



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**“EFECTO DE LAS PROPIEDADES DE MATERIALES Y
PARÁMETROS DE DISEÑO DE LOS ELECTRODOS DE BATERÍAS
DE ION LITIO DE ALTA DENSIDAD DE ENERGÍA”**

Tesis que presenta

Maricruz Bautista Ramírez

Matrícula

2183802371

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesores

Dr. Guadalupe Ramos Sánchez

Dr. Hugo Joaquín Ávila Paredes

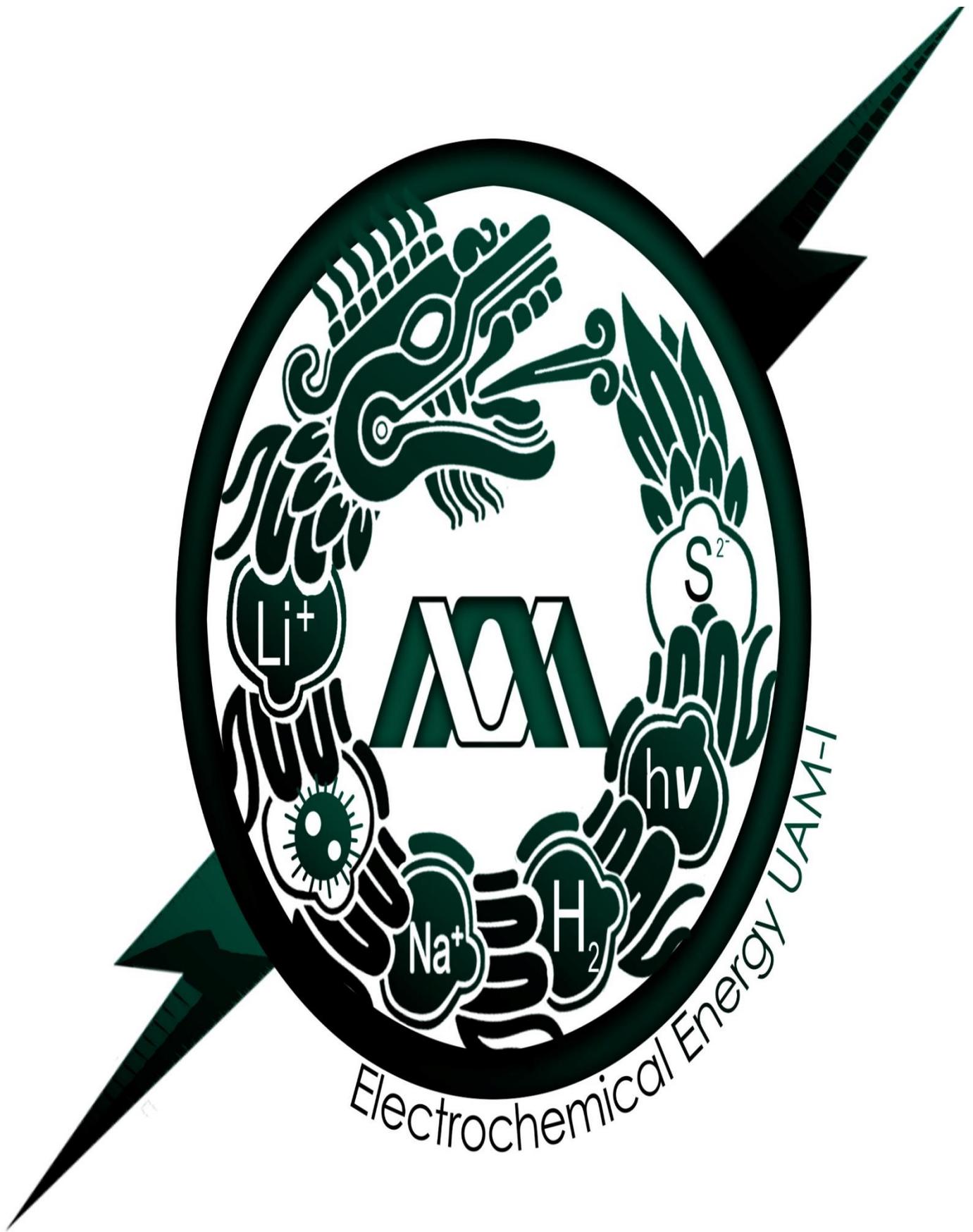
Jurado Calificador

Presidenta: Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine

Secretario: Dr. Mario Gonzalo Vizcarra Mendoza

Vocal: Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez

Iztapalapa, Ciudad de México, julio 2021



Electrochemical Energy UAM-I

Este trabajo se realizó con el apoyo de CONACyT (No. De CVU/Becario: 889515) y el CONACyT Ciencia Básica A1-S-15770, en el Laboratorio de Electroquímica de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (UAM-I) bajo la asesoría del Dr. Guadalupe Ramos Sánchez del departamento de Química y la asesoría del Dr. Hugo Joaquín Ávila Paredes del departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica ambos pertenecientes a la División de Ciencias Básicas e Ingeniería (UAM-I).

