEM – Scanning Electron Microscope

SEM-FIB – Focused Ion Beam Scanning Electron Microscope

XRD – X-Ray Diffraction

LCO – LiCoO_2

PVDF - Fluoruro de polivinilideno

NMP – N-metil 2-pirrolidona

EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy

FRA – Frequency Response Analyzer

MA – Material Activo

PA – Pintura Anódica

PC – Pintura Catódica

ETC – Electrodo celda T Catódico

ETA – Electrodo celda T Anódico

T-C – Celda T Catódica

T-A – Celda T Anódica

SoC – State of Charge

SoH – State of Health

P2D – Pseudo 2Dimensional

OCP – Open Circuit Potential

Introducción

Las baterías se han convertido en uno de los principales sistemas de almacenamiento de energía y alimentación de muchas de las tecnologías de uso cotidiano, permitiendo la portabilidad de dispositivos tecnológicos como las computadoras portátiles y los teléfonos celulares. En los últimos años se ha sumado una aplicación de altos requerimientos para las baterías: La electromovilidad, que juega un rol crucial en la descarbonización del planeta. En el marco de la transición energética, que tiene como principal objetivo la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, se pone especial foco en la investigación y desarrollo de baterías con dos objetivos principales: El primero es, como se mencionó anteriormente, su aplicación como sistema de almacenamiento de energía para vehículos eléctricos, que reemplacen paulatinamente los vehículos a combustión. En segundo lugar, para almacenamiento estacionario de energía proveniente de fuentes renovables como la eólica y la solar, que por su natural intermitencia requieren de sistemas de almacenamiento para optimizar su uso. Solo la simultaneidad de estas dos aplicaciones contribuye efectivamente a la reducción de emisiones de carbono ya que el uso de vehículos eléctricos es tan amigable con el medioambiente como lo sea la fuente de energía que genera la electricidad que los alimenta.

La necesidad de alcanzar la *performance* de vehículos a combustión para que la transición a la electromovilidad sea realista es un desafío que implica principalmente aumentar los km de autonomía por carga, disminuir el tiempo de carga y acrecentar la densidad de energía y potencia que la batería puede entregar al motor. Además, si se consideran los objetivos de la COP21 se pretende que el 20% de los nuevos vehículos en los países que adhirieron al compromiso sean eléctricos para el 2030.

Es en este contexto en el que se investiga el uso de nuevos materiales, la optimización de los procesos de fabricación y su implementación en baterías para suplir la creciente demanda cumpliendo los requisitos de seguridad y requerimientos en servicio de los dispositivos. Uno de los caminos para el desarrollo de las baterías es a través de modelos computacionales que reproduzcan y predigan el comportamiento de baterías reales, agilizando el proceso de desarrollo y optimización tan vertiginoso que se requiere.

En el presente trabajo se realizó el modelado computacional de una celda de ión-litio implementando el modelo físico DFN (Doyle-Fuller-Newman) a través de la herramienta PyBaMM. Esta es una librería de Python que incluye las ecuaciones diferenciales acopladas que describen los distintos fenómenos físicos que ocurren en una batería y permite la discretización y resolución de

las mismas. Este modelo se alimenta de numerosos parámetros inherentes a los diferentes procesos físico-químicos que ocurren en una celda, motivo por el cual algunos parámetros relevantes y relativamente accesibles se caracterizaron mediante distintas técnicas como espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), SEM y SEM-FIB, mientras que otros más complejos se extrajeron de literatura.

Finalmente, se simuló curvas de descarga de una celda a diferentes velocidades de descarga y se compararon con curvas de bibliografía para validar el modelo.

Objetivos

Los objetivos del presente trabajo son:

- Estudiar los fundamentos de funcionamiento de las celdas de ion-litio, los materiales activos que las componen, el modelo computacional propuesto y las técnicas de caracterización empleadas.
- Ensamblar pinturas anódicas y catódicas, electrodos y celdas para la obtención de parámetros *input* al modelo.
- Realizar ciclados electroquímicos y mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en celdas y hemiceldas para su caracterización electroquímica.
- Caracterizar superficial (SEM) y volumétricamente (SEM-FIB) los electrodos conformados.
- Obtener los parámetros que alimentan al modelo a partir del procesamiento y ajuste de los datos experimentales.
- Modelar mediante software desarrollado en Python (PyBaMM) celdas de ion-litio tipo Swagelok con electrodos de LiFePO_4 -MCMB considerando el modelo DFN (Doyle-Fuller-Newman) y los parámetros obtenidos.
- Simular diversas curvas de descarga para la celda modelada y validarla contra curvas experimentales.
- Analizar la influencia e importancia de algunos parámetros de interés en el comportamiento del modelo propuesto.

1. Generalidades y simulaciones de baterías.

1.1 Generalidades de celdas electroquímicas

Una celda electroquímica es un dispositivo formado principalmente por dos electrodos un separador y un electrolito. Los electrodos están conformados por diferentes materiales activos que almacenan energía química y permiten mediante reacciones redox convertirla en energía eléctrica, que puede ser aprovechada al conectarla a un circuito externo. Las celdas son las unidades elementales que conforman una batería: un arreglo de celdas conectadas en serie y/o paralelo con una configuración diseñada en función de obtener una diferencia de potencial y una capacidad de almacenamiento de carga específicas. Constan de cuatro componentes principales [Jiang, 2015] :

- El ánodo o electrodo negativo es el material donde ocurre la reacción de oxidación entregando electrones a un circuito externo. Debe ser un eficiente agente reductor, presentar alta capacidad específica (Ah/g), buena conductividad iónica y electrónica, ser estable en presencia del electrolito y a lo largo de diversos ciclos de carga y descarga, de bajo costo y de fabricación sencilla que permita su escalado.
- El cátodo o electrodo positivo es el material que recibe electrones del circuito externo, reduciéndose. Este debe ser un eficiente agente oxidante a diferencia del material anódico, pero comparte el resto de los requerimientos.
- El separador se emplea en conjunto con el uso de electrolitos líquidos. Consta de una membrana aislante eléctricamente y porosa que permite el paso de los iones de un electrodo hacia el otro que migran por el electrolito y a través de los poros, pero no permite el transporte de electrones que cortocircuitaría la celda impidiendo su aprovechamiento.
- El electrolito, conductor iónico pero no electrónico que proporciona el medio para el transporte de iones y la transferencia de carga entre electrodos. Típicamente es líquido ya sea una solución salina, ácida o básica pero puede ser orgánico. También existen electrolitos sólidos que además del transporte iónico cumplen la función de separador evitando el cortocircuito de la celda.

Además de estos componentes principales, las celdas son selladas de diversas maneras para prevenir las fugas de electrolito. Pueden contar con venteos para eliminar productos gaseosos que pueden producirse en los primeros ciclos de carga y descarga durante la formación del SEI (Solid Electrolyte Interphase o Interfase Sólida con electrolito) y/o CEI (Cathode Electrolyte Interphase – Interfase entre el catodo y el electrolito), productos de reacciones irreversibles entre electrodos y

electrolito que pueden formar un recubrimiento pasivante sobre ánodo (SEI) y cátodo (CEI) según la química de la celda, esto se describirá mejor en la sección 1.5. A las celdas se adicionan terminales conductores que posibilitan su conexión en la configuración deseada, son etiquetadas y se introducen en carcasas contenedoras con dimensiones y materiales estipulados por normas internacionales que dan soporte mecánico al conjunto, facilitan la instalación y promueven la seguridad de la batería en servicio. [Acosta, 2009]

1.2 Clasificación de celdas electroquímicas

Las celdas pueden ser primarias, donde la reacción involucrada es irreversible, convirtiéndolas en celdas de un solo uso, o bien celdas secundarias donde la reacción es reversible dando lugar a celdas que pueden ser recargadas al entregarles una corriente en la dirección opuesta a la corriente de descarga.

Algunas celdas primarias son las alcalinas ($\text{Zn (s) | ZnO (s) || MnO}_2 \text{ (s) | Mn}_2\text{O}_3 \text{ (s)}$) que alimentan controles remotos o juguetes, las de Pb-ácido ($\text{Pb (s) | PbSO}_4 \text{ (s) || H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq) || PbO}_2 \text{ (s) | Pb (s)}$) empleadas en diversos vehículos o las de mercurio ($\text{Hg (l) | Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (s) || Hg}_2\text{SO}_4 \text{ (s) | Hg (l)}$) prácticamente discontinuadas debido a su toxicidad para el ser humano y el medio ambiente, pero aún utilizadas en dispositivos como relojes o calculadoras. Si bien las baterías primarias aun tienen un amplio campo de aplicación, son las secundarias las que prevalecen en la actualidad debido a su reutilizabilidad y reciclabilidad. Las baterías secundarias, además de ser recargables, son caracterizadas por su alta densidad de energía, alta velocidad de descarga, curvas de descarga plana y el buen rendimiento a baja temperatura. Sus densidades de energía son aceptables frente a las de las primarias. A máxima carga, la retención de la misma es más pobre que la mayoría de las primarias. Las baterías de ión – litio pertenecen al grupo de baterías secundarias, y son el objeto de estudio de este trabajo. Sin embargo, existen diversos tipos de electrodos y electrolitos, con diferentes mecanismos y características haciendo del concepto de baterías de ión – litio, uno muy amplio. Más adelante en las secciones 1.6.1 y 1.6.2 se describirán haciendo énfasis en los materiales empleados en este trabajo.

1.3 Geometría de celdas electroquímicas

Existen varias geometrías de celdas comerciales, las mas conocidas son cilíndricas, botón, bolsa o “pouch” y prismáticas y se presentan en el esquema a continuación:

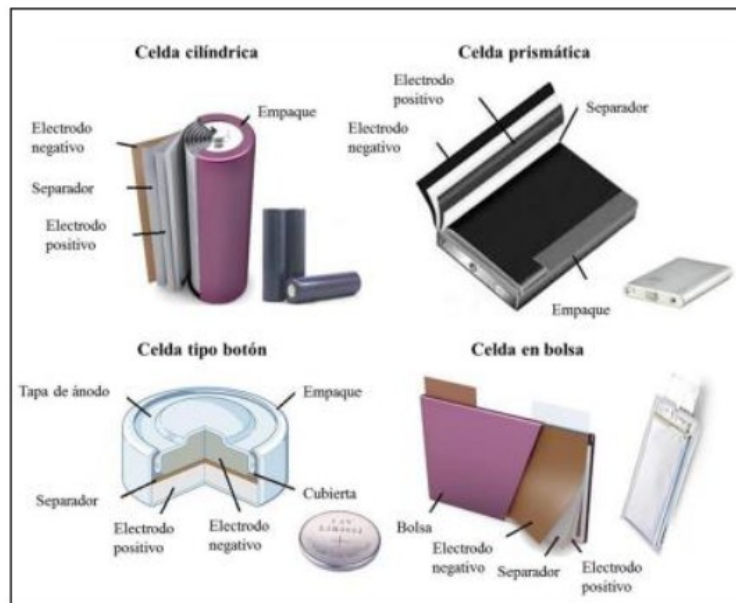


Figura 1: Tipos de celdas comerciales, tomada de [Farre, 2022].

En el marco de la realización de ensayos electroquímicos, son de amplio uso las celdas tipo Swagelok. Estas son reutilizables, de simple ensamblado, herméticas y suelen ser empleadas para evaluar electrodos en forma de disco.

Las celdas Swagelok constan de una carcasa plástica con 2 o 3 orificios según sea el caso de celdas simples o celdas “T” respectivamente. Dentro de esos orificios se introducen barras cilíndricas de acero que cumplen la función de colector. A los colectores se les adicionan una virola y contra virola, que impiden el contacto del interior de la celda con la atmósfera. Sobre estos colectores, se disponen los electrodos con el separador en el medio y se adiciona el electrolito procurando que moje a todos los componentes. Este tipo de celdas fueron montadas en este trabajo en las dos configuraciones mencionadas anteriormente: La celda simple y la tipo “T”, esquematizadas en la siguiente figura, en función de los ensayos a realizar.

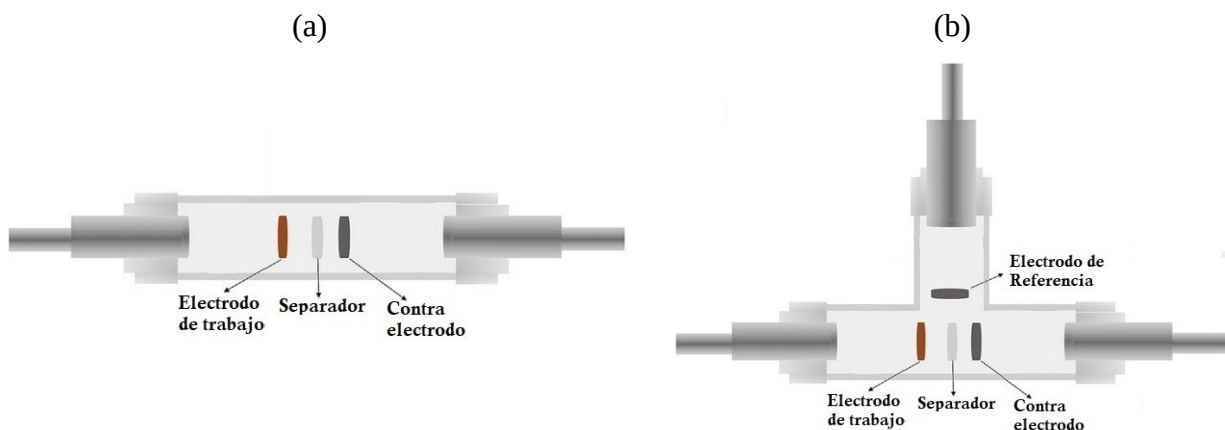


Figure 2: Esquema de una celda Swagelok (a) Simple y (b) “T”.

1.4 Funcionamiento general de una celda de ión-litio

Durante la descarga, al conectar la celda a una carga externa, ocurre la oxidación del material activo del ánodo o electrodo negativo entregando electrones que fluirán a través del circuito externo hacia el electrodo positivo o cátodo donde este material se reducirá aceptando estos electrones. El circuito eléctrico se completa por el flujo de iones que ocurre en el electrolito: los aniones migran hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo.

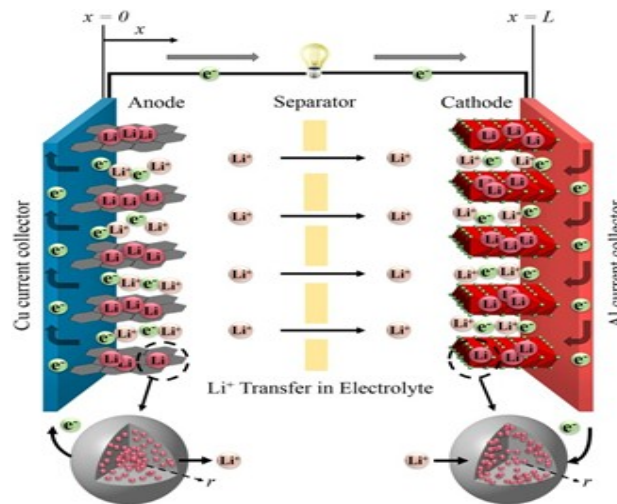
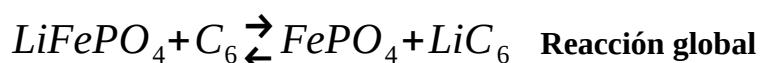


Figura 3: Esquema del funcionamiento de una celda de ion-litio durante el proceso de descarga. Tomada de [Jiang, 2016].

En el proceso de carga, el flujo de corriente se invierte: La oxidación tiene lugar en el electrodo positivo y la reducción en el electrodo negativo. Análogamente, se invierte el flujo iónico. Como el ánodo es por definición el electrodo donde ocurre la oxidación, el electrodo positivo es ahora el ánodo y el negativo es el cátodo.

Dado que cambia la polaridad de los electrodos según el proceso que esté ocurriendo, a lo largo de este trabajo se referirá a cátodo y ánodo como los electrodos donde ocurren la reducción y oxidación respectivamente durante el proceso de descarga.

A continuación se presentan las hemirreacciones reversibles que ocurren en el cátodo, ánodo y la reacción global que ocurre en la celda de ión - Li, con la química específica empleada en este trabajo. Se ahondará en estos materiales en las secciones 1.6.2.5 y 1.6.1.4



Como se observa en las reacciones, ambos procesos implican la intercalación de Li tanto en la estructura gráfica del material anódico como en la estructura del FePO_4 del material catódico. El Li, de pequeño tamaño, se intercala y desintercala de intersticios vacantes presentes en estas estructuras y migra a través del electrolito entre ambos electrodos. Por este motivo, el mecanismo de funcionamiento se conoce como “rocking chair” donde se asocian los procesos reversibles de desintercalación, migración en electrolito e intercalación de Li en los electrodos al vaivén de una silla mecedora. [Reddy, 2011],[Jiang, 2015]

1.5 SEI / CEI: Ciclos de estabilización y *forming*

El SEI (Solid Electrolyte Interphase) y CEI (Cathode Electrolyte Interphase) son compuestos que se depositan sobre el ánodo y cátodo respectivamente. Estos compuestos son producto de las reacciones irreversibles que ocurren entre los materiales activos y el electrolito líquido. Su composición y características son diversas, ya que dependen de la química de la celda (naturaleza química de los electrodos y el electrolito) pero también de las condiciones de operación de la misma. Estos compuestos se depositan en la superficie de los materiales activos generalmente formando un recubrimiento pasivante que evita la continua degradación de los electrodos y permite la migración de iones a través de ella, posibilitando el funcionamiento de la celda. Además, si esta reacción ocurre de manera continua, se agota el electrolito inhibiendo parcial o totalmente las propiedades de transporte del mismo. Aunque en este trabajo no se ahonda en las características de estos recubrimientos, es importante mencionar que una vez ensamblada una celda o hemicelda estas se someten a 10 ciclos de carga y descarga a baja corriente con el fin de permitir la formación de un recubrimiento estable y adherente que permita el intercambio iónico en la interfaz sólido-líquido y evite la continua degradación de los materiales activos y del electrolito. En este trabajo se emplearon grafito en la forma de MCMB (MesoCarbon MicroBeads) como material anódico que en presencia del electrolito LiPF_6 , presenta formación de SEI, y LiFePO_4 como material catódico que no presenta formación de CEI en presencia de este electrolito.[An, 2016][Heiskanen, 2019]

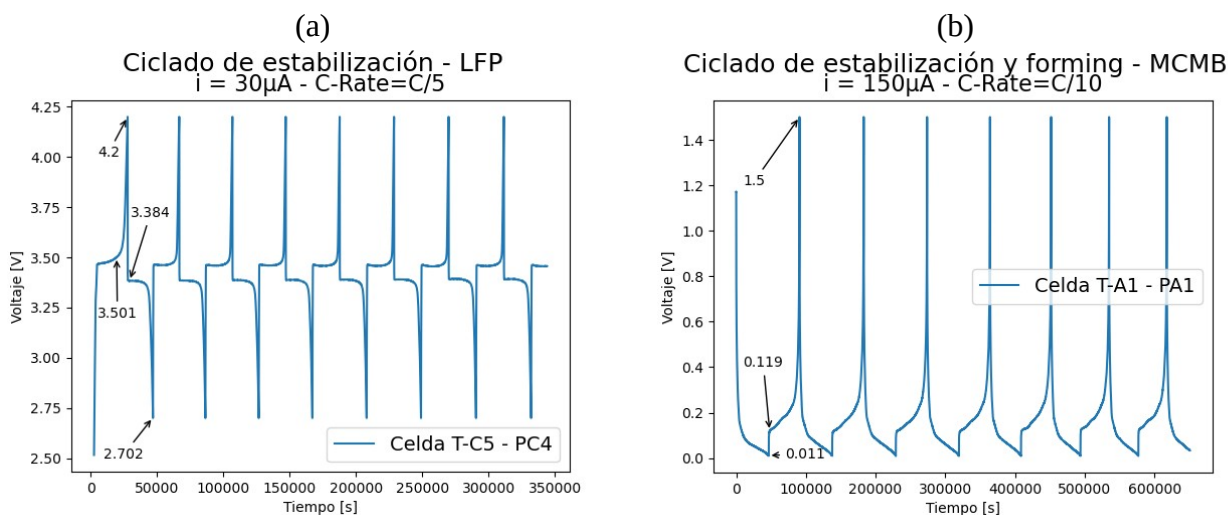


Figure 4: Ciclados de (a) Estabilización hemicelda LFP y (b) Estabilización y forming del SEI hemicelda MCMB.

En la Figure 4, se presentan 8 ciclados de estabilización y forming obtenidos para dos hemiceldas: catódica y anódica descritas en las Tablas 1 y 2 respectivamente, ambas con un contra electrodo y una referencia de Li metálico. Se pueden observar los voltajes de operación de cada material, siendo entre 2,7 V y 4,2 V para la hemicelda de LFP y 0,01 V y 1,5 V para la hemicelda de MCMB. También se observa el *plateau* de potencial para la hemicelda de LFP, con pequeñas variaciones entre carga (3,501 V) y descarga (3,384 V), mientras que el MCMB no lo presenta. En cambio, la hemicelda anódica presenta un salto de potencial muy rápido al comienzo de la carga (0,011 V a 0,119 V) mientras que en descarga el potencial cae de forma mas suave. Estas variaciones abruptas en las curvas para el MCMB, podrían deberse a las características del material ya que al ser mesoporoso y tortuoso, puede requerir de variaciones en el potencial para impulsar la movilidad del Li.

1.6 Materiales activos anódicos y catódicos

La elección del par de materiales anódicos y catódicos debe maximizar la capacidad de almacenamiento por unidad de masa y la tensión de operación de la celda, sin embargo hay que tener en cuenta otros factores como la reactividad que presentan con los compuestos del electrolito y la posibilidad de que estas reacciones formen o no los recubrimientos pasivantes ya mencionados. También debe considerarse que el electrolito debe soportar la tensión entre los electrodos sin degradarse, factor relevante en el empleo de electrolitos acuosos donde a 1.23 V ocurre la descomposición del agua. A estos factores se agrega que los elementos que los componen deben ser abundantes, baratos y no tóxicos, los materiales sintetizados deben ser estables a un alto número de ciclos de carga y descarga y permitir el escalado de la producción. Finalmente, debe tenerse en

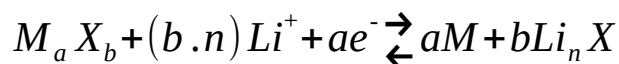
cuenta que estos materiales tengan baja solubilidad en el electrolito, de modo de impedir la migración de material activo de un electrodo a otro, fenómeno conocido como *cross-over*, que disminuye paulatinamente las prestaciones del dispositivo. [Acosta, 2009]

Considerando específicamente las celdas secundarias o recargables, encontramos una subclasificación según el mecanismo empleado por los materiales anódicos y catódicos para acumular energía.

1.6.1 Materiales Anódicos

1.6.1.1 Materiales basados en reacciones de conversión

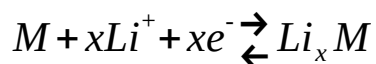
Conforman electrodos con gran capacidad teórica y bajo costo de producción. Se basan en la siguiente reacción de conversión:



Donde M es un metal de transición, X es un anión y n es la carga del mismo. Compuestos como óxidos, sulfuros, fluoruros, fosfuros y nitruros de metales de transición pueden presentar altas capacidades específicas y permiten elegir, en función del tipo de compuesto, el voltaje de operación de la celda. Otra ventaja que presentan respecto a los materiales de intercalación, que son los mas empleados hoy día, es que permiten independizarse del litio: Dado que los materiales intercalan al ion en su estructura cristalina es ventajoso el litio por su pequeño radio atómico. Estos materiales que permiten almacenar energía por reacciones de conversión, podrían trabajar con otros cationes de mayor tamaño, que son mas abundantes y simples de extraer y procesar como el Na^+ o K^+ . Sin embargo, presentan algunas dificultades en su implementación. Principalmente, estas reacciones presentan una reversibilidad limitada, por lo que los electrodos sufren una perdida constante y considerable de capacidad a lo largo de los distintos ciclos de carga y descarga de la celda. Además, estas reacciones generan un apreciable cambio de volumen que va en detrimento de la estabilidad mecánica de los materiales y del SEI que se rompe y regenera en cada ciclo, degradando los componentes de la celda. [Rodríguez, 2020]

1.6.1.2 Materiales basados en reacciones de aleación

Principalmente estudiados para materiales anódicos, se trata de sustancias y compuestos capaces de formar aleaciones con Li, tal es el caso de Si, Ge y Sn. Se basan en la siguiente reacción general:



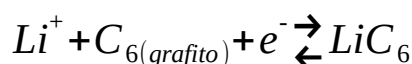
Presentan una capacidad volumétrica hasta 10 veces mayor que los ánodos de intercalación más empleados de grafito, lo que significa que un electrodo con igual capacidad que el grafito ocuparía significativamente menos volumen, factor que toma relevancia a la hora de pensar en un vehículo eléctrico. Sin embargo, presentan un problema similar a los materiales basados en reacciones de conversión donde la expansión volumétrica puede llegar al 300% generando ruptura del SEI y en consecuencia una constante degradación del electrolito que continúa reaccionando con el electrodo en cada ciclo de carga y descarga. Por este motivo se prevé que recién serán parte de la futura generación de electrodos, sin embargo dado que al día de hoy quedan varias problemáticas por solucionar.

1.6.1.3 Materiales basados en reacciones de intercalación

La intercalación es el proceso por el cual un ión se incorpora de forma reversible en sitios vacantes de una red cristalina. A pesar de que las capacidades que presentan este tipo de materiales es modesta respecto a los otros tipos de materiales, este mecanismo minimiza el cambio de volumen y las tensiones mecánicas que ocurren durante la inserción y extracción cíclica de iones alcalinos, confiriendo a estos materiales alta reversibilidad y estabilidad estructural a lo largo de los diferentes ciclos.

1.6.1.4 Grafito: MesoCarbon MicroBeads - MCMB

El grafito es el material más representativo de este grupo donde el proceso de intercalación ocurre a 0,25 V (vs Li/Li⁺) y la reacción que lo representa es la siguiente:



Es un material barato, simple, estable y con capacidades prácticas comprendidas entre 360 y 372 mAh/g. En este trabajo se emplearon ánodos de grafito sintético comercial en la forma de MesoCarbon MicroBeads (MCMB). El MCMB es un grafito artificial que se obtiene a partir de la grafitización de brea de petróleo o alquitrán de hulla. Posee alta densidad de empaquetamiento lo que garantiza alta densidad de energía almacenada. Presenta una baja área superficial, lo que es positivo a la hora de minimizar la disminución gradual e irreversible de capacidad del material generada por las reacciones de formación del SEI. Su morfología es de micro esferas con tamaños entre los 5 µm y 30 µm con superficies semi facetadas que facilitan el ingreso de los iones de Li⁺. En cuanto a su estructura cristalina, y según los resultados de XRD que se reportan en [Yan, 2022], diversas muestras de MCMB analizadas presentan el pico característico del plano (002) en la posición 2θ=26,55°, indicando la presencia de la estructura hexagonal típica de los materiales carbonosos.

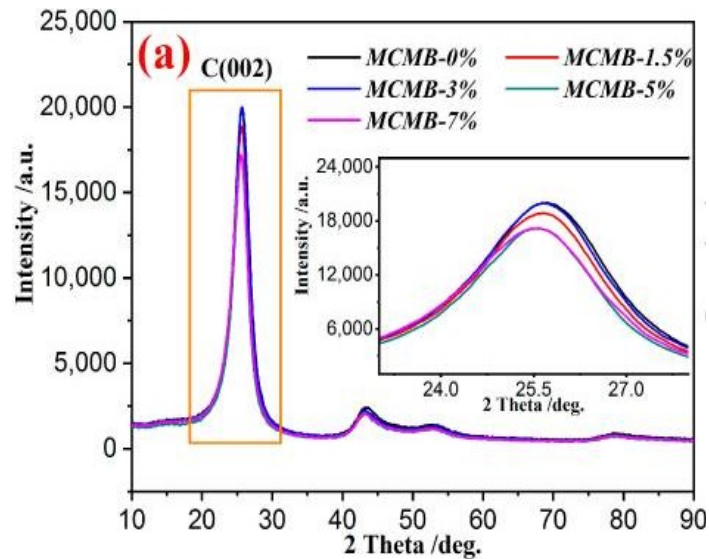


Figure 5: Espectro DRX realizado a diversas muestras de MCMB. [Yan, 2022]

El ión de litio se intercala en los centros de la celda hexagonal, en el espacio entre las láminas de grafeno que conforman al grafito dando lugar al compuesto LiC_6 cuando la celda está totalmente cargada.

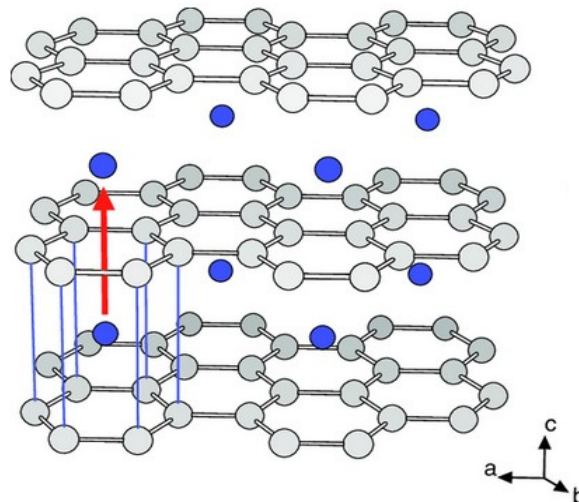


Figure 6: Átomos de Li intercalados en la estructura hexagonal del grafito.

1.6.2 Materiales Catódicos

Dado que los materiales anódicos en general tienen capacidades superlativas sobre los materiales catódicos, son estos últimos los que limitan la *performance* de las baterías y por eso se prioriza la optimización y desarrollo de nuevos materiales catódicos. En todos estos materiales, la acumulación de energía se da por intercalación de Li en la estructura cristalina de diversos tipos de óxidos metálicos.

1.6.2.1 Óxidos laminares mixtos de litio y metales de transición

Los compuestos de fórmula general LiMO_2 , siendo M un metal de transición como Co, Ni, Mn representan los materiales catódicos más exitosos, ya que presentan una estructura cristalina laminar que brinda al ion de Li con diversos caminos favorables para la difusión. Entre ellos se encuentra el LiCoO_2 , el primer material utilizado como cátodo para celdas de ión litio y el más empleado al día de la fecha. Su estructura tridimensional consiste en láminas constituidas por octaedros de CoO_6 y los iones Li se intercalan en el espacio interlaminar de la estructura. A pesar de su alta capacidad teórica de 274 mAh/g, solo se han alcanzado hasta 150mAh/g en baterías comerciales. [Mizushima, 1980],[Goodenough, 2013]

Dentro de este grupo también se encuentran el LiMnO_2 y LiNiO_2 , con estructura similar al LiCoO_2 pero cuentan con la ventaja de reemplazar al Co, que es tóxico, con metales de transición menos nocivos para el usuario y el medioambiente. Sin embargo, ambos compuestos presentan síntesis mas complejas que limitan la escalabilidad para producción en masa.

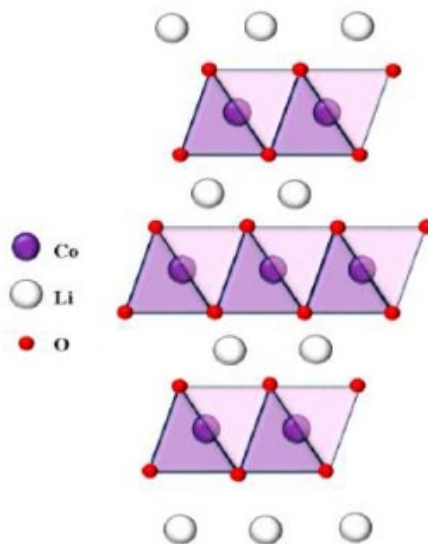


Figure 7: Estructura de óxidos metálicos laminares del tipo LiMO_2 .

1.6.2.2 Espinela

Presenta estructura tipo diamante dónde los átomos de Mn forman octaedros MnO_6 y el Li se aloja en posiciones tetraédricas. Posee una capacidad teórica de 148 mAh/g y es un material interesante debido a la abundancia y baja toxicidad del Mn.

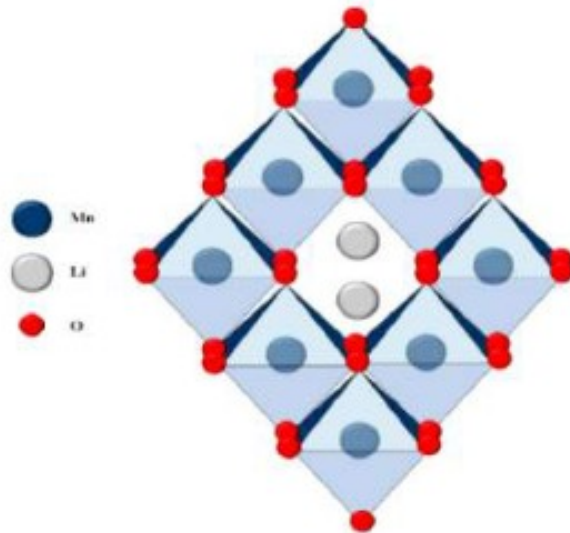


Figure 8: Estructura cristalina de la espinela de Mn.

1.6.2.3 Óxidos laminares ricos en litio – “Li rich”

Se pueden denotar con la fórmula general $\text{Li}[\text{M}^{3+}_{1-2x}\text{M}^{4+}_x\text{Li}_x]\text{O}_2$ con M principalmente Ni, Co o Mn con estructura similar a los óxidos laminares comunes pero con Li en exceso que reemplaza parcialmente a los centros metálicos.

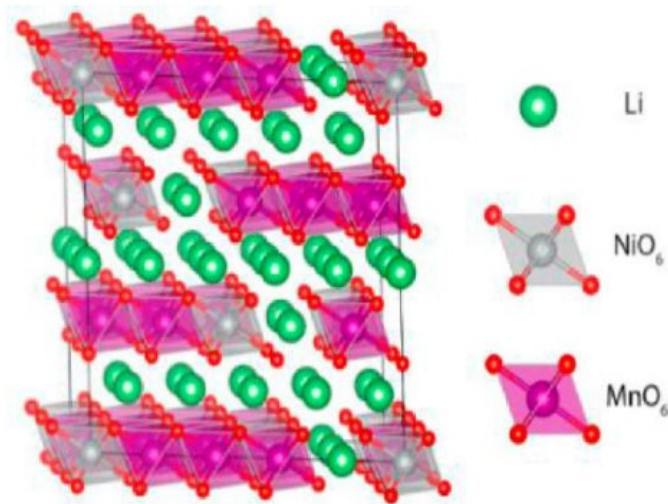


Figure 9: Estructura de óxidos metálicos tipo "Li-rich".

Inicialmente se creía que eran materiales electroquímicamente inactivos ya que una vez oxidado el centro metálico M^{3+} a M^{4+} ya no podía perder más electrones evitando así desintercalar el Li

excedente en la estructura, sin embargo presentan una alta capacidad en descarga de 270 mAh/g pero esta disminuye paulatinamente con pocos ciclos de carga/descarga.

1.6.2.4 Olivinas

Estos compuestos poseen la ventaja de que su estructura cristalina no cambia de manera significativa durante los procesos de carga (o desintercalación) y descarga (o intercalación), minimizando los fenómenos de degradación mecánica por cambios de volumen. Además, presentan un perfil casi plano de potencial durante el ciclado lo que confiere estabilidad electroquímica al sistema. Dentro de esta familia de compuestos el más estudiado es el LiFePO_4 debido a la abundancia y baja toxicidad de los elementos que contiene. Este es el material catódico empleado en este trabajo.

1.6.2.5 LiFePO_4

Pertenece, como se mencionó anteriormente, a la familia de las olivinas con estructura de red ortorrómbica en un grupo espacial Pnma . Los átomos de oxígeno en la estructura tienen una disposición hexagonal compacta, y los átomos de fósforo y hierro/litio ocupan sitios tetraédricos y octaédricos, formando octaedros de FeO_6 y de LiO_6 compartidos en los bordes paralelos al eje b . Los dos octaedros están unidos por los tetraedros PO_4 , formando una estructura tridimensional. Luego de la deslitiación, se obtiene FePO_4 que tiene esencialmente la misma estructura cristalina que el LiFePO_4 . [Hu, 2020]

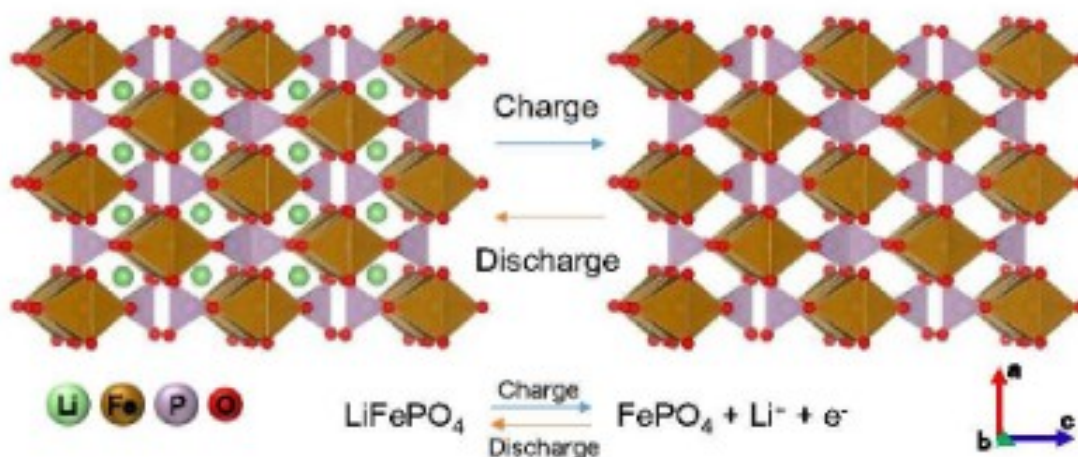


Figure 10: Estructura cristalina para el LiFePO_4 (Descarga total) y FePO_4 (Carga total) [Hu, 2020].

Considerando una descarga o litiación total desde el estado de carga completa, el cambio de volumen es solo del 6,81% lo que minimiza la atenuación de la capacidad causada por la degradación estructural que genera el cambio de volumen durante los ciclados en el largo plazo.

Es un material activo empleado como cátodo, con capacidad de almacenamiento gravimétrica teórica de 170 mAh/g similar a la alcanzable con los cátodos de LiCoO_2 (LCO), pero posee varias ventajas por sobre su antecesor: es menos contaminante, más seguro y más barato, cualidades que lo convirtieron en un material catódico altamente empleado. En las baterías de LCO, ocurre una falla catastrófica al realizar ensayos de impacto (escenario posible de emplearse esta tecnología en electromovilidad) donde ocurre la liberación rápida de oxígeno de la estructura y generación de calor provocando una explosión. En la estructura del LFP, debido al fuerte enlace P-O, no se presentan estos problemas. La evolución del potencial, como se ve en la siguiente figura, en el tiempo durante la descarga para celdas de LFP y grafito presenta un plateau de potencial en aproximadamente 3,45 V (vs Li^+/Li) que se corresponde con la transformación de fase

$\text{FePO}_4 \rightarrow \text{LiFePO}_4$.

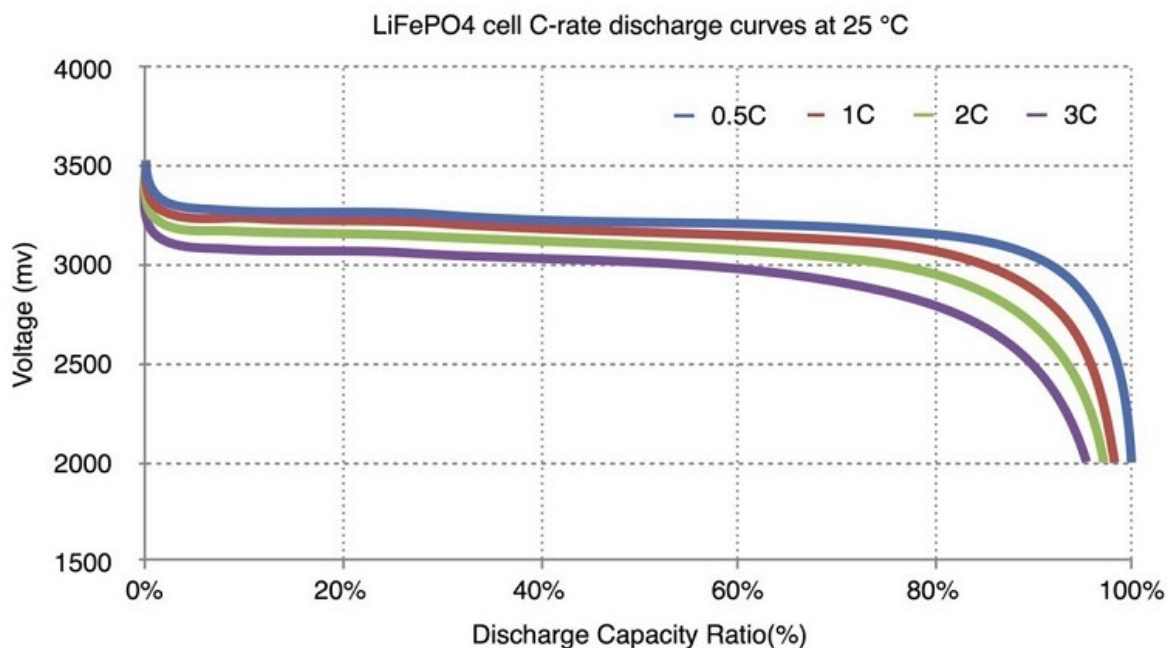


Figure 11: Cruva de descarga de celdas LFP-Grafito a diversos C-Rates y temperatura ambiente.

Del diagrama de bandas calculado para este material que se exhibe en la Figure 12 (a), se observa que el LFP presenta un band-gap de 3,92 eV lo cual indica que este material no es conductor electrónico. Este es un requerimiento importante para ambos materiales activos que es suplido con el agregado de una capa de carbono altamente conductor sobre las partículas de material activo, que

proporciona los caminos para la conducción de electrones desde y hacia los colectores metálicos como se esquematiza en Figure 12 (b). En este trabajo se empleó un aditivo conductor con el nombre comercial de “Carbono Super P”.

Las principales funciones de un aditivo conductor son mejorar o generar la conductividad electrónica del electrodo y además, absorber y retener solución de electrolito para promover el intercambio de carga.

El Carbono “SuperP”, o negro de carbón, es una forma de carbono amorfo que presenta alta superficie específica y una estructura microporosa. Al realizar la síntesis, se obtienen partículas de entre 10 y 100 nm que luego se aglomeran. El tamaño inicial de las partículas tendrá injerencia directa sobre la superficie específica y la forma en que se aglomeran determina la microporosidad del compuesto. Estas dos características, promueven una alta conductividad de esta forma de carbono y buena absorción y retención del electrolito. [Raj, 2018]

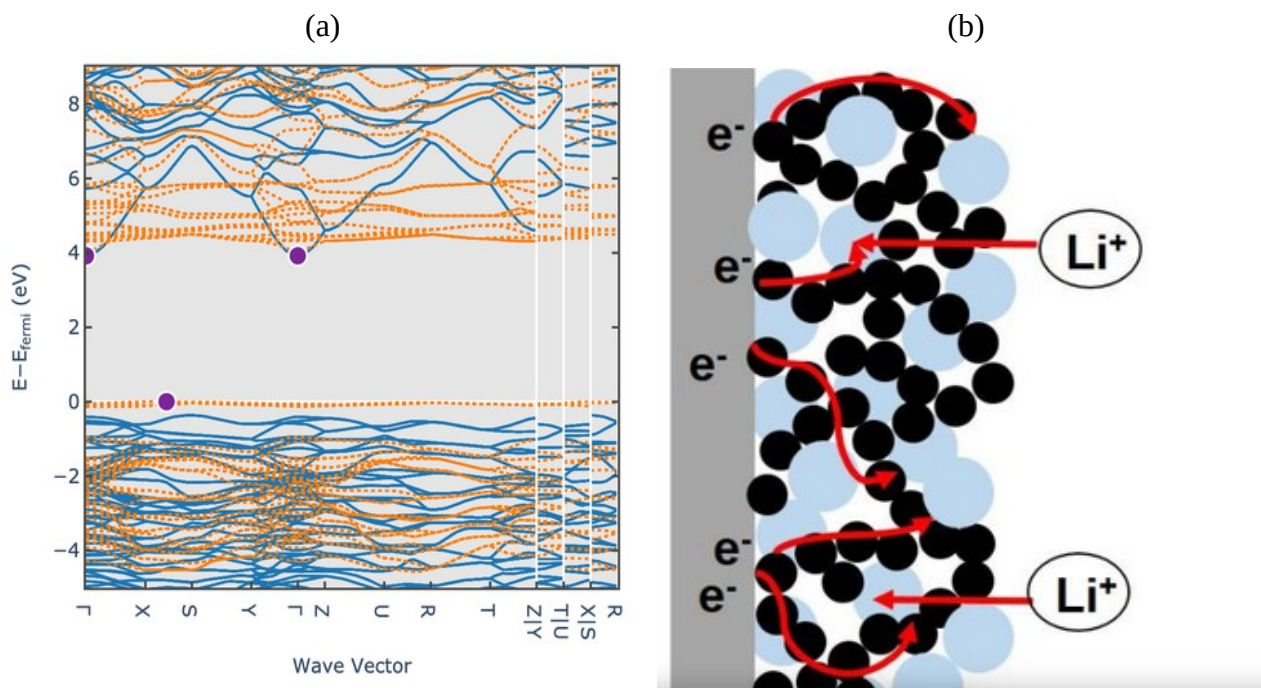


Figure 12: (a) Diagrama de bandas calculado para el LFP – [MaterialsProject, LiFePO_4 Electronic Structure]. (b) Esquema del coating de Carbono SuperP que aporta los caminos de conducción electrónica.