Agradecimientos

Quiero agradecer al Dr. Guadalupe Ramos, por el apoyo, exigencia, consejos y sobre todo su paciencia en la realización de esta tesis. Al Dr. Hugo Ávila por el apoyo brindado y por las observaciones tan significativas en cada reunión. A David Burgos, por el apoyo brindado en la caracterización electroquímica.

A los revisores (sinodales) de este trabajo, gracias por su tiempo y por aceptar ser parte de este acontecimiento tan importante en mi vida académica.

A mis profesores de la UAM (Iztapalapa) por la exigencia y por todo el conocimiento que pude aprender de cada uno, quedo en deuda con cada uno de ustedes.

A Dios, a mis padres, a mis hermanos y cuñada (o), por creer en mí y alegrar mis días... los amo. A mis sobrinas, porque sé que ustedes harán las cosas mejores que yo. A mis amigas por ser más que amigas, hermanas. A mis amigos por impulsarme a ser mejor, por creer en mí, no tengo palabras para describir lo afortunada que soy al tenerlos en mi vida.

Con cariño para Leonardo Emile Bautista González

*“Leonardito” * 30-12-2018 * 08-06-2020 **

Resumen

Las Baterías de Ion Litio (BIL's) son sistemas de almacenamiento de energía, que convierten la energía química en energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas. Las BIL's han sido utilizadas para dispositivos electrónicos, vehículos eléctricos, solución de almacenamiento de energía para energías renovables, etc. A pesar de que las BIL's tienen propiedades que sobresalen de otro tipo de baterías como las de plomo ácido, sus propiedades no son adecuadas para otras aplicaciones, como los dispositivos miniaturizados, particularmente los Vehículos Aéreos No Tripulados (VANT's). Las BIL's de VANT's se ven limitadas por su densidad de energía ($\Gamma_{\text{densidad}}=196 \text{ Wh/kg}$) y densidad de potencia ($P_{\text{densidad}}=429 \text{ W/kg}$). Para mejorar su diseño no existe una metodología que considere un efecto en conjunto de la evaluación de materiales, propiedades físicas de los electrodos, y su relación con los fenómenos de transporte. Considerando que una BIL exhibe propiedades en múltiples escalas de longitud, en el presente proyecto se propuso una evaluación integral de las propiedades de los materiales desde el nivel de escala de celda (10^{-4} m) hasta el nivel de la BIL (10^{-2} m). La evaluación integral consiste en dos etapas teóricas y una etapa experimental.

En la primera etapa teórica se seleccionaron los materiales de la BIL mediante una ponderación cualitativa de las características intrínsecas de todos los componentes. La BIL con configuración $\text{C}_6/1 \text{ M LiPF}_6$ en EC: DMC (1:1) / LiNiMnCoO_2 : PVDF-CSP, fue la que presentó mejores características en términos de densidad de energía y densidad de potencia a altas (5C) y bajas velocidades (C/10). Dentro de esta etapa se realizó una ponderación cuantitativa, donde fue posible identificar los parámetros de impacto en las salidas de densidad de potencia y densidad de energía de la BIL. Un aumento de la carga de Material Activo (MA) de 5 a $15 \text{ mg}_{\text{MA}}/\text{cm}^2$ impactó de manera positiva en un 31%; por el contrario, un aumento en los espesores de los colectores de corriente, para el cobre de 9 a $45 \text{ }\mu\text{m}$ y para el aluminio de 15 a $28 \text{ }\mu\text{m}$, impactó de manera negativa hasta un 36%.

Tomando en cuenta los factores de impacto antes mencionados, se especificaron las propiedades de la BIL para alcanzar los requerimientos energéticos del VANT comercial, como fue el caso de la carga de material activo ($30 \text{ mg}_{\text{MA}}/\text{cm}^2$). Los espesores de los colectores de corriente que permitieron alcanzar estos requerimientos fueron: para el ánodo, cobre 6 μm y para el cátodo aluminio de 13 μm . El separador por otra parte fue el Celgard 2500 de 20 μm de espesor.

En la segunda etapa (experimental) se identificaron los límites de fabricación y operación al nivel del electrodo (10^{-8} - 10^{-6} m). El proceso de calandrado ayudó a tener un control del espesor y la porosidad, así como una mejora en la distribución de las partículas en el electrodo. Por medio de la caracterización electroquímica de electrodos de bajo (100 μm) y alto espesor (200 y 300 μm) se obtuvieron las salidas de densidad de energía y densidad de potencia a velocidades de descarga de C/10, C/5, 1C y 2C donde el electrodo de 200 μm presentó mejor desempeño en términos energéticos a altas velocidades.

La tercera etapa teórica fue una herramienta para la interpretación de resultados experimentales; mediante simulaciones se determinó que para el electrodo de 100 μm las pérdidas de capacidad se deben sólo a limitaciones de difusión en la fase sólida. Para los electrodos de 200 y 300 μm las pérdidas de capacidad son influenciadas por caída óhmica en la solución y de transporte de masa en la fase sólida.

Este trabajo es el primero en considerar un efecto en conjunto de las propiedades de una BIL en sus múltiples escalas de manera teórica como experimental, además sienta las bases para posteriores diseños de BIL's para cualquier otra aplicación.

Índice

Capítulo 1. Introducción	8
1.1 Antecedentes	9
Capítulo 2. Definición del problema	17
2.1 Hipótesis	17
2.2 Objetivo general	18
2.2.1 Objetivos particulares.....	18
Capítulo 3. Metodología.....	19
Capítulo 4. Selección de materiales.....	24
4.1 Resultados: Ponderación cualitativa	24
4.1.1 Electrolitos	24
4.1.2 Cátodos.....	29
4.1.3 Ánodos	32
4.1.4 Colectores de corriente.....	34
4.1.5 Separadores	36
4.2 Resultados: Ponderación cuantitativa	37
Capítulo 5. Estudio experimental a nivel de la CIL para el sistema Li-NMC.....	48
5.1 Propiedades físicas de los cátodos	48
5.1.1 Microscopía electrónica de barrido	50
5.1.2 Caracterización electroquímica	53
Capítulo 6. Simulación numérica	63
6.1 Descripción matemática del proceso de descarga de una celda de ion litio.	63
6.1.1 Descripción fenomenológica del proceso de descarga.....	65
6.2 Solución numérica con COMSOL.....	74
6.2.1 Resultados: Descarga galvanostática	77

6.2.2 Resultados: Sensibilidad paramétrica.....	81
6.2.3 Resultados: Perfiles de descarga teóricos variando el espesor.....	90
Capítulo 7. Conclusiones generales y perspectivas.....	103
Bibliografía	105
Nomenclatura	114
Índice de figuras.....	118
Índice de tablas.....	123
A. Anexo A	124
A.1 Generalidades de las baterías	124
Potencial de la celda.....	124
Capacidad.....	126
A.2 Cálculo de la densidad de potencia y energía.....	127
A.3 Condiciones de operación a nivel laboratorio para los ensambles de celda.....	129
A.4 Procesos faradaicos y de transferencia de masa	131
A.5 Coeficiente de Bruggeman	135
A.6 Casos de estudio para describir los resultados experimentales.	137

Capítulo 1. Introducción

Una batería es un dispositivo que transforma la energía química en eléctrica y viceversa; de esta manera, funciona como un sistema de almacenamiento de energía. De entre todos los sistemas de almacenamiento de energía, la tecnología de Baterías Ion Litio (BIL's) ha sido predominante para aplicaciones como dispositivos electrónicos, para energías renovables y, recientemente, para vehículos eléctricos. Ya que las baterías son fabricadas en formatos estándar, sus propiedades generalmente no son adecuadas para otras aplicaciones. Un ejemplo de ello es la miniaturización de dispositivos; un campo de tecnología emergente en desarrollo que requiere la implementación de BIL's con un desempeño específico en términos de tiempo de vida, densidad energía y densidad potencia. En la miniaturización de dispositivos, la densidad de energía de la batería es muy importante. Por ejemplo, en los Vehículos Aéreos No Tripulados (VANT's) o mejor conocidos como "drones", la BIL sólo permite un tiempo de vuelo de aproximadamente 20-40 min, lo que limita su funcionamiento como sistemas autónomos [1, 2].

Para lograr cambios en las propiedades de las baterías, hay toda una rama de investigación para el desarrollo de nuevos materiales como electrodos y electrolitos; si bien esta estrategia es importante, independientemente del material activo, existen parámetros de diseño que pueden ser controlados dentro del proceso de fabricación para mejorar el rendimiento de las baterías. A saber, la modificación del tamaño de partícula y control de la porosidad, a nivel de escala del electrodo (10^{-8} - 10^{-6} m). Así como las dimensiones de los colectores de corriente y separador, a nivel de escala de celda (10^{-4} m), o el número de electrodos internos a nivel de escala de módulo y batería (10^{-2} m), ver Figura 3 [3, 4, 5]. La modificación, de estos parámetros, tiene una conexión directa con las rutas para el transporte de iones Li y electrones, que finalmente, tienen una influencia tan importante como las inherentes a las propiedades intrínsecas del material activo.