1.7 Modelos computacionales

Los modelos describen el comportamiento de las celdas o baterías y hay distintos enfoques para analizarlo. Generalmente los modelos pueden ser clasificados según el nivel de interpretación física, denominándose usualmente modelos de caja blanca, gris o negra.

Los modelos físicos o “*white box*” comprenden aquellos que intentan predecir lo que ocurre en un sistema a través de la resolución de balances de energía y de masa, y de la implementación de ecuaciones fenomenológicas como la ley de Ohm o la ecuación de transferencia de carga de Butler-Volmer. La química de los materiales y los fenómenos físicos, químicos y electroquímicos que ocurren en la celda pueden describirse mediante sistemas de ecuaciones diferenciales no lineales. Algunos ejemplos de estos modelos son el SPM, SPM_e [Marquis, 2019] y el DFN [Doyle, 1993], modelo empleado en este trabajo y sobre el que se ahondará más adelante.

El modelado tipo caja gris o “*gray box*” comprende principalmente la implementación de circuitos equivalentes que reproducen resultados experimentales. Se emplean combinaciones en serie o paralelo de resistores, capacitores y otros componentes pasivos para construir un circuito que replique las propiedades medibles de las celdas. Estos modelos son sencillos de plantear y validar con datos experimentales, sin embargo presentan dificultades a la hora de interpretarlos y asociar cada elemento del circuito con el fenómeno que representa en la celda y cuales son los componentes de la misma que intervienen (electrodos, electrolito, SEI, etc.). Sin embargo, estos modelos cobran particular relevancia en la interpretación de mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica, donde la naturaleza del ensayo permite deconvolucionar estos fenómenos que ocurren simultáneamente y asociar con criterio los elementos empleados en el ajuste. Esto se desarrollará en la sección 2.3.2.

Finalmente se encuentran los modelos tipo caja negra o “*black box*”. Estos son modelos “*data driven*”, donde a través de redes neuronales y grandes cantidades de datos experimentales que las alimentan en tres etapas de entrenamiento, validación y testeo, permite predecir el comportamiento de un sistema. Se necesitan para esto gran capacidad de almacenamiento de datos, resultados experimentales de calidad y bien definidos y herramientas robustas de análisis de datos, pero más allá de los recursos necesarios el modelado es relativamente sencillo de realizar. Debido a la naturaleza del modelo, es muy complejo interpretar la física detrás de las predicciones que arroja la red.

1.7.1 Modelos Físicos

Pueden ser modelos atomísticos, donde se describen los fenómenos considerando los átomos presentes en el sistema y sus interacciones o modelos electroquímicos donde la escala es más macro y se describen los fenómenos en *bulk*. Estos últimos son los considerados en este trabajo.

Dentro de los modelos electroquímicos, los más empleados actualmente son el Single Particle Model (SPM), Single Particle Model with Electrolyte (SPM_e) y Doyle-Fuller-Newman (DFN)

El modelo SPM incluye los principales fenómenos que ocurren en una celda electroquímica: difusión en estado sólido, (des)intercalación de litio y conducción electrónica pero no considera el transporte iónico en electrolito, asumiendo que los fenómenos anteriores son los pasos determinantes del proceso y que la disponibilidad de iones para intercalar o desintercalar en cada material activo es inmediata.

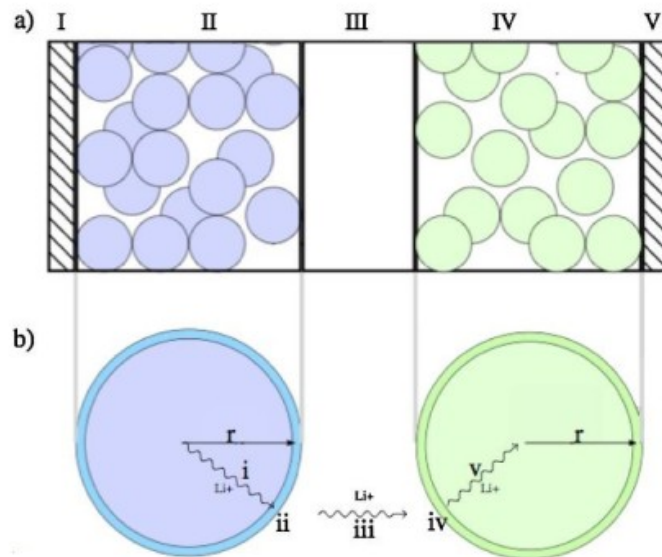


Figure 13: (a) Esquema de un electrodo poroso. (b) Simplificación SPM

En la Figure 12 (a) se esquematiza una celda donde se consideran electrodos porosos formados por partículas esféricas indistinguibles. Si además se considera que la corriente de trabajo es pequeña y que la conductividad del electrolito es alta, se llega a un sistema simple de ecuaciones diferenciales acopladas [Planella, 2022] que se pueden resolver para una única partícula de cada electrodo y extrapolar estos resultados al resto de las partículas que lo conforman, dando lugar al modelo SPM Figure 12 (b).

En el caso de sumar los procesos de transporte iónico en electrolito a las consideraciones mencionadas, se deriva en el modelo SPM_e [Planella, 2021 - 1].

1.7.2 Modelo DFN

Los dos modelos mencionados en la sección anterior solo emplean para su resolución una variable espacial que es la coordenada radial de la partícula de cada electrodo. El modelo DFN se considera un modelo pseudo bidimensional (P2D) donde los electrodos son porosos y están conformados por

partículas esféricas. Además de considerar la coordenada radial para cada partícula, suma la coordenada cartesiana x empleada para describir la posición de los elementos en la celda.

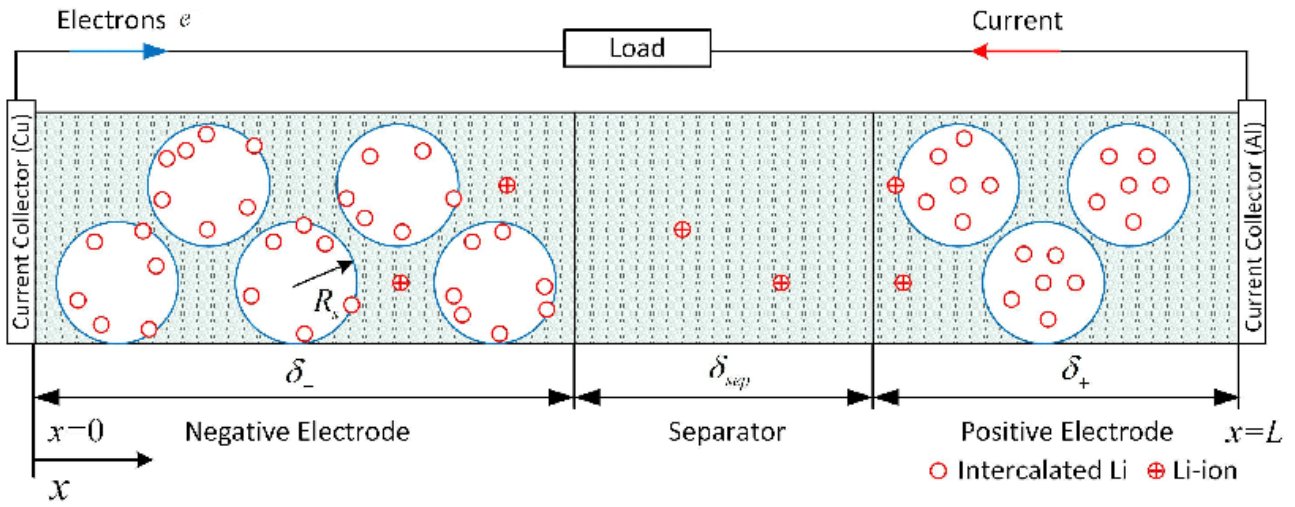


Figure 14: Esquema del modelo P2D – Doyle-Fuller-Newman

Este modelo se describe a través de diferentes dominios, correspondientes a cada componente de la celda: colector anódico, ánodo, separador, cátodo y colector catódico siendo delimitados por la posición en x de cada uno de ellos en el sentido de sus espesores, como se esquematiza en la Figure 14. A su vez estos dominios se encuentran rodeados de electrolito, donde también se emplea la variable x para describir el transporte iónico.

Dentro de los dominios de cada electrodo, se definen subdominios correspondientes a las partículas esféricas que los componen y se describen, como en el modelo SPM, mediante una coordenada radial que se emplea para la resolución en coordenadas esféricas de los fenómenos difusivos y de intercalación que ocurren dentro de cada partícula. A continuación, presento las ecuaciones que definen este modelo, junto con las condiciones de contorno e iniciales como se implementan a través de la herramienta PyBaMM [Sulzer, 2021]. En las mismas, el subíndice $k \in n, s, p$ denota los dominios del electrodo negativo, positivo y separador respectivamente.

Conservación de carga:

$$\frac{\partial i_{e,k}}{\partial x} = \begin{cases} a_k j_k & k=n, p \\ 0 & k=s \end{cases} \quad [1]$$

$$i_{e,k} = \epsilon_k^b \kappa_e (C_{e,k}) - \frac{\partial \phi_{e,k}}{\partial x} + 2(1-t^+) \frac{RT}{F} \frac{\partial}{\partial x} (\log(C_{e,k})), k \in n, s, p \quad [2]$$

$$I - i_{e,k} = \sigma_k \frac{\partial \phi_{e,k}}{\partial x}, k \in n, s, p \quad [3]$$

Conservación de masa:

$$\epsilon_k \frac{\partial C_{e,k}}{\partial t} = - \frac{\partial N_{e,k}}{\partial x} + \frac{1}{F} \frac{\partial i_{e,k}}{\partial x}, k \in n, s, p \quad [4]$$

$$N_{e,k} = - \epsilon_k^b D_e C_{e,k} \frac{\partial C_{e,k}}{\partial x} + \frac{t^+}{F} i_{e,k}, k \in n, s, p \quad [5]$$

$$\frac{\partial C_{s,k}}{\partial t} = - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r_k} r_k^2 N_{s,k}, k \in n, p \quad [6]$$

$$N_{s,k} = - D_{s,k} C_{s,k} \frac{\partial C_{s,k}}{\partial r_k}, k \in r \quad [7]$$

Reacciones electroquímicas:

$$j_k = 2 j_0 \sinh\left(\frac{F \eta_k}{2 RT}\right), k \in n, p \quad [8]$$

$$j_{0,k} = C_{s,k}^{1/2} (1 - C_{s,k})^{1/2} C_{e,k} \Big|_{r_k=1}, k \in n, p \quad [9]$$

$$\eta_k = \phi_{s,k} - \phi_{e,k} - U_k(C_{s,k} \Big|_{r_k=1}), k \in n, p \quad [10]$$

Aplicando las siguientes condiciones de contorno:

Corriente

$$i_{e,n} \Big|_{x=0} = 0 \quad i_{e,p} \Big|_{x=1} = 0 \quad \phi_{e,n} \Big|_{x=L_n} = \phi_{e,s} \Big|_{x=L_n} \quad i_{e,n} \Big|_{x=L_n} = i_{e,s} \Big|_{x=L_n} = I$$

$$\phi_{e,s} \Big|_{x=1-L_p} = \phi_{e,p} \Big|_{x=1-L_p} \quad i_{e,s} \Big|_{x=1-L_p} = i_{e,p} \Big|_{x=1-L_p} = I$$

Concentración en electrolito

$$N_{e,n} \Big|_{x=0} = 0 \quad N_{e,p} \Big|_{x=1} = 0 \quad C_{e,n} \Big|_{x=L_n} = C_{e,s} \Big|_{x=L_n} \quad N_{e,n} \Big|_{x=L_n} = N_{e,s} \Big|_{x=L_n}$$

$$C_{e,s} \Big|_{x=1-L_p} = C_{e,p} \Big|_{x=1-L_p} \quad N_{e,s} \Big|_{x=1-L_p} = N_{e,p} \Big|_{x=1-L_p}$$

Concentración en el material activo de los electrodos

$$N_{s,k}|_{r_k=0} = 0, k \in n, p \quad -N_{s,k}|_{r_k=1} = \frac{j_k}{F}, k \in n, p$$

Con un potencial de referencia definido según:

$$\phi_{s,cn} = 0, x \in \partial \Omega_{tab,n}$$

Y las condiciones iniciales:

$$C_{s,k}(x, r, 0) = C_{s,k,0} \quad \phi_{s,n}(x, 0) = 0 \quad \phi_{s,p}(x, 0) = \phi_{s,p,0}, k \in n, p$$

$$\phi_{e,k}(x, 0) = \phi_{e,0} \quad C_{e,k}(x, 0) = 1, k \in n, s, p$$

Además, y como se muestra en las microfotografías presentadas en 2.6 los electrodos presentan un amplio rango de tamaños de partículas y el modelo es sensible a este parámetro. Por este motivo, se optó por emplear el modelo DFN que realiza los cálculos sobre todas las partículas y además se consideraron distribuciones de tamaño de partícula ya que tomar un único tamaño no era representativo de las muestras reales.

Además de las ecuaciones y los dominios y subdominios que considera el modelo, el mismo es alimentado con parámetros inherentes a la celda de estudio. En la siguiente figura, se presentan de forma resumida los diversos parámetros *input* asociados al dominio correspondiente y clasificados según su naturaleza: Física, química o electroquímica.

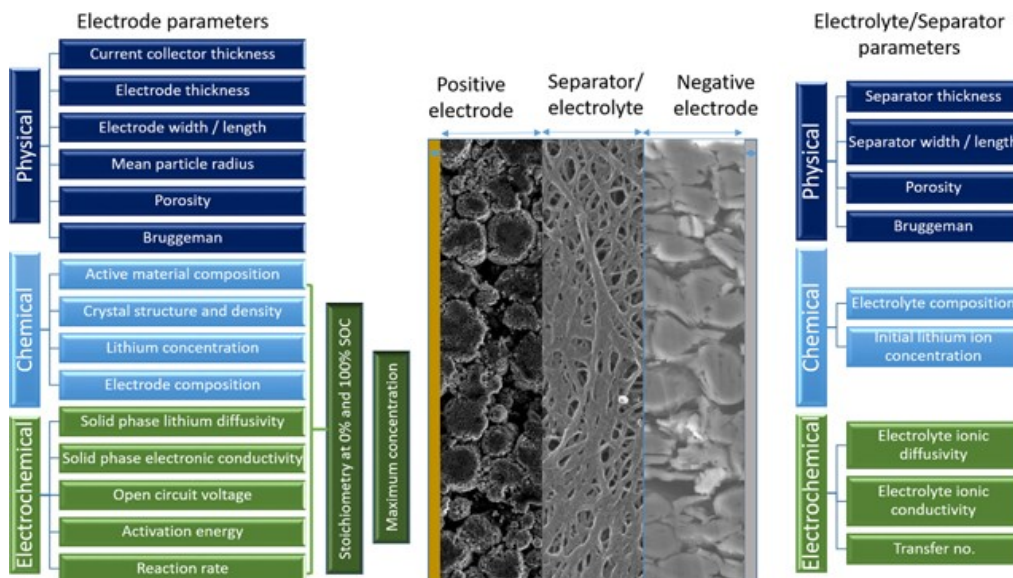


Figure 15: Esquema de parámetros de cada dominio considerado en el modelo DFN y su naturaleza. [Chen 2020]

Dentro de los parámetros físicos de los electrodos, se encuentran los dimensionales que fueron determinados con calibre sobre electrodos reales empleados en las celdas de estudio. La porosidad, solo pudo ser determinada para el electrodo positivo mediante SEM-FIB (Focused Ion Beam – Scanning Electron Microscope) y es relevante ya que define el área superficial donde ocurre la transferencia de carga ya que los poros se llenan de electrolito. El coeficiente de Bruggeman, es un parámetro que representa la tortuosidad del electrodo. La tortuosidad se define como $\tau = \frac{L}{X}$ [11] según el esquema de la Figure 16 y da cuenta de lo sinuoso de los caminos de transporte de un fluido a través de un medio poroso [O’Connell, 2010][Ghanbarian, 2013][Civan, 2007]. Debido a la dificultad de cuantificar este parámetro, se emplea el coeficiente de Bruggeman que relaciona la tortuosidad con la inversa de la raíz de la porosidad. La composición de los materiales activos y de los electrodos (los electrodos contienen aditivos además del material activo) y sus estructuras cristalinas quedan definidas al seleccionar a los materiales de trabajo y la concentración de litio estará delimitada por las cantidades máximas de Litio intercalado que admitan dichas estructuras y el límite inferior se relaciona con cuanto Li queda irreversiblemente atrapado en la estructura.

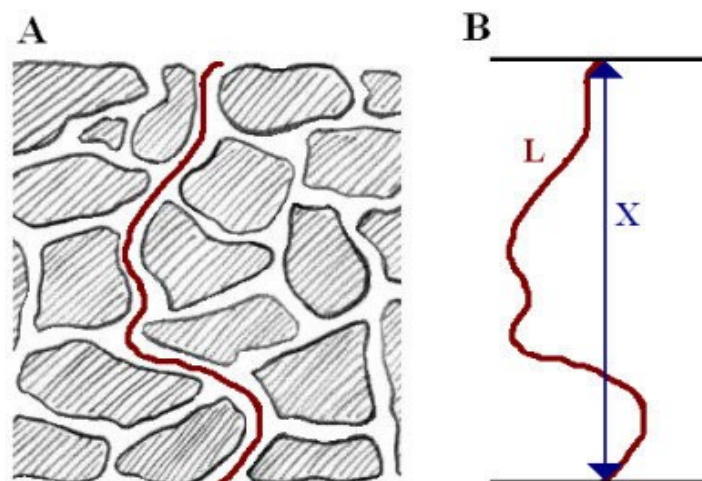


Figure 16: Esquema descriptivo del concepto de tortuosidad de un medio poroso. [O’Connell, 2010]

La difusividad de Li en los materiales activos se relaciona con la facilidad del Li de moverse por los sitios vacantes de las redes cristalinas de los materiales activos y la disponibilidad de sitios: No implicará el mismo esfuerzo difundir a través de una estructura parcialmente litiada que en una con total disponibilidad de sitios vacantes. Por esto, se ve en la Figure 15 la dependencia de este parámetro con el SoC (State of Charge) o estado de carga de la celda. El potencial a circuito abierto da cuenta de la diferencia de potencial que entrega la celda sin aplicar ninguna corriente. Este parámetro también depende del SoC de la celda al igual que la velocidad de las reacciones de reducción y oxidación.

En lo que respecta al separador y los colectores de corriente, los parámetros físicos son análogos a los descritos para los electrodos. La composición del electrolito y la concentración de Li^+ presente en el mismo son relevantes a la hora de determinar el potencial de operación de la celda, ya que los electrolitos líquidos se degradan por encima de un determinado potencial que depende de la composición del mismo y también determinan las características del SEI y/o CEI y las propiedades de transporte iónico, en conjunto con el número de transferencia y la difusividad de Li en el mismo.

2. Desarrollo experimental, caracterización y obtención de parámetros.

Con el fin de realizar la caracterización de las celdas para la obtención de algunos de los parámetros para ingresar al modelo computacional, se realizaron diversas tareas experimentales que incluyen la preparación de pinturas anódicas y catódicas, prensado y troquelado de electrodos, medición de la masa y espesor de los mismos, confección de celdas y hemiceldas en atmósfera inerte y finalmente ensayos electroquímicos y de caracterización por imágenes que se describirán en este capítulo.

2.1 Preparación de pinturas de materiales activos

Como ya se describió anteriormente, en este trabajo se empleó LFP comercial como material catódico y MCMB comercial como material anódico para la confección de pinturas y electrodos.

El procedimiento para la producción de pinturas anódicas como catódicas es análogo. Se pesa el material activo en forma de polvo ($\approx 80\%$ en masa) con carbono SuperP ($\approx 10\%$ en masa), plastificante (PVDF) ($\approx 10\%$ masa) Figure 17 (1) y luego se agrega 1 ml de solvente (NMP). Luego se genera una suspensión o *slurry* por mezclado mecánico realizado en un molino mezclador RETSCH MM400 por 10 min y a una frecuencia de 30 Hz Figure 17 (2). Esta se vierte sobre el colector metálico Figure 17 (4), que es de cobre en el caso de preparación de ánodos y de aluminio en el caso de la fabricación de cátodos, previamente limpio con etanol comercial y dispuesto sobre un Doctor Blade TQC Figure 17 (3).

El NMP o N-metil 2-pirrolidona es un solvente ampliamente usado al preparar el *slurry*. Se emplea en conjunto con el PVDF o fluoruro de polivinilideno que es el plastificante que permite, al prensar el electrodo, que las partículas se adhieran entre sí y al colector metálico. El NMP se emplea en conjunto con el PVDF ya que es altamente efectivo disolviéndolo.

Este equipo cuenta con un equipo de succión que permite adherir el colector a una base plana, para facilitar el extendido del material activo que se realiza con una varilla de acero Figure 17 (5). De este modo, se obtiene una película de entre 30 y 70 μm de material activo. El equipo también suministra calor por la base, permitiendo la evaporación del solvente a 80°C por aproximadamente 1 h.y el secado parcial de la pintura. El secado se finaliza en estufa de vacío por otras 24 hs.

Las pinturas secas se prensaron en prensa manual de laboratorio o en un equipo industrial. Esto se realiza para densificar la película al disminuir el espesor y activar la acción plastificante del PVDF que permite adherir las partículas al colector metálico. Ya finalizada la pintura, se procede a cortar electrodos circulares de 12 mm de diámetro con un sacabocados Figure 17 (6). El proceso completo se muestra en la figura a continuación.