En este trabajo, se presenta el desarrollo de una metodología para el diseño de una BIL de un VANT, a partir estudios experimentales-teóricos en las múltiples escalas de longitud de la BIL. La metodología abarca la selección de materiales, identificación de límites de operación en la preparación de electrodos, así como el análisis de los procesos internos que ocurren en una celda de ion litio durante el proceso de descarga.

1.1 Antecedentes

Una batería es un conjunto de celdas electroquímicas que convierten de forma reversible la energía química en energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas. Cada celda está compuesta por tres elementos porosos; ánodo (electrodo negativo), separador y cátodo (electrodo positivo), Figura 1. Los electrodos consisten en una mezcla de material activo (MA) y aditivos (conductor electrónico y aglomerante). Cada mezcla se deposita sobre colectores de corriente; cobre (Cu) para el ánodo y aluminio (Al) para el cátodo. El componente principal de cada electrodo es el MA que participa en las reacciones electroquímicas. En los espacios vacíos (porosidad) de los electrodos se encuentra el electrolito (conductor de iones). El separador, por otro lado, es una membrana porosa permeable al electrolito, que evita el contacto eléctrico de los electrodos. A continuación, se presenta el principio de operación de una batería [6, 7].

Durante el proceso de descarga, Figura 1, ocurre una reacción de oxidación del MA del ánodo, donde iones litio (círculos rojos) que estaban intercalados en la estructura del material, se transportan por procesos de difusión y migración hacia la superficie del MA del cátodo. Simultáneamente por el circuito externo ocurre un flujo de electrones (círculos negros). Justo donde se encuentra el litio y el electrón ocurre una reacción de reducción del MA del cátodo.

En el proceso de carga hay una fuente externa que ocasiona que el proceso se invierta. Por consiguiente, se está moviendo un flujo neto de cargas eléctricas (iones en el electrolito y electrones por el circuito externo). Las reacciones electroquímicas ocurren en la interfase entre la fase sólida (electrodo) y líquida (electrolito). Si el ánodo está hecho de metal de litio, los iones de litio se depositan sólo en la superficie [8].

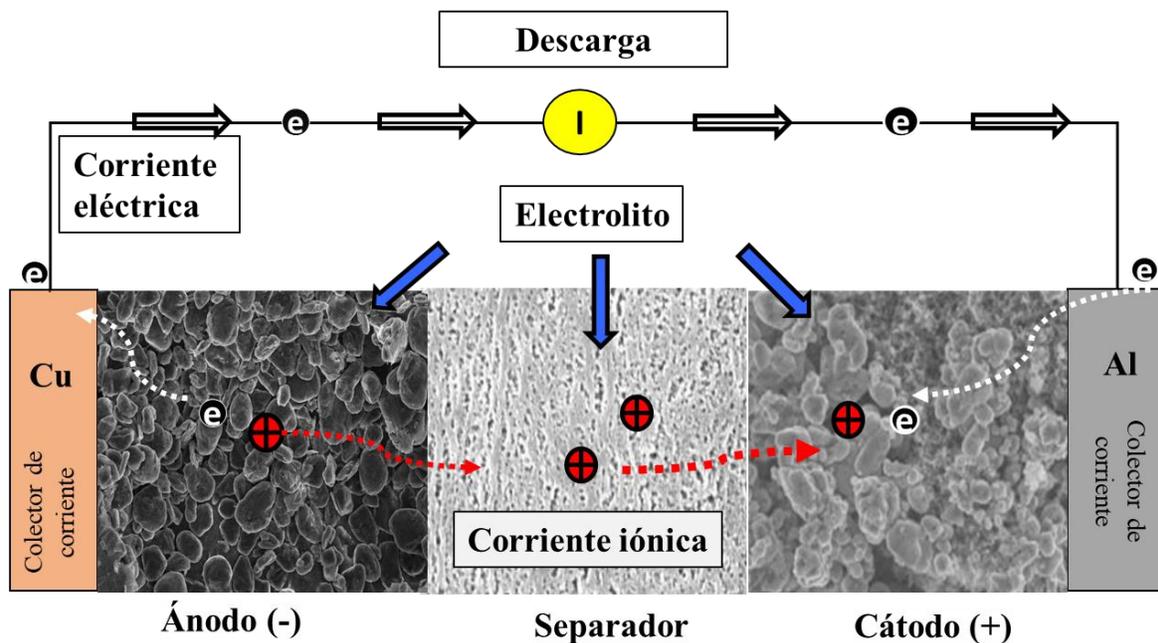


Figura 1. Representación esquemática de una celda ion litio: ánodo/separador/cátodo. Ejemplo del proceso de descarga; los círculos rojos representan los iones de litio y los círculos negros representan a los electrones. Mientras que las flechas rojas y blancas indican la ruta de los iones y electrones, respectivamente [8].