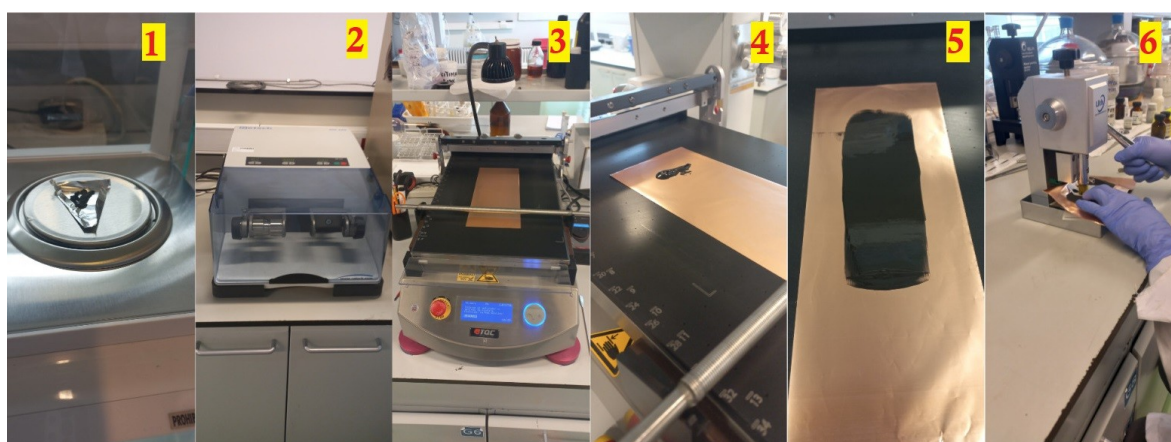


Figure 17: Proceso de elaboración de pinturas catódicas y anódicas.

2.1.1 Pinturas elaboradas

2.1.1.1 Catódicas – LFP

En la tabla 1, se presentan las cantidades de precursores empleadas en la confección de las diversas pinturas catódicas. Análogamente, los datos de las pinturas anódicas se exhiben en la tabla 2.

Tabla 1: Especificaciones de las pinturas catódicas confeccionadas

	**PC1 – 25/7/22	PC2 - 29/3/23	PC3 - 25/4/23	PC4 - 4/5/23
LFP (g)	-	0,1603	0,1603	0,1607
C “Súper P” (g)	-	0,0204	0,0201	0,0202
PVDF (g)	-	0,0209	0,0208	0,0202
NMP (mL *	-	1	1	1
%mMA - % en masa de material activo	93%	79,51%	79,67%	79,91%
Prensa	Planta	Laboratorio	Planta	Laboratorio

* No se considera en el % mMA ya que luego de extender la pintura sobre el colector, se evapora este solvente.

2.1.1.2 Anódicas – Grafito

Tabla 2: Especificaciones de las pinturas anódicas confeccionadas

	**PA1-	PA2 - 29/3/23	PA3 - 18/5/23	PA4 - 18/5/23
Grafito-MCMB (g)	-	0,1603	0,1603	0,1608
C “Súper P” (g)	-	0,0204	0,0203	0,0212
PVDF (g)	-	0,0209	0,0208	0,0215
NMP (ml) *	No, acuoso.	1	1	1
%mMA: % en masa de material activo	94,5%	79,51%	79,59%	79,07%
Prensa	Planta	Laboratorio	Planta	Laboratorio

**PA1 y PC1 son electrodos propiedad de YTEC.

2.2 Conformado de celdas Swagelok simples y “T”

Se introducen los electrodos, separadores de fibra de vidrio, solución de electrolito, las celdas “Swagelok” y otros materiales necesarios en la precámara de la caja de guantes MBRAUN LABstar procurando que se encuentren secos, ya sea reposándolos previamente en estufa convencional o en el caso de materiales activos en estufa de vacío. En la precámara se realizan 3 purgas, llenándola y vaciándola de Argón para eliminar todo resto de gases indeseados, evitando su ingreso a la caja de guantes y finalmente se ingresan los materiales.

Para el ensamblado se coloca sobre un conector de la celda un electrodo, procurando que su colector quede en contacto con el conector metálico de la celda, y se agrega una carga de electrolito asegurándose que quede embebido en la solución de electrolito. Cada carga de electrolito representa un volumen de 100 μL de una solución 1M de LiPF_6 que se adiciona con micro pipeta. Sobre el primer electrodo se coloca el separador de fibra de vidrio y nuevamente se agrega una carga de solución de electrolito. Luego se agrega el segundo electrodo de modo que el colector del mismo quede en contacto con el conector de la celda y la misma se cierra con una llave *allen* verificando que las virolas y contra virolas del dispositivo estén correctamente posicionadas para garantizar la hermeticidad del conjunto. Una vez cerradas, se mide con un *tester* el potencial entre terminales para verificar que la celda no este en corto. En el caso de usar una celda “T”, el proceso se repite por tercera vez agregando un segundo separador, un 3^{er} electrodo y otra carga de electrolito. Es deseable lograr un buen alineamiento de los electrodos y el separador, para conferir al sistema la mayor simetría posible y evitar el posible contacto entre electrodos.

Las celdas “T” se emplean para realizar mediciones de impedancia sobre cada material activo de forma independiente, esto quiere decir que son hemiceldas para el estudio de cada hemirreacción por separado. Entonces, el electrodo de trabajo es el material activo a ensayar (LFP o MCMB) y

tanto el contra electrodo como el electrodo de referencia son discos de Li metálico. Las celdas simples se usaron para la medición de la curva de descarga a simular, o sea sobre una celda completa con cátodo de LFP y ánodo de grafito. Sin embargo, mas allá de haber realizado varios intentos, no se logró obtener la curva de descarga para la celda completa, ya que presentaban curvas de potencial en el tiempo que no eran congruentes con las reportadas. Es por este motivo, que se decidió validar la simulación con curvas obtenidas de bibliografía. En todos los casos, se empleó una solución 1M de LiPF_6 como electrolito y separadores circulares de fibra de vidrio de 12 mm de diámetro.

El electrolito empleado es una solución 1M de la sal LiPF_6 empleando un disolvente orgánico binario conformado por carbonato de etileno (EC) y carbonato de metil etilo (EMC). En primer instancia, permite un mayor voltaje de operación de la celda que con un solvente acuoso, que permite alcanzar aproximadamente 1,2 V. Pero además tiene otros beneficios, razones por las cuales es el electrolito más empleado en la actualidad y también el que se empleó en este trabajo. Esta sal forma un recubrimiento pasivante sobre el aluminio, material utilizado como colector catódico. El EC tiene una alta constante dieléctrica, suministrando al conjunto una alta conductividad iónica mientras que el EMC disminuye la viscosidad del electrolito favoreciendo el mojado del separador y de los electrodos. Además, estos dos solventes en combinación favorecen el crecimiento de un SEI estable sobre la superficie del grafito.

Una vez extraídas las celdas de la caja de guantes, se las somete a 10 ciclos de carga/descarga a un C-Rate de C/2 o C/5 (LFP) y C/10 (MCMB) en un ciclador multicanal Arbin BT2043 para realizar el “*forming*” del SEI y estabilización de la celda.

El C-Rate es una medida de la velocidad a la que se carga o descarga una batería en relación con su capacidad. Es la corriente de carga o en este caso de descarga en Amperios dividida por la capacidad de la celda en Amperios-hora. Así, Una tasa de 1C implica que la corriente de descarga será tal que descargue toda la batería en 1 hora.

Dado que se selecciona un C-Rate previo a medir la capacidad real de la celda, este se estima considerando la capacidad teórica de cada material activo. Esto se realiza multiplicando las capacidades gravimétricas teóricas, 170 mAh/g para el LFP y 360 mAh/g para el MCMB, por la masa de material activo presente en cada electrodo y dividiendo por el tiempo en horas en que se desea realizar la carga o descarga.

Se describen a continuación algunos atributos de los diversos electrodos ensayados, correspondientes a las diferentes pinturas catódicas y anódicas descritas en las Tablas 1 y 2 respectivamente, con los que se ensamblaron las celdas para las mediciones de impedancia.

Tabla 3: Descripción de las celdas “T” empleadas en las mediciones de EIS

MCMB					LFP				
Celda	Pintura	Electrodo	Masa activa (mg)	Espesor MA (µm)	Celda	Pintura	Electrodo	Masa activa (mg)	Espesor MA (µm)
T-A1	PA1	ETA1	4,19	60	T-C1	PC1	ETC1	2,87	50
T-A2	PA1	ETA2	4,26	70	T-C2	PC1	ETC2	2,91	55
T-A3	PA1	ETA3	4,14	50	T-C3	PC1	ETC3	2,78	50
T-A4	PA1	ETA4	4,26	75	T-C4	PC1	ETC4	2,96	55
T-A5	PA2	ETA5	4,13	70	T-C5	PC2	ETC5	1,43	30
T-A5	PA2	ETA6	4,08	65	T-C6	PC2	ETC6	1,54	30
T-A6	PA2	ETA7	3,97	60	T-C7	PC3	ETC7	1,47	35
T-A7	PA2	ETA8	3,91	55	T-C8	PC3	ETC8	1,63	30
T-A8	PA3	ETA9	4,18	75	T-C9	PC4	ETC9	1,43	30
T-A9	PA4	ETA10	4,16	70	T-C10	PC4	ETC10	1,51	35
					T-C11	PC4	ETC11	1,12	30

Inicialmente se comenzó a trabajar sobre pinturas anódicas y catódicas, PA1 y PC1, que habían sido confeccionadas en la planta piloto de YTEC. PC1 contiene 93% de MA y PA1 94,5%. Luego se trabajó con electrodos preparados en laboratorio con aproximadamente 80% de MA. Es por esto que se observan las diferencias de masas activas entre las pinturas número 1 y las subsiguientes para ambos materiales activos.

La masa de material activo es un parámetro importante de cada electrodo ya que se relaciona directamente con la capacidad o cantidad de Litio que puede intercalar el electrodo. Este parámetro se emplea para normalizar las capacidades gravimétricamente y poder comparar los valores entre si. Para su determinación, se emplea la siguiente ecuación:

$$m_{MA} = \frac{(m_{Electrodo} - m_{Colector}) \times \% \text{ en masa de MA en pintura}}{100 \%} \quad [12]$$

Para determinar $m_{Colector}$ se troquelaron discos de 12 mm del aluminio empleado como colector catódico y del cobre empleado como colector anódico y se pesaron en balanza analítica Metler-Toledo obteniéndose:

$$m_{colector}^{Cu} = 0,0097 \text{ g} \quad m_{colector}^{Al} = 0,0047 \text{ g}$$

A su vez, los espesores reportados en la Tabla 3 corresponden al espesor de material activo. Para esto, se midieron los espesores del aluminio y cobre empleados como colectores y de todos los electrodos con un micrómetro Mitutoyo para calcular los espesores de material activo según:

$$e_{MA} = e_{Electrodo} - e_{Colector} \quad [13] \quad \text{considerando } e_{Cu} = 10 \mu m \text{ y } e_{Al} = 15 \mu m$$

2.3 Fundamentos de EIS y definiciones

Los componentes reales de un circuito eléctrico exhiben un comportamiento que dista de un resistor ideal. Es por eso que se adopta el concepto de impedancia, que conceptualmente representa la resistencia al paso de corriente pero no se limita a las propiedades de un resistor ideal, si no que se puede aplicar a cualquier elemento circuital.

La impedancia electroquímica usualmente se mide aplicando un potencial sinusoidal de frecuencia variable y midiendo la corriente que atraviesa la celda, que también será sinusoidal. Además se requiere emplear ondas de pequeña amplitud que permite considerar esta respuesta lineal o pseudo-lineal.

Un sistema lineal es aquel que presenta la propiedad de superposición, que se resume en dos puntos:

- La respuesta a una perturbación $V_1(t)+V_2(t)$ es $I_1(t)+I_2(t)$.
- La respuesta ante una perturbación del tipo $a \cdot V_1(t)$ es $a \cdot I_1(t)$.

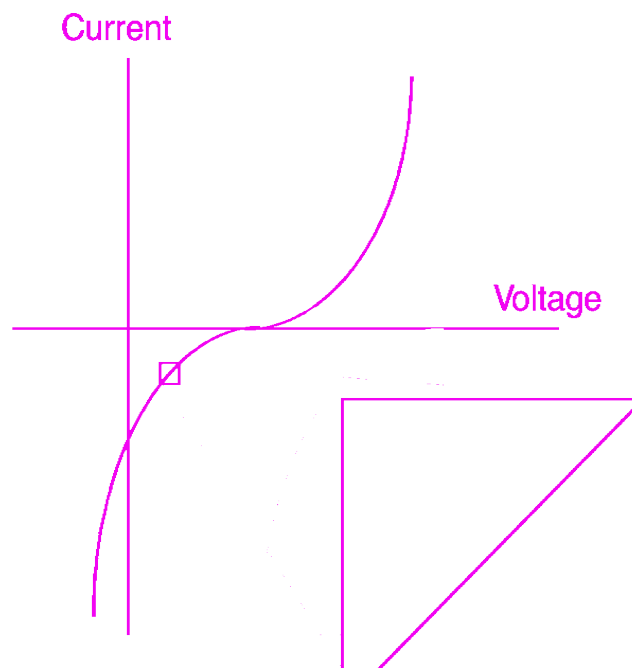


Figure 17: Pseudo-linealidad de una celda electroquímica al aplicar potenciales oscilantes de pequeña amplitud

Si bien los sistemas electroquímicos no son lineales, al trabajar en un rango lo suficientemente acotado de la curva I vs E, se puede dar por válida la condición de linealidad o pseudo-linealidad del sistema de estudio. Esto se logra al aplicar una señal de potencial de amplitud del orden de los 10mV, de esta forma no se observa la respuesta global no lineal de la celda sino la respuesta pseudo-lineal local.

La señal de excitación como función del tiempo se puede expresar según $E_t = E_0 \sin(\omega t)$ [15]

con $\omega = 2\pi f$. En un sistema lineal, la señal de respuesta de corriente presenta un corrimiento de fase y se representa $I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi)$ [16]. Considerando una expresión análoga a la ley de Ohm [18], podemos calcular la impedancia de un sistema como:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad [17]$$

Al aplicar la relación de Euler $\exp(j\phi) = \cos(\phi) + j\sin(\phi)$ [18] el potencial se traduce en

$E_t = E_0 \exp(j\omega t)$ [19] y la respuesta en corriente $I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi)$ [20]. Finalmente, la impedancia se puede representar como un número complejo según

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos(\phi) + j\sin(\phi)) \quad [21]$$

La impedancia entonces se compone de una parte real denominada habitualmente Z' y una imaginaria, Z'' . Si se grafica en el eje x la componente real y en el eje y la imaginaria, se obtiene el denominadodiagrama de Nyquist. Cada punto del diagrama corresponde a una frecuencia y la impedancia es entonces un vector con origen en el centro de coordenadas, que tendrá un módulo y un ángulo que lo caracteriza. Sin embargo, estos diagramas dificultan la apreciación de la frecuencia a la que se obtuvo cada punto. Para visualizar esto, existe otra forma de representar los resultados que es el diagrama de Bode, donde en el eje x figuran las frecuencias en escala logarítmica y se incluyen dos ejes y: uno con el valor absoluto de la impedancia $|Z|$ y el otro con la fase ϕ . En este trabajo se trabajó con los diagramas de Nyquist. [Juarez-Robles, 2017] [Westerhoff, 2016]

2.3.1 Técnica de EIS

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica o EIS por sus siglas en inglés, es una técnica muy útil para el estudio de los fenómenos electroquímicos. Por lo general, se lleva a cabo mediante el uso de un potenciostato y un analizador de respuesta de frecuencia (FRA). Su principal fortaleza es su habilidad para deconvolucionar mecanismos electroquímicos complejos que suelen ocurrir de

forma simultánea, en una serie de procesos básicos separándolos según el tiempo característico o tiempo de relajación de cada proceso. Entiéndase por tiempo característico al tiempo necesario para que ante una perturbación externa el sistema retorne al estado de equilibrio estacionario.

La técnica consiste en aplicar un potencial oscilante (podría ser una corriente oscilante en el caso de EIS Galvanostático) de pequeña amplitud a un sistema electroquímico que se encuentra en equilibrio y medir su respuesta en función de la frecuencia aplicada, que será otra onda sinusoidal con un corrimiento de fase respecto al potencial aplicado. La condición de baja amplitud, además de ser necesaria para que el ensayo sea válido por lo descrito anteriormente, evita alterar de forma significativa el sistema electroquímico, ya que lo que se pretende es generar una pequeña perturbación y permitir que el sistema evolucione y no generar una modificación apreciable del sistema. También se evita de este modo que ocurran procesos electroquímicos indeseados que afectarían la medición y degradarían los materiales ensayados. [Gamry, Basics of EIS]

2.3.2 Elementos circuitales y circuitos equivalentes

Los datos de EIS se suelen analizar mediante el ajuste a un modelo de circuito eléctrico equivalente. La mayoría de los elementos del circuito en el modelo son elementos eléctricos comunes como resistores, capacitores e inductores. Para que sean útiles, los elementos del modelo deben tener un fundamento equivalente electroquímico o físico dentro del sistema. Como ejemplo, la mayoría de los modelos contienen un resistor que modela la resistencia de la solución de la celda. Por lo tanto, es bastante útil tener conocimiento de la impedancia de los componentes de circuito estándar.

A continuación, presento un diagrama de Nyquist tipo para una celda de ion litio. En el mismo figuran los distintos fenómenos que ocurren en función de la frecuencia de excitación y se observa que los fenómenos de transporte ocurren a altas frecuencias y se asocia con las características resistivas de la celda, la transferencia de carga ocurre en el rango medio generando un semi círculo que representa la cinética de la celda y la difusión en el rango de las bajas frecuencias de excitación.

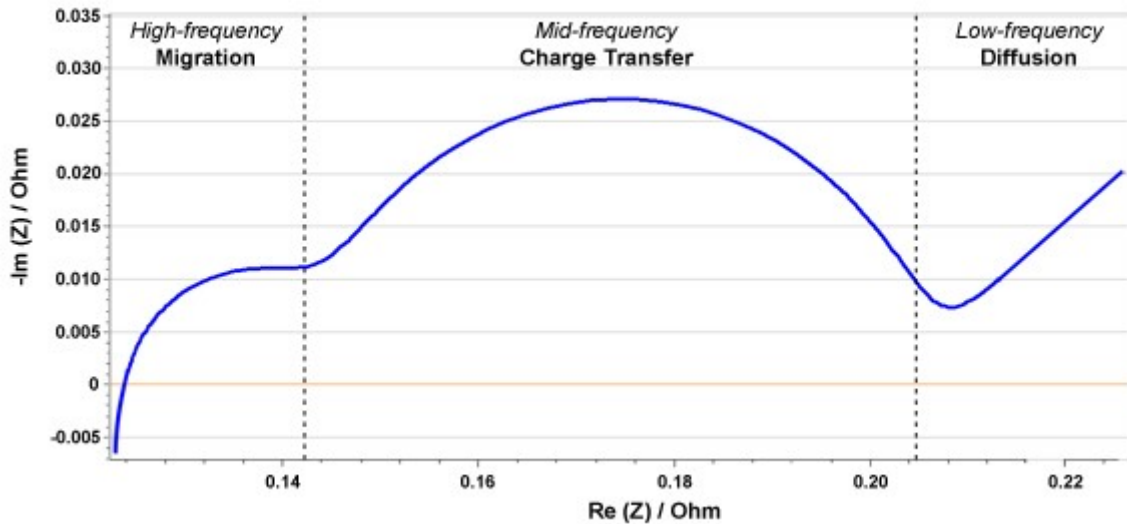


Figure 18: Gráfico de Nyquist para celda tipo de ion litio con los distintos fenómenos que ocurren en función de la frecuencia de excitación o tiempo característico. [Battery University, Website]

La Tabla 4 presentada a continuación enumera los elementos comunes empleados en los ajustes por circuitos equivalentes y la expresión de cálculo de su impedancia [Westerhoff, 2016]

Tabla 4: Descripción de los elementos circuitales empleados en el ajuste por circuitos equivalentes

Componente	Impedancia	Interpretación
Resistor - R	$Z = R$ [22]	Resistencia al paso de corriente a través de un componente de la celda.
Capacitor - C	$Z = \frac{1}{j\omega C}$ [23]	Elemento ideal que representa la acumulación de carga producida en interfases conocida como “doble capa”.
Elemento de fase constante - CPE	$Z = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Y_0}$ [24]	Capacitor no-ideal que modela la polarización en interfases, como un capacitor, pero adaptado a materiales porosos.
Elemento Warburg – W “Semi-infinite”	$Z = \sigma(\omega)^{-\frac{1}{2}}(1-j)$ [25]	Representa difusión en un medio líquido o sólido semi-infinito.

--	--	--

<p>Elemento Nernst - O "Finite length"</p>	$Z = \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \tanh(B\sqrt{j\omega}) \quad [26]$	<p>Suma a la definición de W, la difusión iónica en una distancia finita a través de la doble capa capacitiva .</p>
<p>Elemento Warburg limitado - T "Finite - space"</p>	$Z = \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \coth(B\sqrt{j\omega}) \quad [27]$	<p>Representa la difusión en membranas finas. Ampliamente empleado en supercapacitores.</p>

A continuación presento los circuitos equivalentes empleados para el ajuste preliminar de los diagramas de impedancia obtenidos. Estos son los circuitos más sencillos que pueden emplearse para el ajuste y son ampliamente conocidos y empleados por la comunidad científica [Thakkar, 2021]:

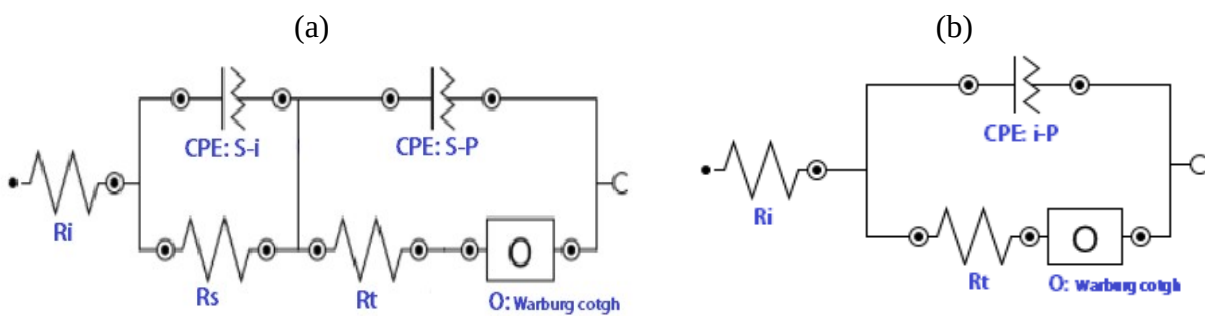


Figure 19: Circuitos equivalentes empleados para el ajuste de las mediciones de EIS de (a) MCMB (b) LFP

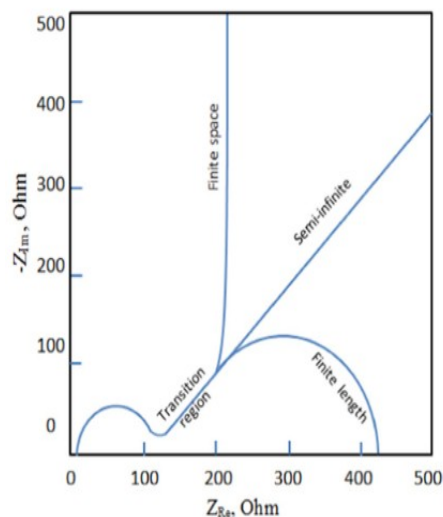


Figure 20: Visualización en diagrama de Nyquist de los distintos tipos de elemento Warburg que representan la difusión. [Nguyen, 2018]

En particular, se emplearon elementos O - “finite length” en el circuito equivalente para ambas hemiceldas ya que se observaba el loop cerrado que caracteriza este elemento en las curvas experimentales. El resto de los elementos se asocian a distintos fenómenos que están descritos en la sección 2.4 [Nguyen, 2018]. A continuación, presento una simulación con valores de los elementos circuitales aproximados a una situación real, pero empleando en vez de un elemento O un elemento W que simula difusión en una distancia semi-infinita.