Las BIL's, tienen propiedades que sobresalen de entre las demás baterías, como lo son; el voltaje nominal (3.8 V), la energía específica (100 Wh/kg) y ciclo de vida (800-1000 ciclos). Estas, son ventajas sobre otras baterías actualmente usadas como las de plomo ácido que tienen una energía específica de 30 Wh/ kg, alrededor de 200 ciclos de carga/descarga y voltaje nominal de 2.0 V [9, 10]. Sin embargo, los dispositivos portátiles que utilizan BIL's continúan exigiendo una densidad de energía cada vez mayor. Además, se sabe que un aumento en la densidad de energía (o energía específica Γ_{densidad} [=]Wh/kg) sólo es posible a costa de una densidad de potencia (o potencia específica P_{densidad} [=]W/kg) reducida y viceversa [5]. Por lo que garantizar una alta densidad de energía/potencia simultáneamente se ha convertido en un desafío.

La densidad de energía de una batería es el producto de su capacidad y potencial, mientras que la densidad de potencia es el producto de la corriente por el voltaje. Otras definiciones y conceptos se detallan en el anexo A.1.

La tecnología de almacenamiento de BIL's es adecuada para una amplia gama de aplicaciones, no obstante, para el sector de aplicaciones que se discutirán en este proyecto, (dispositivos miniaturizados) particularmente baterías para un VANT no existen variables específicas para lograr que la batería posea la densidad de energía y densidad de potencia necesarias. Se ha reportado que gran parte de estos dispositivos se ven condicionados por la baja capacidad de almacenamiento [2]. La Figura 2, muestra las características de una batería comercial para VANT (Mavic air; nombre comercial). Con un voltaje de 11.55 V y provee una capacidad de 2373 mAh, este valor indica la cantidad de corriente que se puede extraer durante 1 h [11, 12].

Características de la BIL de VANT
$E_{\text{nominal}} = 11.55\text{V}$
$E_{\text{max}} = 13.2\text{V}$
$C = 2375 \text{ mAh}$
$\Gamma_{\text{densidad}} = 196 \text{ Wh/kg}$
$P_{\text{densidad}} = 429 \text{ W/kg}$
$m_{\text{BIL-VANT}} = 140\text{g}$

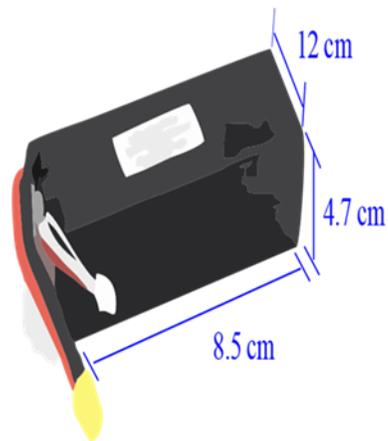


Figura 2. Características de una BIL para VANT (comercial) [11, 12].

Las BIL's involucran procesos de transporte y exhiben propiedades fisicoquímicas en múltiples escalas de longitud, que van desde el nivel atómico hasta el nivel del dispositivo (VANT, para el caso particular); sin embargo, en el presente proyecto sólo se aborda hasta el nivel de batería; además, el estudio a nivel de escala atómica normalmente queda fuera de los alcances de los fenómenos de transporte, Figura 3. En el nivel del electrodo (10^{-8} - 10^{-6} m), los parámetros que influyen son las características físicas de los electrodos como porosidad, espesor y tamaño de partícula. En el nivel de la celda, módulo y batería (10^{-4} - 10^{-2} m), los parámetros que influyen en la densidad de potencia y densidad de energía son: el número y dimensiones de los electrodos y el número de celdas conectadas en serie o paralelo [13].

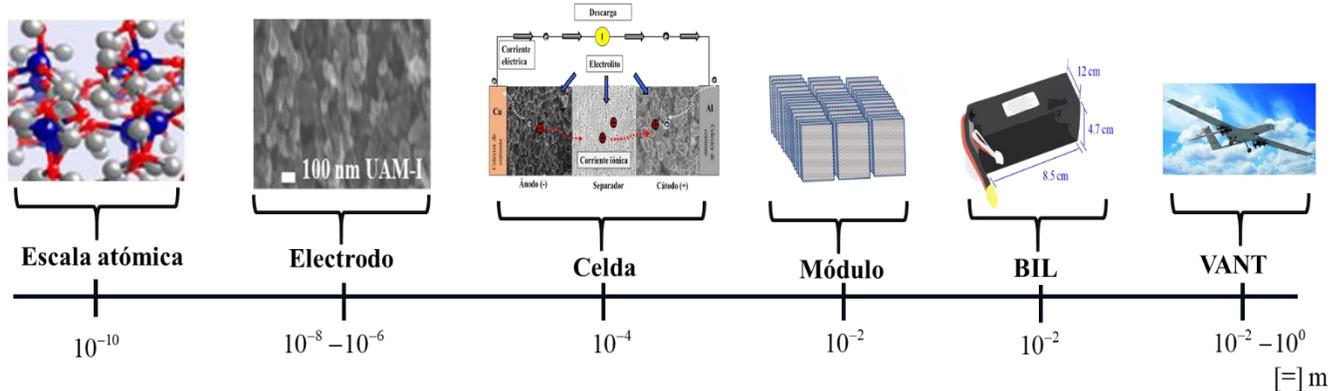


Figura 3. Clasificación de las escalas de longitud de una BIL de VANT, desde el nivel atómico hasta el nivel de la batería.

El funcionamiento de las BIL depende a su vez de las características intrínsecas de sus componentes como: potencial y capacidad específica, conductividad electrónica de los materiales activos, conductividad iónica del electrolito, entre otras. Pero también de los procesos de fabricación de los electrodos; como pretratamientos, preparación de los electrodos y post-tratamientos como calandrado (o prensado) y secado. Todos estos factores pueden promover un correcto (o mal) recubrimiento de los materiales en los colectores de corriente, afectando la respuesta electroquímica final.

Un obstáculo importante para el desarrollo de BIL's de alta densidad de energía es la falta de cátodos diseñados sistemáticamente, es decir, del electrodo limitante de las propiedades de la batería como la máxima velocidad de carga/descarga. Las posibilidades de mejorar la densidad de energía de las BIL's se han basado principalmente en detectar mejores materiales catódicos/anódicos, es decir, materiales que podrían mostrar mayores potenciales redox (por ejemplo, altamente oxidantes) o una mayor capacidad (materiales capaces de insertar reversiblemente más de un electrón por metal 3d). Ahora bien, para un MA dado, la densidad de energía del electrodo podría mejorarse mediante enfoques de ingeniería, a continuación, se enuncian algunos [5, 6] [14, 15, 16].

- 1) Modificación de la conductividad del sistema al incrementar o adicionar aditivos conductores, mediante técnicas como la formación de estructuras core/shell, donde el core es el material activo y el shell es un material de carbono. Para el material comercial LiFePO_4 (LFP) se ha observado que la densidad de energía se ve mejorada en un $\sim 33\%$ mediante la formación de estas estructuras [17].
- 2) Reestructuración del tamaño de las partículas, esta modificación impacta la distancia media que los iones tienen que viajar para intercalarse en el MA, además que el área de contacto entre el MA y los aditivos aumentan. La molienda mecánica, ha sido un proceso efectivo para disminuir el tamaño de partícula para una amplia gama de materiales. Se ha reportado que la densidad de potencia se ve mejorada hasta en un $\sim 30\%$ [16] [18, 19].
- 3) Modificación de la porosidad del electrodo; las posibilidades de control de la porosidad van desde la adición de aditivos con porosidad controlada y el control en las propiedades de preparación del electrodo, como el calandrado y condiciones de secado. Se ha estudiado por medio de simulaciones que porosidades en el intervalo de 0.4 a 0.6 mejoran la densidad de energía hasta un $\sim 30\%$ (para cátodos de bajos espesores, $100\ \mu\text{m}$) [3, 4].

Debido a que existen muchas propiedades que impactan de manera favorable en el rendimiento de las baterías, la estrecha relación entre éstas también puede presentar un impacto negativo. Por ejemplo, si se tienen electrodos con alta porosidad, la cantidad de electrolito será mayor (para el mismo volumen de referencia); en consecuencia, la densidad de energía se verá reducida debido a que gran parte del electrodo puede estar inactivo. Por el contrario, electrodos con baja porosidad, favorecerán la conductividad electrónica dado que se tiene mayor cantidad de MA, y en cuyo caso se requiere un menor contenido de aglomerante para la adherencia de los materiales; en consecuencia, la densidad de energía se ve favorecida. La elección de un material con alta capacidad específica reducirá la cantidad de MA depositada en los electrodos y con ello la disminución del número de electrodos en la celda (menor volumen de la batería). La elección de un separador con alto espesor aumentará la resistencia mecánica, pero aumenta la resistencia eléctrica de la celda. O bien, la elección de un electrolito de baja viscosidad (alta conductividad iónica) generará menores resistencias al transporte de iones [6] [20].