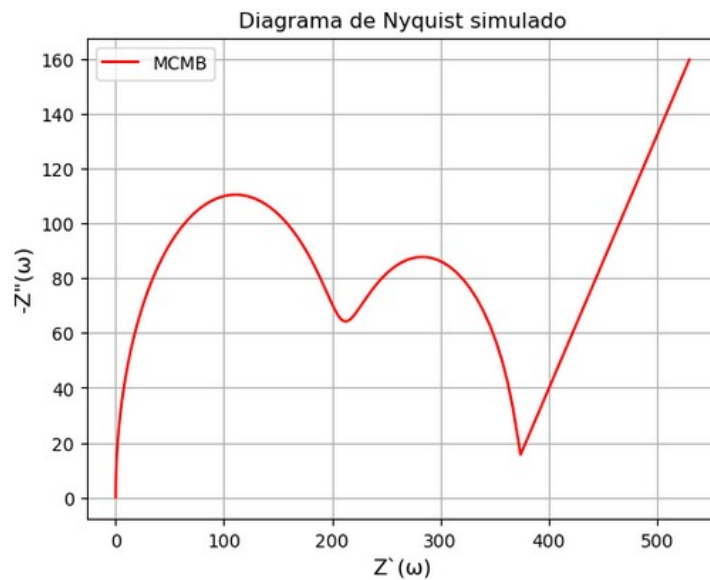


Figure 21: Diagrama de Nyquist simulado para el circuito equivalente de MCMB empleando un elemento de difusión Warburg W

Aunque para las frecuencias bajas el comportamiento del elemento W difiere mucho respecto al del elemento O, en la región de transición para las frecuencias más altas donde comienza el fenómeno difusivo, sus comportamientos son idénticos como se ve en Figure 20.

Al contrastar el set de curvas experimentales y sus correspondientes ajustes por circuitos equivalentes obtenidos para la hemicelda de MCMB para distintos SoC que se presenta en la Figure 22 con la simulación empleando el circuito equivalente de la Figure 21, se observa que aunque el perfil es similar a lo esperado, en los casos extremos de SoC 0% y 100%, se alejan del ajuste por circuitos equivalentes propuesto. Sin embargo, para las situaciones intermedias de carga, la mayoría de los parámetros permanecen estables, tal como se analiza en [Xiao, 2020]. Estas diferencias sumado al hecho de que el potencial entre terminales de la celda generalmente era más bajo que el esperado para un dado SoC de la celda al momento de tomar las mediciones de EIS, daba lugar a en principio dos posibles abordajes: Podía plantearse un circuito con mas elementos que lograra un mejor ajuste en la totalidad de la curva pero complejizando la interpretación del ajuste planteado, o

podía plantearse un ajuste local en la región de transición. En este trabajo se optó por esta segunda opción.

Se realizó entonces un ajuste considerando la porción de la curva de la zona de transición donde aproximadamente se satisface que $Z' \simeq Z''$ [28]

En estas condiciones, el elemento O puede considerarse como un elemento W y entonces se cumple que $Z' = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$ [29]. Para la obtención del parámetro Sigma se graficaron los puntos Z' que satisfacen [26] en función de $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ [30] y se realizó una regresión lineal.

A su vez, el parámetro σ se relaciona con el coeficiente de difusión mediante la siguiente expresión [Wang, 2015]:

$$D\left[\frac{cm}{s}\right] = \frac{\frac{1}{2}(RT)^2}{(A \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot C \cdot \sigma)^2} \quad [31]$$

R : Constante de gas ideal $\left[\frac{J}{K \cdot mol}\right]$

F : Constante de Faraday $= 96500 \frac{A \cdot s}{mol}$

T : Temperatura absoluta $[K]$

C : Concentración en superficie de partícula $\left[\frac{mol}{cm^3}\right]$

A : Área del electrodo $[cm^2]$

σ : Coeficiente de Warburg $\left[\frac{\Omega}{\sqrt{s}}\right]$

2.4 Mediciones EIS

Las mediciones de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica permiten hallar algunos parámetros de interés al modelo: los coeficientes de difusión de Li^+ en ambos materiales activos, las resistencias internas de la celda como la del electrolito, la de transferencia de carga, la resistencia del SEI en el caso del ánodo de MCMB y también permiten obtener el valor de las capacitancias que representan la polarización que ocurre en las interfases: tanto entre el electrolito y el SEI como entre el SEI y el material activo en el caso del ánodo y también la que ocurre entre el LFP y el electrolito en el caso del cátodo.

Se define a la resistencia del electrolito (R_i , Figure 19) como la caída de potencial que genera el transporte iónico entre los electrodos a través del electrolito. Es de esperar que este valor se mantenga más o menos constante, pero puede estar sometido a variaciones en función de los fenómenos degradativos que ocurran a la solución. La resistencia del SEI es análoga (R_s , Figure 19),

pero respecto al transporte iónico y también sometida a variaciones en función de la evolución del recubrimiento a lo largo de los ciclados.

La resistencia de transferencia de carga (R_t , Figure 19) da cuenta de la pérdida de energía involucrada en el intercambio de carga entre compuestos. Este fenómeno se da en las interfases electrolito-SEI, electrolito-cátodo y SEI-ánodo.

Las distintas polarizaciones mencionadas dan cuenta de los fenómenos capacitivos que ocurren en las diversas interfases (SEI-Electrolito, Electrolito-LFP y SEI-MCMB), donde se genera una densidad de carga superficial por repulsión de cargas opuestas (CPE, Figure 19) .

El coeficiente de difusión es una función del estado de carga de la batería (State of Charge, SoC). El estado de carga se relaciona linealmente con la estequiometría x del compuesto del electrodo (Li_xC_6 , $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$), o sea con el nivel de litación del mismo. Resulta razonable pensar que los caminos y velocidades de difusión variarán en función de cuanto Li intercalado en la estructura haya, pero también variarán en función de si el ión de Li esta intercalándose en el material activo (descarga) o desintercalándose (carga). En este trabajo se optó por medir los coeficientes de difusión en descarga al igual que en [Chen, 2020]. En la bibliografía [Wang, 2001],[Wang, 2010], se reportan diferencias de hasta tres órdenes de magnitud en los coeficientes de difusión según el SoC de la celda, por este motivo se propuso realizar mediciones de impedancia a distintos estados de carga de la batería, para alimentar al modelo con un coeficiente de difusión dependiente del SoC en vez de uno constante.

Para realizar estas mediciones se ensayan hemiceldas: se estudia por separado el LFP y el MCMB enfrentándolos a un contra electrodo de Li metálico y considerando como potencial de referencia también al del Li metálico, práctica habitual en la comunidad. En estas condiciones, dado que el potencial de Li^+/Li se considera 0 V porque es la referencia, tanto el MCMB (0,25 V) como el LFP (3,6 V) toman el rol de cátodo en estas hemiceldas ya que presentan un potencial mayor a este, a diferencia de los ensayos de celda completa donde el LFP es el cátodo mientras que el MCMB es el ánodo.

Partiendo de las celdas descritas en la Tabla 3 luego de hacer los ciclados de formación del SEI y estabilización de la celda, se realizaba una última carga total y luego comenzaba el ensayo de EIS. Este comenzaba con la medición del potencial de circuito abierto (OCP), sin pasar corriente. Luego se procedía a realizar la medición de EIS aplicando distintas frecuencias de potencial oscilante de amplitud 10 mV seguida de una descarga parcial y unos 30 mín de reposo para que la celda se

estabilice. Este procedimiento se repitió unas 6 veces por hemicelda con la idea de obtener sets de datos para distintos SoC. Estas descargas se realizaron a corriente constante y a diversos “C-rates”.

En pos de que los resultados sean comparables, se deben realizar todas las mediciones al mismo C-Rate. En la práctica, se realizaron a diversos C-Rates ya que se observó una relación de compromiso a la hora de realizar el ensayo: aunque es deseable realizar la medición a baja corriente para permitir que el proceso de intercalación sea más ordenado permitiendo a todos los átomos de Li difundir y acomodarse de a poco en la estructura cristalina, el sistema electroquímico montado no era estable durante el largo tiempo que duraban estas mediciones (entre 3 y 7 días). El fenómeno de difusión, cuyo estudio era de particular interés para este trabajo, ocurre hasta frecuencias del potencial aplicado muy bajas del orden de 0,1 mHz. Esto se traduce en que obtener esa medición tomaba unos 10000 s, casi 3 horas y considerando las 6 repeticiones el tiempo para obtener esos 6 puntos rondaba las 18hs. Con lo cual también se exploró realizar medidas hasta 1 mHz e inclusive 1 Hz en pos de lograr la estabilidad de la celda a lo largo de todo el ensayo y evaluar si se lograba observar en el diagrama de Nyquist la zona de transición para obtener coeficientes de difusión consistentes con lo reportado en la bibliografía.

Entonces, se aplicaron diversos C-Rates y diferentes rangos de frecuencias para las mediciones de EIS en orden de intentar terminar las mediciones de impedancia antes del colapso de las hemiceldas de estudio, tanto para electrodos de LFP como de MCMB empleando un potencióstato de 6 canales Multi Autoab/M101 de METROHM con un analizador de respuesta en frecuencia FRA32M y que permitía también realizar las descargas a corriente constante para obtener mediciones a distintos SoC. Para la visualización y análisis de datos de estos ensayos se trabajó con el software comercial NOVA 2.1. [Nova, Software]

Solo uno de estos sets de mediciones se logró completar para la hemicelda T-A9, presentada en la Figure 22, aunque el potencial de la celda se mantuvo correcto hasta la primer descarga únicamente y estos fueron los datos empleados para obtener el coeficiente de difusión de Li en MCMB. En el caso del coeficiente de difusión del LFP, se empleó la medición de EIS de la celda T-C9 luego de la primer descarga. Estas celdas también presentaron problemas de estabilidad del potencial a lo largo del ensayo que no permitió obtener un set completo de mediciones de EIS como función del SoC de la hemicelda y por este motivo también se desestimaron los valores obtenidos de los componentes de los circuitos equivalentes.

2.5 Resultados EIS - Curvas, ajustes y parámetros

En la Figure 21 presenta el diagrama de Nyquist con el set de medidas de EIS para el MCMB. Las descargas sucesivas para llevar a la celda a los diferentes SoC se realizaron a un C-Rate de C/10 que en función de la masa activa de este electrodo se corresponde con una corriente de 15 μA . El rango de frecuencias empleado en esta medición fue de 1Hz hasta 10 kHz. Se representan con puntos los datos experimentales y con línea llena el ajuste con el circuito equivalente descrito en Figure 19(a). Las curvas muestran un perfil similar al circuito equivalente propuesto, sobre todo al comienzo del ensayo o sea a altos SoC de la hemicelda. Sin embargo, al avanzar el ensayo se observa que las curvas se alejan del modelo planteado. En este diagrama, la abscisa al origen representa la resistencia del electrolito, R_i ya que su impedancia es real. El primer loop que se observa corresponde al fenómeno capacitivo y resistivo del SEI (CPE_{S-i} , R_s) y que se corresponde con las frecuencias altas a medias de potencial aplicado y el segundo loop que se observa corresponde a los fenómenos de transferencia de carga (R_i) polarización SEI-Electrodo (CPE_{S-E}) y difusión para menores frecuencias.

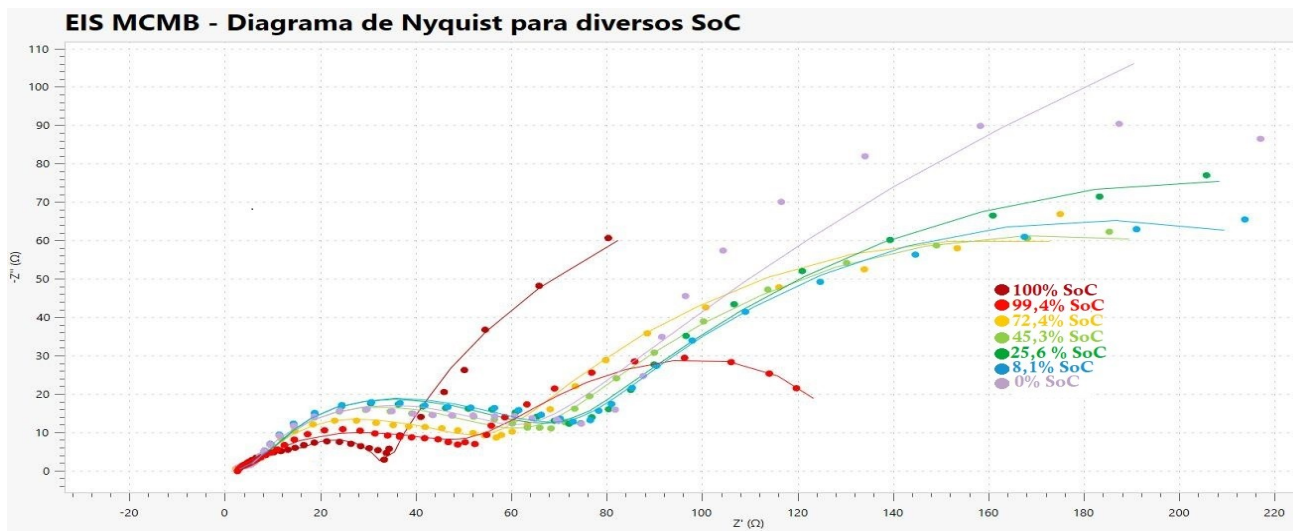


Figure 22: Diagrama de Nyquist para diversas mediciones de EIS a diversos SoC de la hemicelda.

En las figuras a continuación presento las dos mediciones de EIS, una para cada hemicelda, que fueron seleccionadas para el cálculo de los coeficientes de difusión de ambos materiales activos.

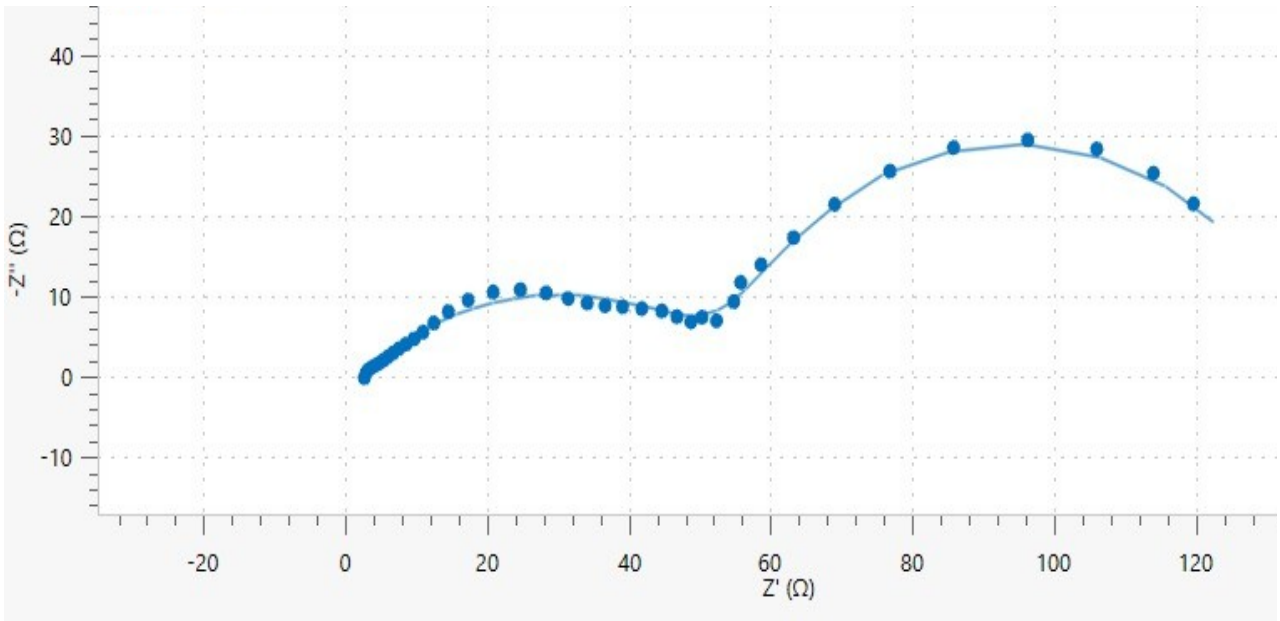


Figure 23: Diagrama de Nyquist para la celda T-C9 de LFP a un SoC del 99,2% y C-Rate de C/5 junto con el ajuste por CE .

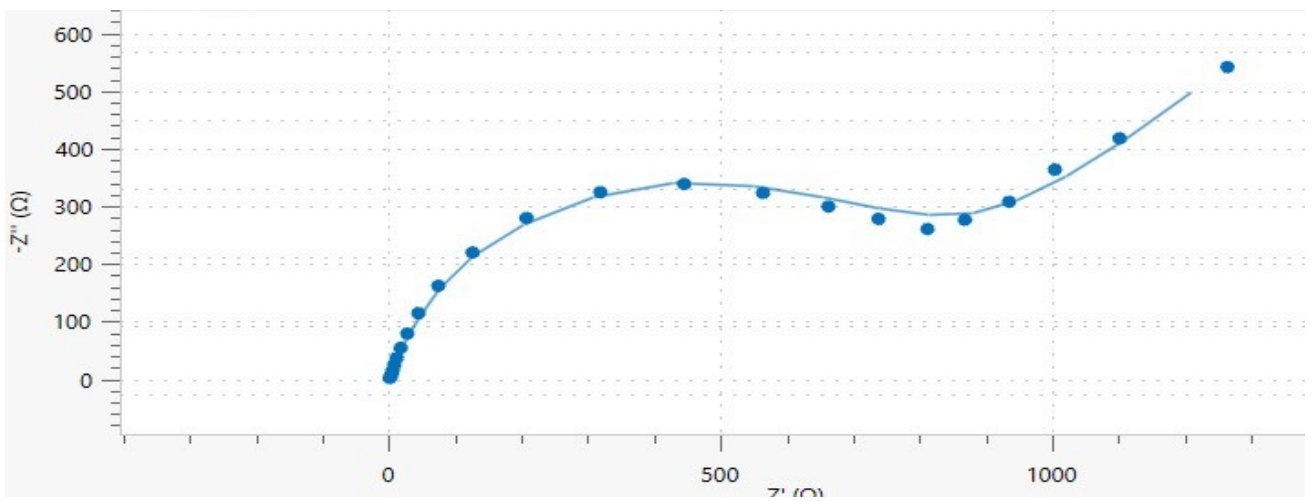


Figure 24: Diagrama de Nyquist para la celda T-A9 a un SoC de 99,4% y un C-Rate de C/10 y el respectivo ajuste por CE.

Al calcular los coeficientes de difusión del Li en los materiales activos a partir del ajuste por circuitos equivalentes, se obtuvieron valores que variaban hasta 5 órdenes de magnitud respecto a los reportado en bibliografía. Por esto, se optó por obtener únicamente los coeficientes de difusión realizando el ajuste local considerando únicamente la región de transición. Se presentan para las dos mediciones de EIS correspondientes a las Figure 23 y Figure 24, los ajustes locales y los coeficientes de difusión calculados a partir de la obtención del coeficiente de Warburg σ

En el caso del LFP, cuya regresión lineal se muestra en la figura a continuación, la descarga de la hemicelda se realizó a un C-Rate de C/5, implicando en este caso el pasaje de una corriente de 48 μA . La medición de EIS corresponde a un SoC del 99,2% de la hemicelda.

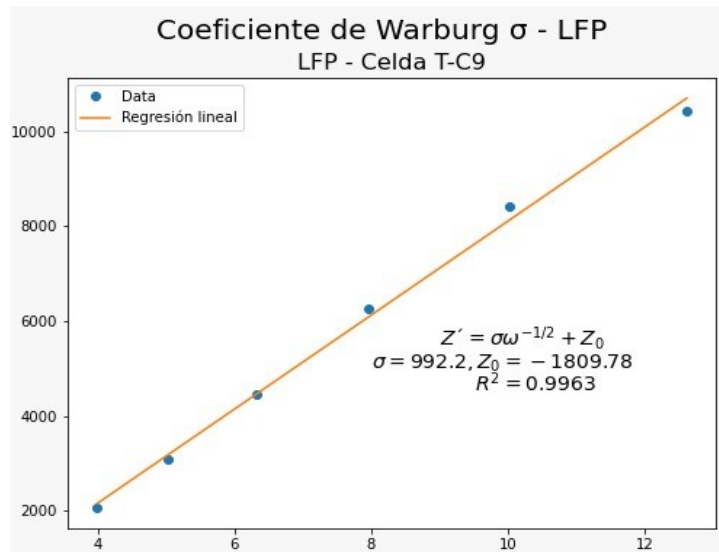


Figure 25: Ajuste lineal en región de transición para obtención de parámetro σ de la hemicelda TC-9 a un SoC de 99,4%

El coeficiente de difusión calculado a partir de la ecuación [29] en estas condiciones es de:

$$D_{Li}^{LiFePO_4} = 1,816 \times 10^{-14} \frac{cm^2}{s}$$

Respecto a la hemicelda de MCMB, se realizó una descarga a un C-Rate de C/10 implicando en este caso una corriente de 15 μA . El coeficiente de difusión de Li en MCMB a un SoC de 99,4% calculado mediante la ecuación [29] con el parámetro σ obtenido de la regresión presentada a continuación es:

$$D_{Li}^{MCMB} = 8,856 \times 10^{-10} \frac{cm^2}{s}$$

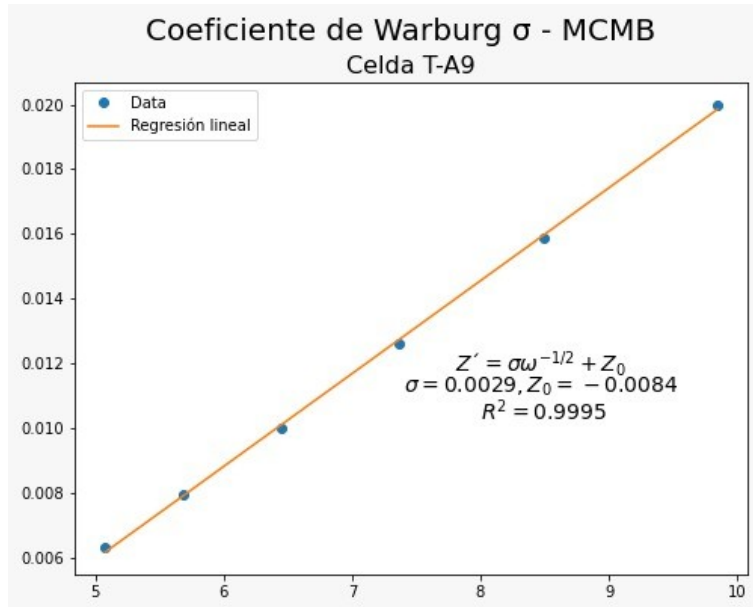


Figure 26: Ajuste lineal en región de transición para obtención de parámetro σ de la hemicelda TA-9 a un SoC de 99,2% s

A continuación, presento algunos coeficientes de difusión reportados en bibliografía donde se observa que los resultados obtenidos se condicen con los valores esperados para estos materiales activos al SoC ensayado.

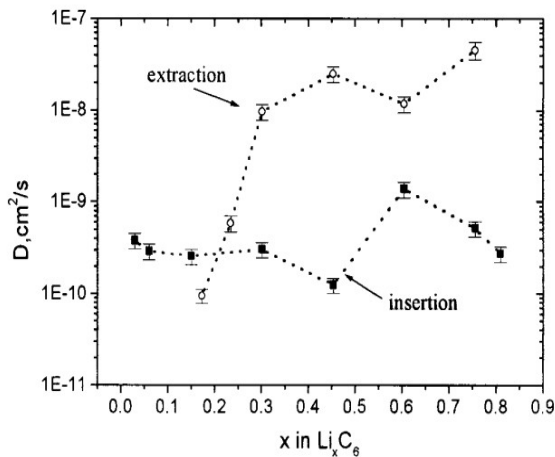


Figure 27: Coeficientes de difusión de Li en MCMB reportados en [Wang, 2001]

Intercalation materials	$D_L / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Average voltage/V	Theoretic capacity/mAh g^{-1}
LiMn_2O_4 ⁶	$10^{-10} - 10^{-7}$	4.1	148
LiCoO_2 ⁷	$10^{-11} - 10^{-10}$	3.7	140
$\text{LiCo}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ ⁸	$10^{-10} - 10^{-9}$	3.8	200
LiFePO_4 ⁹	$10^{-14} - 10^{-11}$	3.5	170
LiV_3O_8 ¹⁰	$10^{-9} - 10^{-8}$	3.0	280
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ¹¹	$10^{-7} - 10^{-5}$	2.5	138
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ¹²	$10^{-17} - 10^{-14}$	1.5	175
Cu_6Sn_5 ¹³	$10^{-10} - 10^{-12}$	0.2	584
Graphite ¹⁴	$10^{-11} - 10^{-9}$	0.1	370

Figure 28: Coeficientes de difusión de Li en LFP y grafito reportados en [Wang, 2010]

Otros ensayos que se realizaron en este trabajo fueron la obtención de la curva experimental de descarga de una celda Swagelok de LFP-MCMB y la obtención de los OCP de las hemiceldas como función del SoC.

Las celdas empleadas para la curva de descarga fueron las celdas Swagelok simples que se describieron en la sección 2.2. Una vez ensambladas, se procedía a realizar los 10 ciclados de estabilización y forming. Sin embargo, estas celdas no arrojaron curvas estables, el potencial de la celda caía a cero paulatinamente a la vez que presentaban una morfología que distaba de la esperada, el palteau característico se veía redondeado tomando una forma más parecida a la que se observa en la Figure 4 (b) que se observa en el ciclado de estabilización y *forming* del MCMB. Inicialmente, se contempló la posibilidad de que sea el material catódico el que sea el problemático y se confeccionaron distintas pinturas de LFP con distintos prensados, aunque las hemiceldas evaluadas con este material se comportaban de la forma esperada. En segunda instancia, se consideró que el motivo por el cual la curva tomaba una forma más “gráfica” podía estar relacionado con que el ánodo tenía un %MA muy alto (PA1 -94,5%) frente al LFP ($\approx 80\%$) con lo cual se cambió la pintura anódica producida en planta por otras preparadas en el laboratorio con menor %MA pero finalmente, no se lograron obtener resultados concluyentes. Se seguirá trabajando sobre este ensayo para obtener la curva de descarga experimental.

Además, como mencioné en la descripción del ensayo de EIS, antes de realizar las mediciones se tomaba la medida del potencial a circuito abierto para cada SoC, o sea luego de cada descarga parcial de la hemicelda. Este es otro parámetro que alimenta al modelo DFN y que se midió en cada medición de EIS realizada. Sin embargo, debido a las inestabilidades de las hemiceldas Swagelok T ya mencionadas, se optó por no incluirlos en el modelo y emplear el valor obtenido en el trabajo de [Prada, 2013].

2.6 Caracterización y resultados SEM/SEM-FIB

El objetivo de emplear estas técnicas de caracterización es obtener parámetros que alimentan al modelo computacional de la celda. En el caso del análisis por SEM se pretende obtener la distribución de tamaños de partícula de los materiales activos y contrastar la morfología de las partículas con la hipótesis del modelo DFN que las considera esféricas. La caracterización por SEM-FIB permite realizar una caracterización volumétrica y obtener, además de los parámetros ya mencionados, la porosidad del electrodo, la tortuosidad y la fracción volumétrica de material activo del electrodo que es un parámetro relevante debido a la alta sensibilidad que presenta el modelo al mismo, esto se detallará en la sección 3.3.1.

Se analizaron por SEM y SEM-FIB electrodos de 12mm correspondientes a las pinturas PA1 y PC1 respectivamente. Para la caracterización por SEM se empleó un microscopio electrónico de barrido QUANTA 200 en alto vacío ($\approx 10^{-4}$ Pa) con un voltaje de aceleración de 12,5 kV. La caracterización

volumétrica por FIB-SEM se realizó con cañón de emisión tipo Schottky incorporado a un microscopio SCIOS 2 de la marca FEI. Se obtuvieron 390 imágenes con un espaciado de 40 nm de las cuales se tomaron 215 para reconstruir un volumen reducido de 3387.27 μm^3 que fue post-procesado mediante el software Avizo [Avizo, Software]. Esta técnica permitió cuantificar la fracción volumétrica de material activo catódico y la porosidad en conjunto con el binder (SuperP+PVDF) mediante una segmentación simple.

Dado que el tamaño de partícula del MCMB es del mismo orden que el volumen que se podía analizar por FIB-SEM, solo se realizó una caracterización superficial por SEM que permitió determinar la distribución de tamaños y verificar la esfericidad de las partículas. Respecto al LFP, presenta un tamaño de partícula aproximadamente de 1 orden de magnitud menor que el MCMB con lo cual se pudo realizar la caracterización volumétrica mediante FIB-SEM.

2.6.1 SEM – Morfología y distribución de partículas del MCMB

A continuación presento las micrografías obtenidas por SEM para el material anódico. La corriente empleada para la obtención de las imágenes fue de 0,2 nA. Se empleó un detector ETD de electrones secundarios y se evaluaron distintas magnificaciones. Se observa que las partículas se acercan bastante a la condición de esfericidad y que el tamaño de partícula ronda los 20 μm , aunque no es homogéneo si no que presenta una distribución.

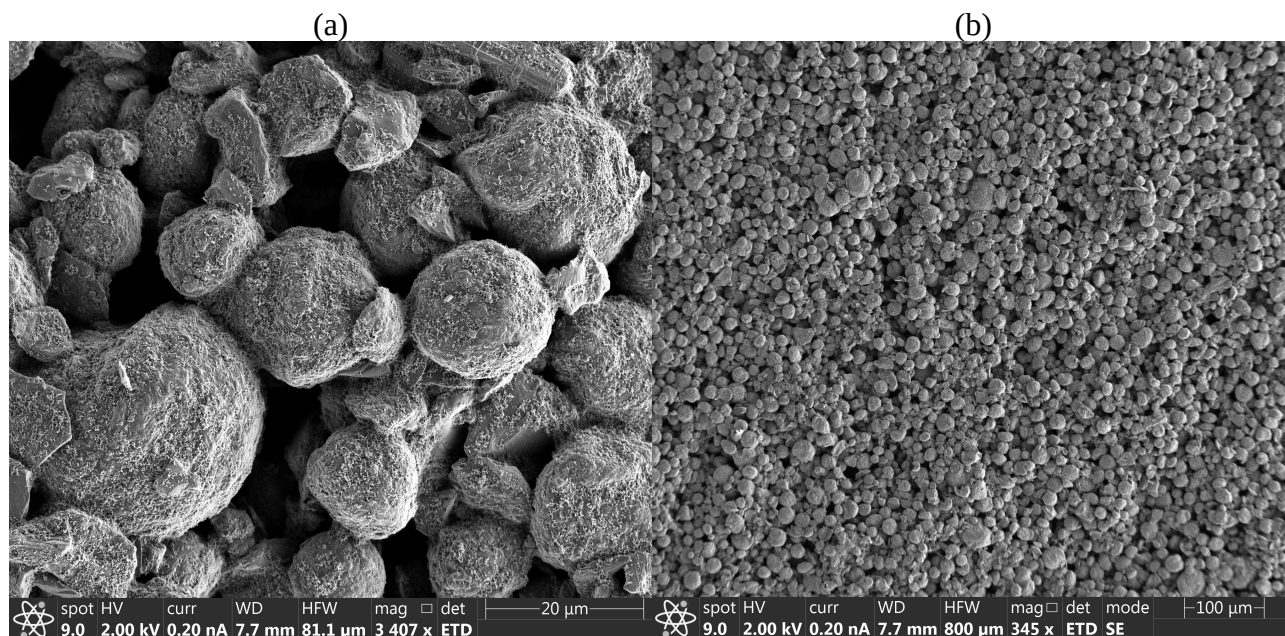


Figure 29: Imágenes SEM de MCMB con magnificaciones de (a) 3407x y (b) 345x

Estas imágenes fueron analizadas con el software ImageJ y se determinaron el tamaño de partícula de MCMB promedio de 15,24 μm y la distribución de tamaños de partícula a partir de 386

cuantificaciones. La biblioteca de Python “Fitter”, permitió ajustar las mediciones con mas de 110 distribuciones estadísticas y seleccionar la que mejor ajustaba minimizando la suma de cuadrados. Aunque el mejor ajuste se obtuvo con la distribución Gamma, debido a la complejidad de implementar esta distribución en el modelo, se optó por una distribución normal ya que de todos modos el error por cuadrados mínimos, indicado en la leyenda de la Figure 30 como e , no era muy grosero.

La función de distribución normal corresponde a

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right) \quad [30]$$

donde μ es la media y σ la desviación estándar. El histograma de datos junto con las distribuciones de ajuste para el material anódico se presentan en la figura a continuación.

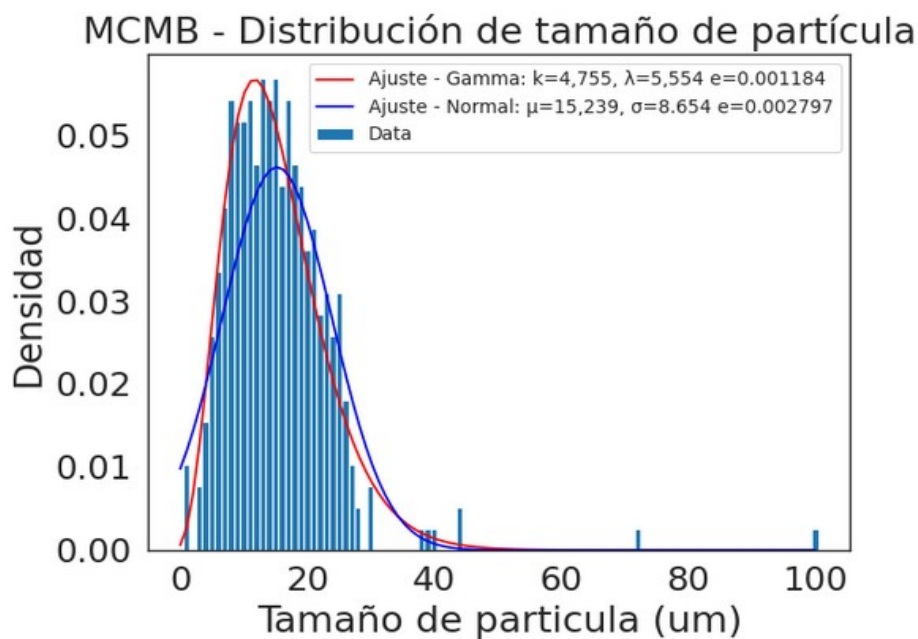


Figure 30: Datos experimentales y distribuciones ajustadas del tamaño de partícula del MCMB.

2.6.2 SEM – Morfología y distribución de partículas del LFP

Se realizó el mismo procedimiento para el material catódico donde se cuantificaron 379 tamaños de partícula con el software ImageJ. La medición de tamaño de partículas fue mas compleja para este material, debido a la presencia de conglomerados de partículas que en muchos casos eran indistinguibles de una única partícula. A continuación se presentan algunas de las micrografías obtenidas por SEM que fueron empleadas para caracterizar la distribución de tamaños de partículas:

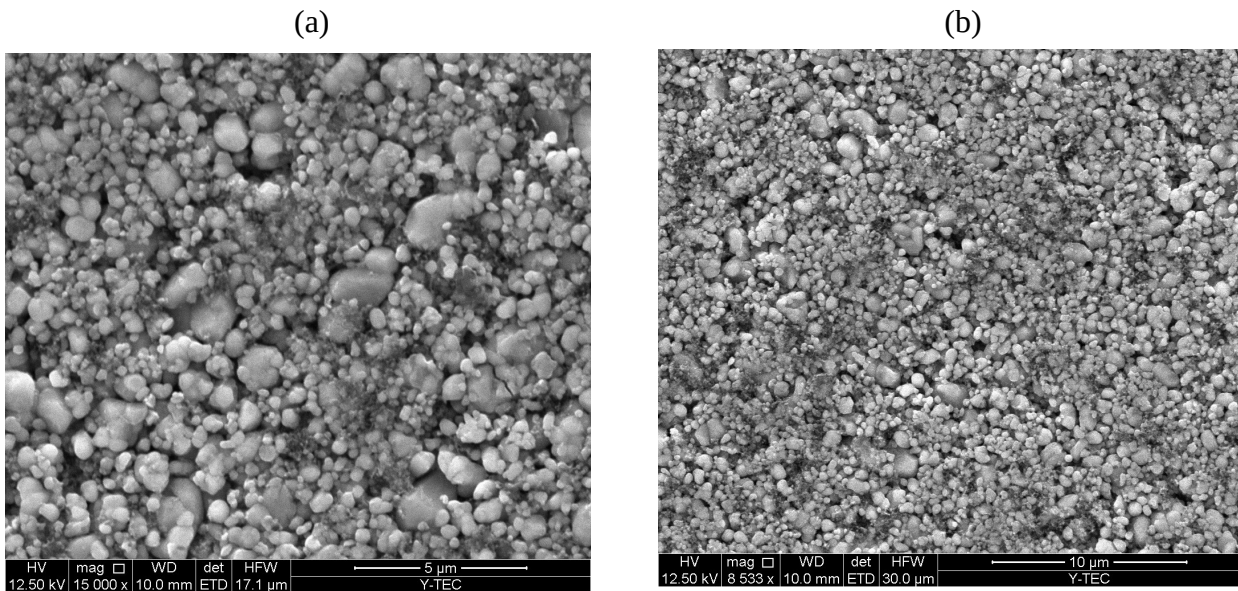


Figure 31: Imágenes SEM de LFP con magnificaciones de (a) 15000x y (b) 8533x

Se observa, como se mencionó con anterioridad, que el tamaño de partícula es aproximadamente un orden de magnitud mas pequeño que en el caso del MCMB, con un tamaño medio de 0,45 μm. Respecto a la esfericidad de las partículas, la aproximación no es tan buena como en el caso del MCMB pero se consideró como hipótesis válida.

Dado que todas las distribuciones con las que se ajustó no tenían buen acuerdo con los datos experimentales presentando un error bastante mas alto que para el caso del MCMB, se optó por elegir entre estas una distribución sencilla, la distribución de Cauchy definida por:

$$f(x; x_0, \gamma) = \frac{1}{\pi \gamma \left[1 + \left(\frac{x - x_0}{\gamma} \right)^2 \right]} = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\gamma}{(x - x_0)^2 + \gamma^2} \right] \quad [31]$$

Esta requiere de 2 parámetros $x_0 = 0.4755$ y $\gamma = 0.1048$ donde x_0 es el parámetro de corrimiento que especifica la ubicación del pico de la distribución, y γ es el parámetro de escala que especifica el ancho medio al máximo medio (*half-width at half-maximum*, HWHM). El error por cuadrados mínimos obtenido por el ajuste es de $e = 8.955$. El tamaño de partícula promedio para el material catódico es de 0,42 μm. A continuación se presenta la distribución de datos y el ajuste empleando la distribución de Cauchy con los parámetros obtenidos del software.

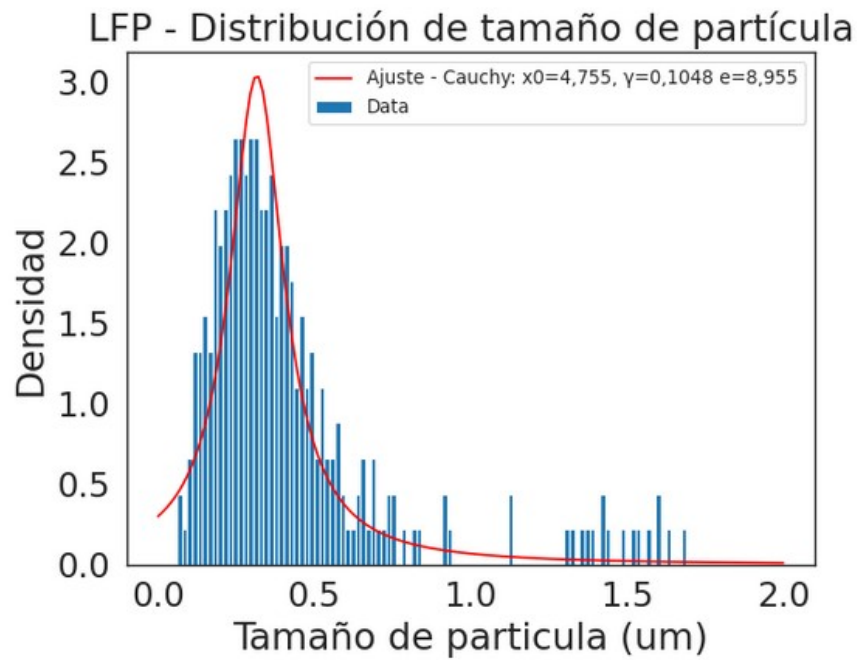


Figure 32: Datos experimentales y distribuciones ajustadas del tamaño de partícula del LFP.

2.6.3 SEM – Separador

También se realizaron observaciones del separador de fibra de vidrio, material inherentemente aislante eléctrico, donde se verifica la porosidad que permite el transporte iónico a través de la membrana. Esto permitió validar que el material empleado cumple con las condiciones que requiere la membrana separadora de una celda electroquímica. Dada la compleja morfología que presenta la muestra donde las fibras se encuentran entretejidas de forma aleatoria, se decidió no cuantificar parámetros como la porosidad o tortuosidad de la misma.

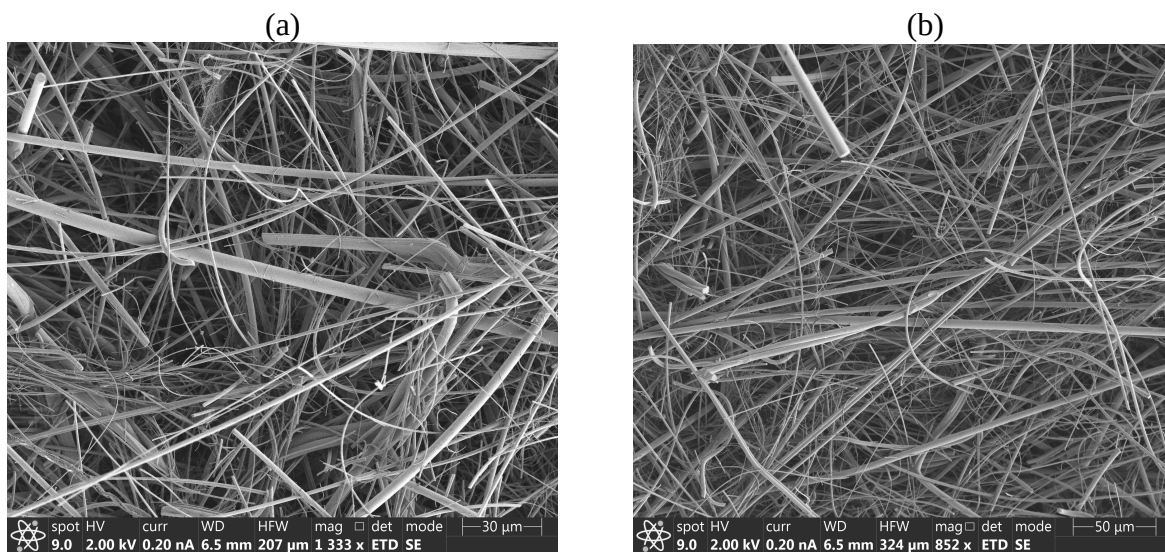


Figure 33: Imágenes SEM obtenidas del separador de fibra de vidrio con magnificaciones de (a) 1333x y (b) 852x

2.6.4 SEM – FIB – Caracterización volumétrica del LFP

En lo que respecta a la caracterización realizada por SEM-FIB la realizó la Misión Tecnologías de Caracterización de YTEC. Esta técnica consiste en tomar una imagen por SEM seguido de un pulido iónico (Focused Ion Beam) de a intervalos de 40 nm obteniéndose 390 *slices*. Luego se apilan y se aplica un *threshold*, donde se indican los rangos de la escala de grises que corresponden a las fases presentes. En este caso, debido a que los binders estaban agregados en pequeñas proporciones y que el modelo no es tan sensible a la porosidad como se muestra en la Figure 40 se desestimó su presencia considerándolos parte del espacio poral. Además, el modelo es altamente sensible a la fracción volumétrica de material activo como se muestra en la Figure 41, entonces para la cuantificación se consideraron por un lado las partículas de LFP y por el otro la porosidad y los *binders*.