Identificar los factores, las barreras técnicas y de diseño que limitan el desarrollo de una BIL es una tarea ingenieril tan importante como desarrollar nuevos materiales. Un parámetro de diseño importante y que afecta en gran medida el rendimiento electroquímico de una celda, es el espesor de los electrodos. Electrodo de bajos espesores ($\sim 50-100 \mu m$) favorecen la densidad de potencia, propiciando menor resistencia a las rutas de transporte, por el contrario, electrodos a altos espesores ($\sim 200-350 \mu m$) favorecen la densidad de energía, pero las resistencias a las rutas de transporte y problemas de distribución del electrolito son mayores. El espesor está directamente relacionado con la carga de MA y sus propiedades también dependen de las condiciones de calandrado [8] [15] [21, 22].

Cuando se quiere diseñar una BIL, para una aplicación específica, es imprescindible considerar la interacción de cada parámetro en las diferentes escalas. Por lo cual, se debe diseñar una estrategia que permita identificar aquellos factores que impactan de manera significativa. No cabe duda, que los métodos experimentales implican necesariamente una gran cantidad de tiempo y esfuerzo. Pero son la base para determinar los límites de operación. También es cierto que las simulaciones numéricas son muy útiles por que conducen a un ahorro de tiempo y recursos. Por lo tanto, es importante la realización de

estudios donde se aprovechen las ventajas de las diferentes metodologías para complementar las capacidades de cada una y subsanar sus debilidades.

En el aspecto de simulación de celdas, Doyle, Fuller y Newman [23] modelaron la carga y la descarga para una celda con ánodo de litio, separador polimérico y un cátodo. A partir de la teoría de solución concentrada, teoría del electrodo poroso y cinética electródica se dedujeron las ecuaciones para la descripción del transporte unidimensional desde el litio a través del separador hasta el cátodo. El modelo permite la variación de parámetros como espesores, radio de partícula, concentración del electrolito y porosidad [23]. Posteriormente, Doyle y Newman (1996) desarrollaron un modelo de doble inserción para el sistema $\text{Li}_x\text{C}_6\text{-Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ con el fin de optimizar la porosidad y el espesor de los electrodos. Realizaron un diagrama de Ragone para comparar el desempeño de 3 celdas variando el espesor del ánodo, cátodo y separador. Observaron que cuando se aumenta el espesor del cátodo de $174\ \mu\text{m}$ a $366\ \mu\text{m}$ la densidad de energía se mejora en un 20% pero no necesariamente mejora la densidad de potencia (sólo un 7%). Sin embargo, cuando se aumenta el espesor del cátodo de 174 a $190\ \mu\text{m}$ la densidad de potencia y energía se ve favorecida en un 11% y 40%, respectivamente [22].

Una batería, por lo tanto, debe diseñarse de manera que la relación potencia / energía para una aplicación específica sea satisfactoria. Generalmente, cuando se seleccionan los materiales para las aplicaciones de baterías, no se toman en cuenta las propiedades de otros componentes, por ejemplo, los colectores de corriente o parámetros de diseño, que conduce a nuevos estudios del impacto de dichas propiedades en la densidad de energía y potencia, los cuales se han basado principalmente en métodos experimentales, sin considerar estudios teóricos. Como si fuera poco, cuando se realizan simulaciones numéricas en ocasiones no se consideran las limitaciones físicas, realizando optimizaciones que son físicamente imposibles. Por tanto, para diseñar una batería para una aplicación específica es necesario hacer un estudio sistemático en conjunto con los diferentes factores. La simulación numérica es una forma de analizar, entender, identificar, mecanismos de limitación de las BIL's y predecir ciertos comportamientos, siendo una herramienta rentable para la determinación de un diseño de batería que puede reducir la necesidad de prueba y error experimental. Si bien es cierto que los modelos matemáticos han tenido una

influencia importante en el estudio de BIL's, la parte experimental es el principal componente para el control y obtención de parámetros [3, 4, 5] [24].

En el presente trabajo se realizó una valoración completa y exhaustiva de componentes de una BIL para VANT. Se consideraron dos etapas teóricas y una etapa experimental.