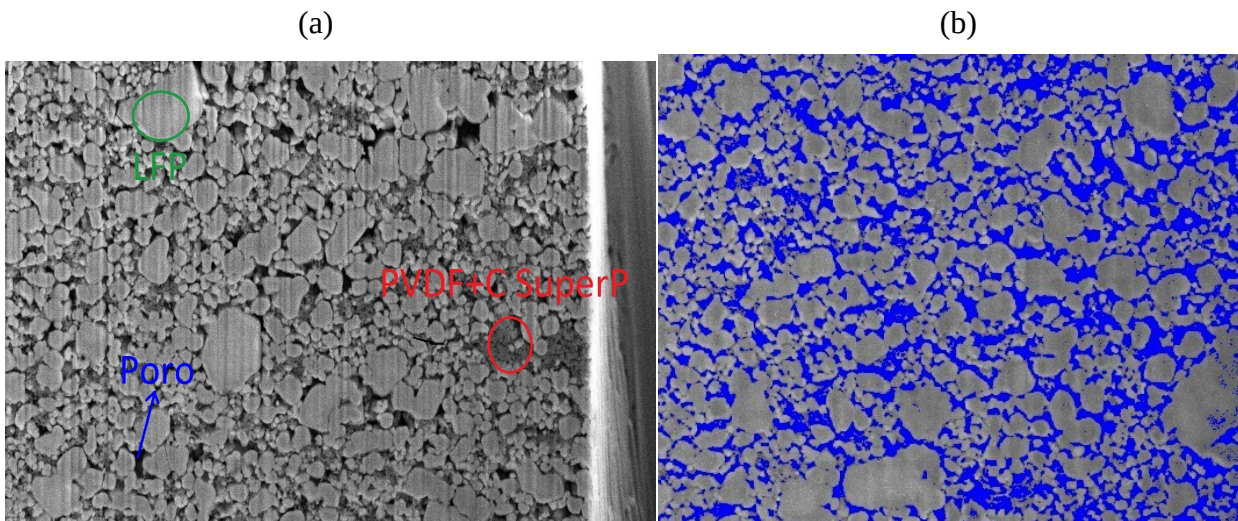


Figure 34: (a) Fases presentes en la muestra de LFP (b) Threshold empleado para la cuantificación de fases.

La cuantificación dio por resultado una fracción volumétrica de material activo de 0,744 mientras que la fracción de poro y binders es de 0,256 y a continuación presento una imagen del volumen reconstruido que fue empleado para la cuantificación de estos parámetros

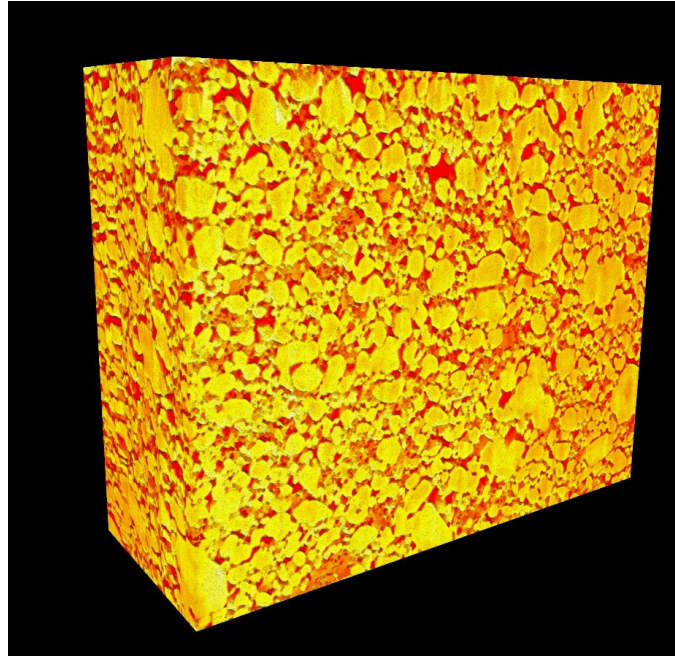


Figure 35: Volumen reconstruido a partir de la caracterización por SEM-FIB para la cuantificación de parámetros del material catódico.

3. PyBaMM, Simulación y Cálculos

3.1 PyBaMM

PyBaMM (Python Battery Mathematical Modelling) [Sulzer, 2021] es una librería de Python open-source que contiene las ecuaciones diferenciales ya descritas que describen los fenómenos físicos a evaluar en un entorno modular en donde los modelos de baterías, parámetros del mismo, discretizaciones de variables espaciales y solvers se implementan de forma independiente.

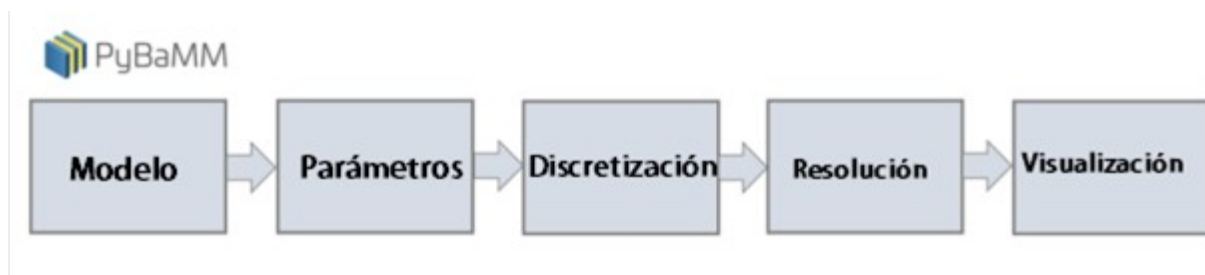


Figure 36: Pasos a considerar para la realización de una simulación en PyBaMM.

3.2 Parámetros, discretización y resolución

El modelo elegido es el DFN que considera electrodos porosos conformados por partículas esféricas con su correspondiente distribución de tamaños, la geometría de la celda Swagelok y las ecuaciones con las condiciones iniciales y de contorno, ya descritos a lo largo del trabajo. Para poder computar este modelo, se deben considerar 81 parámetros físicos, químicos y electroquímicos de los electrodos, electrolito y separador que fueron descritos en la sección 1.7.2 . Debido a la imposibilidad de caracterizarlos todos, la herramienta PyBaMM contiene distintos conjuntos de parámetros correspondientes a publicaciones científicas que los caracterizan e implementan en simulaciones. En este trabajo se emplea como base el conjunto de parámetros confeccionado por Prada et al. [Prada, 2013][Chen, 2020][Ai, 2019][Deshpande, 2012][Doyle, 1993][Lain, 2019] que simula una batería con la misma química empleada en el presente trabajo (LFP-Grafito) pero con un enfoque distinto: En esta publicación se centran en baterías para electromovilidad, o sea de grandes dimensiones y capacidad, mientras que en este trabajo se pretende simular una celda de ensayos Swagelok con electrodos pequeños y consecuentemente de menor capacidad. Otra diferencia importante, es que los autores se centran en los fenómenos de degradación o envejecimiento que ocurren a lo largo de un alto número de ciclos de carga y descarga, mientras que en este trabajo se pretende simular una celda con un estado de salud o SoH (State of Health) del 100%, desestimando estos fenómenos.

En la siguiente tabla se presentan los parámetros que fueron modificados respecto al conjunto original, ya sea obtenidos por caracterización o calculados, para adaptar la simulación al propósito de este trabajo:

Table 5: Parámetros modificados respecto al set de Prada et al. para adecuar la simulación a una celda de ensayos Swagelok.

Parámetro	[Prada, 2013]	Este trabajo	Observaciones
Current function [A]	4,4	Variable	Se presentan curvas de descarga a diversos C-Rates o sea a distintas corrientes constantes.
Electrode height [m]	0,0649	0,01063	Medido con calibre.
Electrode width [m]	1,78	0,01063	Medido con calibre.
Initial concentration in negative electrode [mol.m ⁻³]	28831,45783	28000,0	Se modificó, ya que excedía la máxima concentración

			empleada en el trabajo de Prada, y esta incongruencia no permitía ejecutar la simulación.
Lower voltage cut-off [V]	2,0	2,7	Voltaje mínimo de operación segura de la celda, definido por la química de la misma. Sugerido por personal de YTEC
Maximum concentration in negative electrode [mol.m-3]	33133,0	28320,0	Calculado (*)
Maximum concentration in positive electrode [mol.m-3]	22806,0	23342,0	Calculado (*)
Negative current collector thickness [m]	1e-5	1,5e-5	Medido con calibre
Negative electrode diffusivity [m ² .s ⁻¹]	3,3e-14	8,856e-14	EIS – Ajuste local
Negative electrode thickness [m]	3,6x10 ⁻⁵	7,5x10 ⁻⁵	Medido con calibre
Negative particle radius [m]	5,86x10 ⁻⁶	Distribución MCMB	Distribución ajustada a partir de mediciones experimentales (SEM-ImageJ-“Fitter”)
Nominal cell capacity [A.h]	1,1	1,773x10 ⁻⁴	Empleada para la conversión C-Rate a corriente y viceversa.
Positive current collector thickness [m]	1,9e-5	1,5e-5	Medido con calibre.
Positive electrode active material volume fraction	0,285	0,744	SEM-FIB.
Positive electrode diffusivity [m ² .s ⁻¹]	5,9e-18	1,816x10 ⁻¹⁸	EIS – Ajuste local.
Positive electrode porosity	0,12728395	0,256	SEM-FIB.
Positive electrode thickness [m]	8,1x10 ⁻⁵	5,5x10 ⁻⁵	Medido con calibre.

Positive particle radius [m]	1×10^{-8}	Distribución LFP	Distribución ajustada a partir de mediciones experimentales (SEM-ImageJ-“Fitter”).
Separator thickness [m]	$1,8 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-5}$	Medido con calibre.
Upper voltage cut-off [V]	4,4	4,2	Voltaje máximo de operación segura de la celda, definido por la química de la misma. Sugerido por personal de YTEC

(*) Para el cálculo de las concentraciones máximas de Li en ambos electrodos, se consideró la descripción de las estructuras cristalinas para ambos materiales activos en su máximo estado de litación (LiFePO_4 y LiC_6) que figuran en la base de datos Materials Project [MaterialsProject, Website]. Considerando la cantidad de átomos de Li por celda unidad y el volumen de la misma que se exhiben a continuación, se calcularon los valores implementados en el modelo que figuran en Table 5.

Table 6: Datos empleados para el cálculo de concentraciones máximas de Li en ambos materiales activos obtenidos de [MaterialsProject, LiC_6 Crystal Structure][MaterialsProject, LiFePO_4 Crystal Structure].

	Tipo y volumen de celda unidad	Cantidad de Li por celda unidad
Grafito - MCMB	Hexagonal - $58,63 \text{ \AA}^3$	1
LFP	Ortorrónica - $284,5 \text{ \AA}^3$	4

La discretización consiste en convertir las ecuaciones continuas en un sistema discreto, que puede ser resuelto mediante métodos numéricos. El mallado es una representación computacional del dominio espacial del problema que consiste en una red de nodos interconectados que definen elementos que particionan el espacio en regiones pequeñas. Los nodos definen los puntos espaciales donde se calculan los valores de las variables, y la cantidad de estos puntos determina la precisión con la que la solución numérica aproxima a la solución real. Al incluir más puntos de mallado, aumenta el costo computacional de la solución, es por esto que se considera la relación de compromiso entre obtener una buena aproximación de la solución a un costo computacional razonable.

El proceso de discretización en PyBaMM se realiza para los distintos dominios espaciales (electrodos y separador) definidos a partir de la variable espacial x , mediante el uso de sub-mallados. Esto quiere decir que permite elegir qué cantidad de nodos emplear en cada componente de la celda

definidos para distintos rangos del valor de la variable x , permitiendo realizar un refinamiento personalizado. También permite elegir la cantidad de nodos para la coordenada radial r definida para las partículas de ambos electrodos.

La resolución de las ecuaciones discretizadas se realiza mediante el *solver* CasAD I [Andersson, 2019][Harris, 2020], que emplea el algoritmo de Newton-Raphson modificado [Cirnu, 1995]. Este algoritmo se emplea para la resolución de sistemas no-lineales de ecuaciones y realiza una serie de iteraciones partiendo de una suposición inicial para la solución. Se evalúa al sistema en este valor y calcula la matriz Jacobiana, que contiene las derivadas parciales de cada ecuación con respecto a las variables del sistema. Luego resuelve un sistema lineal aproximado a través de la matriz jacobiana calculada, que permite ajustar el valor de la solución inicial propuesta. El algoritmo entonces aplica una secuencia de correcciones sucesivas hasta que se alcance una convergencia del sistema.

El *solver* CasADI permite definir las tolerancias absolutas y relativas de convergencia y también el número máximo de iteraciones para controlar el tiempo de cálculo. La convergencia del sistema y el tiempo hasta alcanzarla dependerán en gran medida de que tan precisa sea la solución inicial propuesta, si esta se aleja mucho del resultado el sistema podría no converger.

3.3 Simulación, resultados y validación del modelo

En esta sección se mostrarán las curvas de descarga simuladas en las condiciones ya descritas y una curva obtenida de [Reddy, 2011] para comparar y sacar conclusiones. Además se incluyen las sensibilidades del modelo computado a algunos parámetros de interés.

En primera instancia, se realizaron diversas simulaciones variando la cantidad de puntos del mallado empleado en la discretización y se observaron resultados estables considerando 60 nodos en x para los dominios de los electrodos y separador, y 10 nodos en la coordenada radial de las partículas de ambos electrodos. Al aumentar más los puntos de mallado, los resultados presentaban variaciones muy pequeñas respecto al incremento de tiempo de cómputo en el rango considerado.

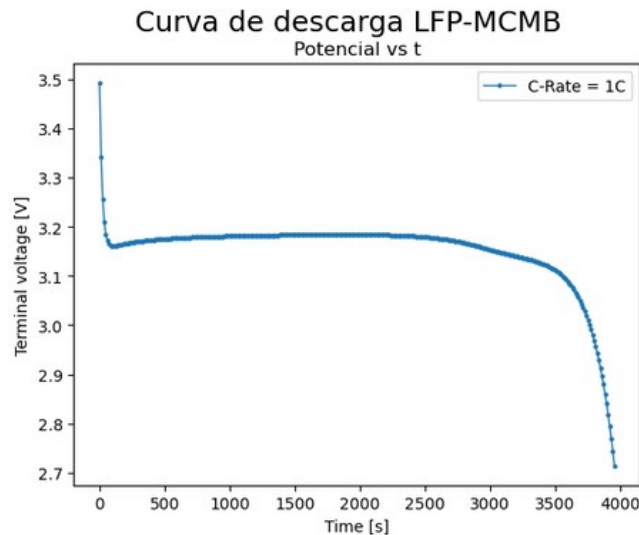


Figure 37: Curva de descarga de potencial vs tiempo simulada a un C-Rate de 1C.

La curva de descarga obtenida a partir de los parámetros presentados en la Table 5 y un C-Rate de 1C que considerando la capacidad de la celda de $1,773 \times 10^{-4} \text{Ah}$ implica el paso de una corriente de $177,3 \mu\text{A}$ se presenta en la Figure 37 en función del tiempo. La curva en función del SoC es idéntica, ya que al pasar una corriente constante el SoC es proporcional al tiempo de descarga pero dentro del rango de operación de la celda establecido entre 2,7 y 4,2 V, el SoC es de aproximadamente entre 15% y 80% ya que la celda no se carga ni descarga totalmente para minimizar el deterioro de la misma. El tiempo de descarga obtenido hasta llegar al potencial de corte o *cut-off* de 2,7 V es de $t=3961.27 \text{ s}$, un 10 % mayor a los 3600s esperados para una descarga de 1C.

Esta misma simulación se obtuvo variando la función de corriente para obtener curvas de descarga de potencial en función del tiempo para distintas velocidades de descarga o C-Rates como se ve en la siguiente figura:

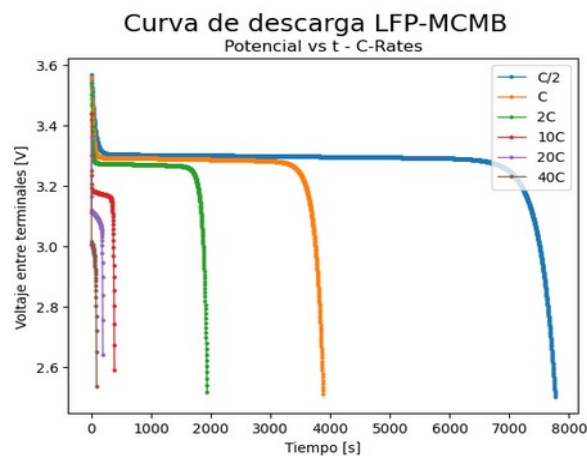


Figure 38: Curva de descarga de potencial vs t a diversas velocidades de descarga o C-Rates.

Nuevamente se observa la variación del valor de plateau de potencial y la deformación del mismo para altas velocidades de descarga. También, se observan tiempos de descargas coherentes con el C-Rate aplicado con la misma diferencia del 10% respecto al tiempo teórico .

Además, si se contrastan las curvas simuladas a diversos C-Rates pero ahora en función de la capacidad en descarga normalizada con la misma curva obtenida de [Reddy, 2019] como se muestra a continuación, se observa que los perfiles de las curvas son similares donde el plateau de potencial se encuentra a valores menores al subir la velocidad de descarga y la simulación también reproduce la deformación del plateau para altos C-Rates sobre el final de la descarga. Aunque en este trabajo no se exploran fenómenos térmicos, es relevante destacar que las simulaciones se realizaron a temperatura ambiente, al igual que la curva extraída de [Reddy, 2019].

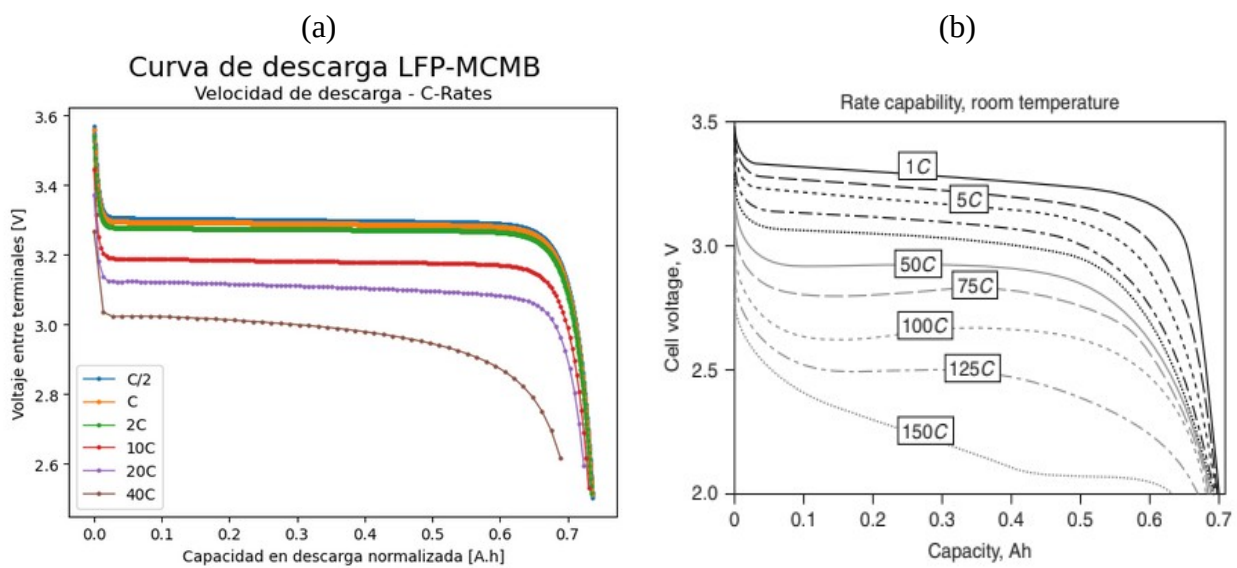


Figure 39: Curvas de descarga de potencial vs capacidad en descarga a diversos C-Rates (a) Simulada (b) [Reddy, 2019]

3.3.1 Sensibilidades de la simulación a parámetros de interés

Por otro lado, se presentarán a continuación diversas curvas de descarga de potencial vs tiempo que fueron evaluadas a distintos valores de algunos parámetros de entrada, para evaluar su efecto sobre la cinética de descarga.

En primer lugar, se exhiben las curvas de descarga evaluadas en distintos valores de porosidad, dentro de un rango razonable, para ambos electrodos. Como se observa en la Figure 40, la curva no es muy sensible a este parámetro, esto valida haber considerado los binders como parte de la porosidad en la cuantificación realizada para el electrodo positivo por SEM-FIB Se emplearon esos rangos de porosidad ya que se consideró que una porosidad menor al 20% no tendría buen contacto

con el electrolito mientras que una porosidad mayor al 40% iría en detrimento de la estabilidad mecánica de los electrodos.

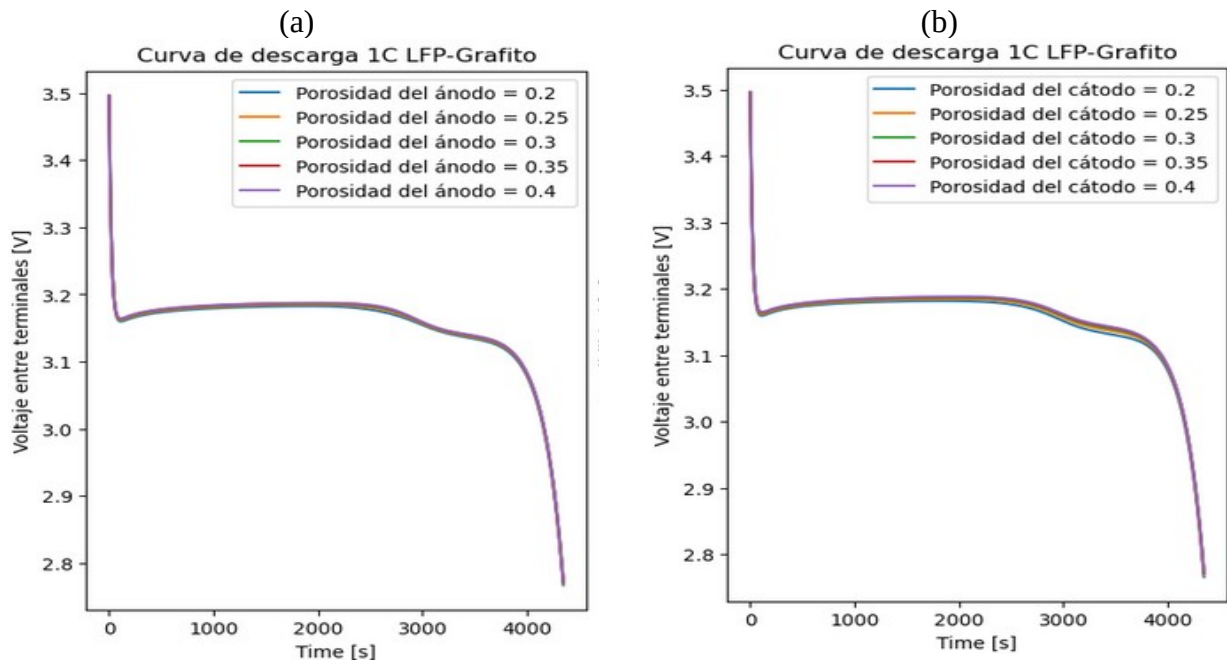


Figure 40: Curvas de descarga Potencial vs t en función de la porosidad de (a) el ánodo y (b) el cátodo.

También se presentan las curvas en función de las fracciones volumétricas (FV) de material activo. En este caso se observa que en el caso de la FV de MCMB, modifica levemente la morfología y altura del plateau y el tiempo de descarga. Pero en el caso de la FV de LFP, modifica significativamente el tiempo de descarga. Esto podría relacionarse con la diferencia de capacidades entre ambos MA: el MCMB tiene espacios de sobra donde alojar los iones de litio que se encontraban en el LFP, con lo cual modificar su fracción volumétrica no tiene un efecto tan marcado como variar la fracción volumétrica del LFP, que actúa como reactivo limitante en la celda. Es debido a esta sensibilidad del modelo con respecto a la fracción volumétrica de material catódico, que el “*threshold*” empleado para la cuantificación realizada con las imágenes obtenidas por SEM-FIB se enfocó a determinar con mayor precisión este parámetro, respecto a la porosidad junto con los binders.

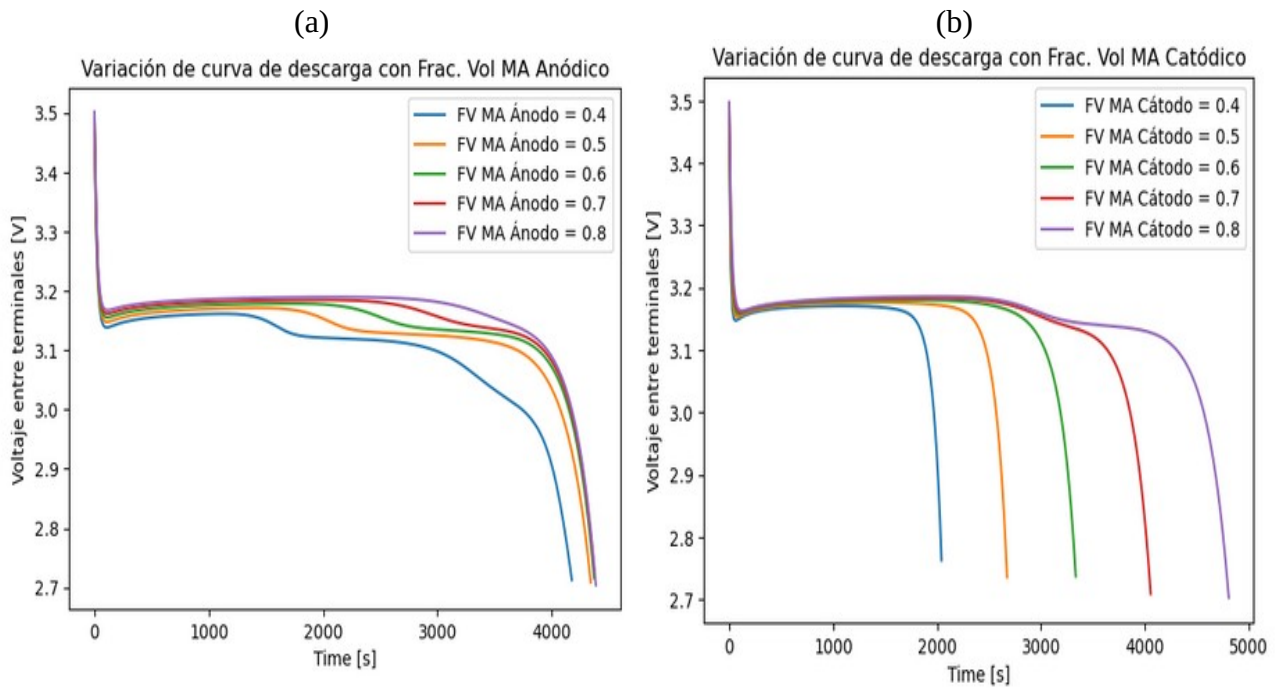


Figure 41: Sensibilidades de la curva de descarga en función de (a) FV de material anódico (b) FV de material catódico.

A continuación se presentan las curvas de descarga de potencial en función del tiempo evaluando distintos tamaños de partícula en un rango centrado aproximadamente en el tamaño de partícula promedio para cada electrodo. Se observan variaciones similares que en casos anteriores, al MCMB le afecta deformando el “plateau” y cambiando el valor del mismo, mientras que en el LFP afecta al tiempo de descarga. Esto demuestra la sensibilidad que presenta el modelo a este parámetro, razón que fundamenta la elección de computar los modelos implementando distribuciones de tamaño de partícula.

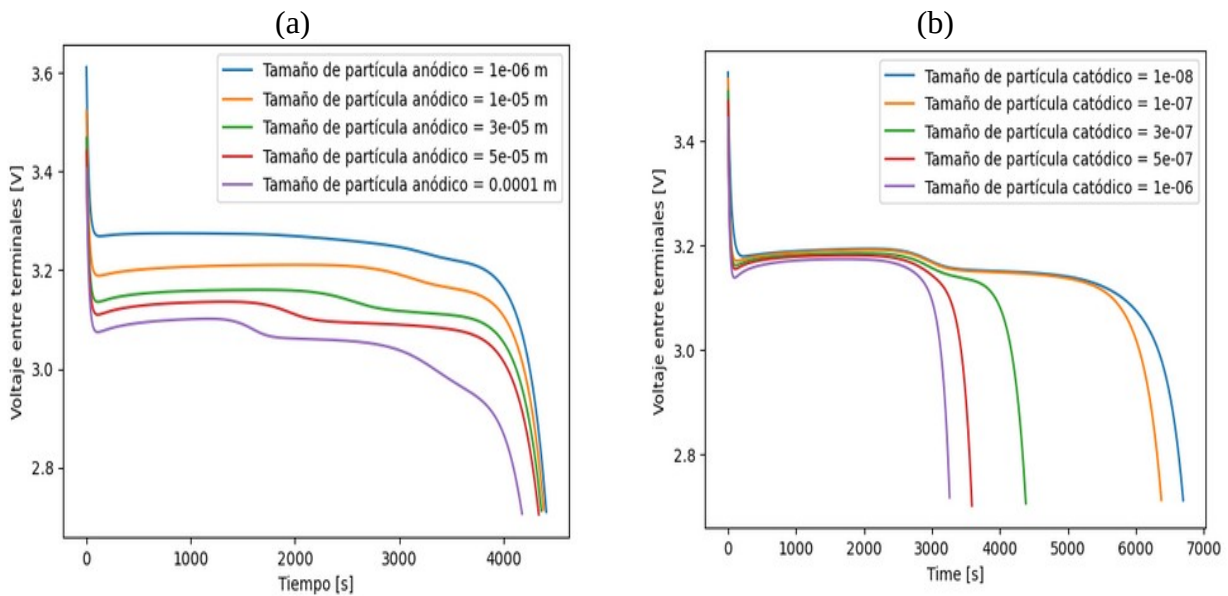


Figure 42: Efecto de variar el tamaño de partícula (a) anódico (b) catódico.

4. Conclusiones

En primera instancia, se lograron obtener conocimientos básicos de varios aspectos que engloban a las celdas de ion-litio. Esto abarca comprender su funcionamiento, los distintos tipos de materiales activos y sus mecanismos, preparación de electrodos, armado de celdas, técnicas de caracterización y diversos ensayos electroquímicos. También se obtuvieron nociones sobre la modelización de celdas usando el modelo DFN y del uso de herramientas como PyBaMM y Nova 2.1. Estas herramientas presentan gran potencial para el diseño de celdas y materiales activos.

Se confeccionaron diversas pinturas anódicas y catódicas, con las que se ensamblaron celdas en atmósfera inerte. Se caracterizaron físicamente los electrodos con calibre y micrómetro, electroquímicamente mediante EIS y por imágenes mediante SEM y SEM-FIB.

Los ciclados de estabilización y forming de ambas hemiceldas presentan el perfil y valores de potencial correctos [Rowden, 2021], lo que permite inferir que los problemas con las celdas completas de LFP-MCMB no provienen de los materiales en si.

La caracterización superficial de ambos materiales activos mediante SEM permitió validar las hipótesis de esfericidad de las partículas de ambos materiales y obtener la distribución de tamaños de partícula.

En el caso del electrodo positivo, pudo realizarse una caracterización volumétrica mediante SEM-FIB y el software Avizo [Avizo, Software] que permitió hallar la porosidad y la fracción volumétrica de material activo, donde este último se identificó como un parámetro al cual el modelo es bastante sensible.

Se lograron obtener dos coeficientes de difusión de Li para ambos materiales activos congruentes con bibliografía.

Una vez reunidos los parámetros experimentales, se logró implementar el modelo DFN para una celda tipo Swagelok y simular diversas curvas de descarga. Una de estas fue normalizada y contrastada con una curva obtenida de un Handbook reconocido [Reddy, 2011], donde se observa buen acuerdo entre ambas y permite validar el modelo.

Finalmente, se estudiaron sensibilidades de la curva de descarga a algunos parámetros que justificaron algunas elecciones a lo largo de la realización de este trabajo como la implementación de distribuciones de tamaños de partícula y la determinación con mayor precisión de la fracción volumétrica de material activo catódico ya que afectaba apreciablemente la descarga.

Este trabajo se realizó en el Centro Atómico Constituyentes de la CNEA y en Y-TEC. Algunos de los ensayos realizados como la obtención de curvas de descarga y las mediciones de impedancia no habían sido realizados con anterioridad o en pocas ocasiones, motivo por el cual algunas dificultades experimentales no se lograron sortear. Tampoco se había realizado anteriormente el modelado de celdas mediante la herramienta PyBaMM. El presente trabajo sienta las bases para una nueva forma de investigar las celdas de ion litio en estas instituciones.

5. Trabajos a futuro

Confeccionar una celda completa LFP-MCMB que permita obtener una curva de descarga estable y congruente para la validación experimental de las simulaciones realizadas.

Obtener mediciones de EIS y de OCP completas para cada hemicelda en pos de lograr obtener los parámetros electroquímicos como una función del SoC de la celda.

Incluir fenómenos térmicos, de envejecimiento y cinética de evolución del SEI en un modelo mas completo que se pueda emplear a lo largo de un alto número de ciclos de carga y descarga de la celda considerando el SoH de la misma.

Caracterizar más parámetros que alimentan al modelo, de modo de obtener una simulación que se acerque más a las celdas producidas por YTEC.

Analizar qué variables del modelo pueden ser modificadas en la producción y optimizarla a través de predicciones simuladas.

Referencias

- [Ai, 2020] - Ai, W., Kraft, L., Sturm, J., Jossen, A., & Wu, B. (2020). Electrochemical thermal-mechanical modelling of stress inhomogeneity in lithium-ion pouch cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(1), 013512.
- [An, 2016] - An, S. J., Li, J., Daniel, C., Mohanty, D., Nagpure, S., & Wood III, D. L. (2016). The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon*, 105, 52-76.
- [Acosta, 2009] – Acosta, J.J. (2009). Caracterización eléctrica y electroquímica de celdas de litio-ion UNSAM-CNEA.
- [Acosta, 2014] - Acosta, J.J. (2014). Fabricación y caracterización de componentes para electrodos de celdas de combustible y pilas recargables UNSAM-CNEA.
- [Andersson, 2019] - Andersson, J. A., Gillis, J., Horn, G., Rawlings, J. B., & Diehl, M. (2019). CasADi: a software framework for nonlinear optimization and optimal control. *Mathematical Programming Computation*, 11, 1-36.
- [Avizo, Software] – Avizo. [Software]. Thermo Fischer. <https://www.thermofisher.com/ar/es/home/electron-thermofishermicroscopy/products/software-em-3d-vis/avizo-software.html>
- [Bard, 2022] - Bard, A. J., Faulkner, L. R., & White, H. S. (2022). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [Battery University, Website] - Battery University. (2022a, March 29). *Testing lithium-based batteries*. Battery University. <https://batteryuniversity.com/article/bu-907-testing-lithium-based-batteries>
- [Chen, 2020] - Chen, C. H., Planella, F. B., O'regan, K., Gastol, D., Widanage, W. D., & Kendrick, E. (2020). Development of experimental techniques for parameterization of multi-scale lithium-ion battery models. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(8), 080534.
- [Chipman, 2020] - Chipman, G. D., Fuller, T., Kohl, P., & Reichmanis, E. (2020). Estimating Parameters for a Doyle Fuller Newman Model of a Graphite Half Cell Battery.
- [Cirnu, 1995] - Cirnu, Mircea & Badralexi, Irina. (1995). ON NEWTON-RAPHSON METHOD. *Romanian Economic Business Review*. 5. 91-94.

- [Civan, 2007] - Civan, F. (2007). Petrographic Characteristics of Petroleum-Bearing Formations. 10.1016/B978-075067738-7/50004-X.
- [Deshpande, 2012] - Deshpande, R., Verbrugge, M., Cheng, Y. T., Wang, J., & Liu, P. (2012). Battery cycle life prediction with coupled chemical degradation and fatigue mechanics. *Journal of the Electrochemical Society*, 159(10), A1730.
- [Doyle, 1993] - Doyle, M., Fuller, T. F., & Newman, J. (1993). Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell. *Journal of the Electrochemical society*, 140(6), 1526.
- [Doyle, 1995] - Doyle, C. M. (1995). Design and simulation of lithium rechargeable batteries. University of California, Berkeley.
- [Farre, 2022] – Farre D., E.CARACTERIZACIÓN DE BATERÍAS ION-LITIO UTILIZADAS EN LA MOBILIDAD ELÉCTRICA (2022).Universitat Ploitécnica de Catalunya.
- [Fuller, 1994] - Fuller, T. F., Doyle, M., & Newman, J. (1994). Simulation and optimization of the dual lithium ion insertion cell. *Journal of the electrochemical society*, 141(1), 1.
- [Gamry, Basics of EIS] - Gamry Instruments. (n.d.). Basics of EIS: Electrochemical Research-Impedance Gamry Instruments. <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>
- [Ghanbarian, 2013] - Ghanbarian, B., Hunt, A. G., Ewing, R. P., & Sahimi, M. (2013). Tortuosity in porous media: a critical review. *Soil science society of America journal*, 77(5), 1461-1477.
- [Goodenough, 2013] - Goodenough, J. B., & Park, K. S. (2013). The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 135(4), 1167-1176.
- [Harris, 2020] - Harris, C. R., Millman, K. J., Van Der Walt, S. J., Gommers, R., Virtanen, P., Cournapeau, D., ... & Oliphant, T. E. (2020). Array programming with NumPy. *Nature*, 585(7825), 357-362.
- [Heiskanen, 2019] - Heiskanen, S. K., Kim, J., & Lucht, B. L. (2019). Generation and evolution of the solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries. *Joule*, 3(10), 2322-2333.
- [Hu, 2020] - Hu, J., Huang, W., Yang, L., & Pan, F. (2020). Structure and performance of the LiFePO₄ cathode material: from the bulk to the surface. *Nanoscale*, 12(28), 15036-15044.
- [Jiang, 2015] - Jiang, J., & Zhang, C. (2015). Fundamentals and applications of lithium-ion batteries in electric drive vehicles. John Wiley & Sons.

[Jiang, 2016] - Jiang, F., Peng, P. Elucidating the Performance Limitations of Lithium-ion Batteries due to Species and Charge Transport through Five Characteristic Parameters. *Sci Rep* **6**, 32639 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep32639>

[Juarez-Robles, 2017] - Juarez-Robles, D., Chen, C. F., Barsukov, Y., & Mukherjee, P. P. (2017). Impedance evolution characteristics in lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(4), A837.

[Lain, 2019] - Lain, M. J., Brandon, J., & Kendrick, E. (2019). Design strategies for high power vs. high energy lithium ion cells. *Batteries*, 5(4), 64.

[Liu, 2018] - Liu, Q., Li, S., Wang, S., Zhang, X., Zhou, S., Bai, Y., ... & Lu, X. (2018). Kinetically determined phase transition from stage II (LiC₁₂) to stage I (LiC₆) in a graphite anode for Li-ion batteries. *The journal of physical chemistry letters*, 9(18), 5567-5573.

[Marquis, 2019] - Marquis, S. G., Sulzer, V., Timms, R., Please, C. P., & Chapman, S. J. (2019). An asymptotic derivation of a single particle model with electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(15), A3693.

[MaterialsProject, Website] - *The Materials Project*. Materials Project. (n.d.). <https://next-gen.materialsproject.org/>

[MaterialsProject, LiC₆ Crystal Structure] - mp-1001581: LiC₆ (Hexagonal, P6/mmm, 191). . Materials Project. https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1001581?formula=LiC6#crystal_structure

[MaterialsProject, LiFePO₄ Crystal Structure] - mp-19017: LiFePO₄ (Orthorhombic, Pnma, 62). (n.d.-b). Materials Project. https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-19017?formula=LiFePO4#crystal_structure

[MaterialsProject, LiFePO₄ Electronic Structure] - mp-19017: LiFePO₄ (Orthorhombic, Pnma, 62). (n.d.). Materials Project. https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-19017?formula=LiFePO4#electronic_structure

[Mizushima, 1980] - Mizushima, K. J. P. C., Jones, P. C., Wiseman, P. J., & Goodenough, J. B. (1980). Li_xCoO₂ (0 < x < -1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, 15(6), 783-789.

[Nguyen, 2018] - Nguyen, T. Q., & Breitkopf, C. (2018). Determination of diffusion coefficients using impedance spectroscopy data. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(14), E826-E831.

[Nova, Software] - Nova (2.1.6). (2019). [Software]. MetroHM. https://www.metrohm.com/es_ar.html

[O'Connell, 2010] - O'Connell, B. M., McGloughlin, T. M., & Walsh, M. T. (2010). Factors that affect mass transport from drug eluting stents into the artery wall. *Biomedical engineering online*, 9(1), 1-16.

[Planella, 2021 - 1] - Planella, F. B., & Widanage, W. D. (2023). A Single Particle model with electrolyte and side reactions for degradation of lithium-ion batteries. *Applied Mathematical Modelling*, 121, 586-610.

[Planella, 2021 - 2] - Planella, F. B., Sheikh, M., & Widanage, W. D. (2021). Systematic derivation and validation of a reduced thermal-electrochemical model for lithium-ion batteries using asymptotic methods. *Electrochimica Acta*, 388, 138524.

[Planella, 2022] - Planella, F.B., Ai, W., Boyce, A. M., Ghosh, A., Korotkin, I., Sahu, S., ... & Richardson, G. (2022). A continuum of physics-based lithium-ion battery models reviewed. *Progress in Energy*, 4(4), 042003.

[Prada, 2013] - Prada, E., Di Domenico, D., Creff, Y., Bernard, J., Sauvant-Moynot, V., & Huet, F. (2013). A simplified electrochemical and thermal aging model of LiFePO₄-graphite Li-ion batteries: Power and capacity fade simulations. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(4), A616.

[Raj, 2018] - Raj, H., & Sil, A. (2018). Effect of carbon coating on electrochemical performance of LiFePO₄ cathode material for Li-ion battery. *Ionics*, 24, 2543-2553.

[Ramström, 2019] - Ramström, O. (2019). Scientific background on the nobel prize in chemistry 2019: Lithium-ion batteries. *The royal swedish academy of sciences*, 1, 1-13.

[Reddy, 2011] - Reddy, T. B. (2011). *Linden's handbook of batteries*. McGraw-Hill Education.

[Rodríguez, 2020] - Rodríguez, A., Ortiz, M., Thomas, J.E. (2020) *Baterías de ion litio: presente y futuro*.

[Rowden, 2021] - Rowden, B., & Garcia-Araez, N. (2021). Estimating lithium-ion battery behavior from half-cell data. *Energy Reports*, 7, 97-103.

- [Sulzer, 2021] - Sulzer, V., Marquis, S. G., Timms, R., Robinson, M., & Chapman, S. J. (2021). Python battery mathematical modelling (PyBaMM). *Journal of Open Research Software*, 9(1).
- [Thakkar, 2021] - Thakkar, R. R. (2021). Electrical equivalent circuit models of lithium-ion battery. *Management and Applications of Energy Storage Devices*.
- [Wang, 2001] - Wang, Q., Li, H., Huang, X., & Chen, L. (2001). Determination of chemical diffusion coefficient of lithium ion in graphitized mesocarbon microbeads with potential relaxation technique. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(7), A737.
- [Wang, 2010] - Wang, Y., Li, H., He, P., Hosono, E., & Zhou, H. (2010). Nano active materials for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2(8), 1294-1305.
- [Wang, 2015] - Wang, P. P., Xu, C. Y., Li, W. D., Wang, L., & Zhen, L. (2015). Low temperature electrochemical performance of β -Li_xV₂O₅ cathode for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 169, 440-446.
- [Westerhoff, 2016] - Westerhoff, U., Kurbach, K., Lienesch, F., & Kurrat, M. (2016). Analysis of lithium-ion battery models based on electrochemical impedance spectroscopy. *Energy Technology*, 4(12), 1620-1630.
- [Xiao, 2020] - Xiao, H., Tao, Z., Bai, H., Wang, H., Fu, Y., Si, N., & Bai, H. (2020, April). State of charge effects on the parameters of electrochemical impedance spectroscopy equivalent circuit model for lithium ion batteries. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 474, No. 5, p. 052038). IOP Publishing.
- [Yan,2022] - Yan, L., Fang, Y., Deng, J., Zhu, Y., Zhang, Y., Cheng, J., & Zhao, X. (2022). Preparation and Characterization of Mesocarbon Microbeads by the Co-Polycondensation of High-Temperature Coal Tar Pitch and Coal Pyrolytic Extracts. *Materials*, 15(15), 5136.