En la primera etapa teórica se planteó una metodología para la selección de materiales a nivel de escala de celda (10^{-4} m) que consistió en la evaluación cualitativa de las propiedades intrínsecas de los componentes de ésta (electrodos, separador y electrolito). Pese a que este estudio permitió definir todos los materiales de una manera estratégica, fue necesario llevar el estudio al nivel de la BIL (conjunto de módulos), con la finalidad de evaluar el acoplamiento de los materiales y su respuesta, así como la identificación de parámetros de impacto de manera positiva (o negativa) en las salidas de densidad de potencia y energía. A esta subetapa se le llamó evaluación cuantitativa y se realizó partiendo de una celda, conjunto de celdas (pouch cell) y módulo (10^{-2} m). A partir de ello, se identificó que el cumplimiento en términos energéticos de las características de una BIL de VANT se debe no sólo a los materiales, sino a las características físicas de los electrodos, donde uno de los parámetros de impacto más importantes es la carga de MA. En consecuencia, fue importante realizar un estudio de manera experimental (segunda etapa) a nivel del electrodo (10^{-8} - 10^{-6} m) para establecer las limitaciones físicas en la preparación de cátodos y con base en los trabajos de Newman et al., se dio una interpretación de los resultados obtenidos en el laboratorio. Además, se estudió el efecto de otras variables no controlables durante los experimentos, tercera etapa (teórica) [22, 23].

Capítulo 2. Definición del problema

Las baterías comerciales, actualmente disponibles pueden ser utilizadas para una gran variedad de aplicaciones. Sin embargo, para aquellas aplicaciones específicas donde la densidad de energía y densidad de potencia sean una limitante, se requiere el control de las propiedades de los electrodos y materiales para propiciar dichas características. El tiempo de operación de un VANT específicamente de 21 minutos, requiere de una densidad de energía y densidad de potencia de la BIL de $\Gamma_{\text{densidad}}=196 \text{ Wh/kg}$ y $P_{\text{densidad}}=429 \text{ W/kg}$ respectivamente. Las metodologías convencionales para mejorar la densidad de energía y potencia no consideran un efecto en conjunto tales como; la evaluación de materiales, parámetros a nivel de celda, límites físicos, lo que genera una incertidumbre respecto a qué parámetros y materiales son los adecuados para aplicaciones específicas.

2.1 Hipótesis

Debido a que existen muchas propiedades que impactan el rendimiento de las baterías y la estrecha relación entre éstas puede presentar un impacto negativo, para alcanzar los niveles de densidad de energía y potencia requeridos para aplicaciones de VANT es imprescindible desarrollar una metodología basada en la evaluación integral de las propiedades de los materiales desde el nivel de celda al nivel de la batería, que considere las limitaciones físicas en la microestructura de los electrodos y proponga mejoras a partir del análisis de los fenómenos de transporte.

2.2 Objetivo general

Establecer una metodología que permita seleccionar los materiales y valores de parámetros de diseño de electrodos en el desempeño de una BIL de VANT.

2.2.1 Objetivos particulares

- Seleccionar los materiales de los componentes de la celda con base en sus propiedades intrínsecas.
- Determinar las propiedades electroquímicas, particularmente la densidad de potencia y de energía, de los electrodos preparados a diferentes espesores.
- Evaluar el desempeño electroquímico de una celda de ion litio con base en un modelo matemático que describa los procesos de transporte internos.

Capítulo 3. Metodología

Este proyecto incluye tres etapas principalmente, en cada una de ellas se detalla la metodología empleada.

1. Elección de los materiales; cátodos, ánodos, colectores de corriente y electrolito.

Ponderación cualitativa:

A partir de una búsqueda bibliográfica de los principales componentes de una BIL se realizó una ponderación cualitativa, que permitió definir los materiales adecuados para la BIL de VANT. Werlich (2018), utilizó esta metodología para personalizar baterías a partir de la evaluación de propiedades intrínsecas de una gamma de materiales catódicos y anódicos [25]. Baes et al. (2018), evaluó diferentes aplicaciones que usan BIL, para mostrar dónde se encuentran las necesidades insatisfechas y con ello definir los materiales activos (ánodo y cátodo) [26].

En el presente trabajo se propuso una evaluación de los componentes de una celda; sin embargo, la evaluación incluye no solo materiales activos, sino también colectores de corriente, separador, y electrolito.

Ponderación cuantitativa:

Se realizaron los cálculos de densidad de energía y densidad de potencia a partir de las propiedades intrínsecas de los materiales antes seleccionados. Esta valoración incluye el efecto de número de electrodos, carga catódica, tipo de materiales y componentes y la operación bajo diferentes condiciones. Esta estrategia no se había incluido anteriormente y presentó un avance significativo en cuanto a la valoración integral de todos los componentes. Cabe enfatizar que esta valoración asume un comportamiento ideal, por lo que si bien, es una aproximación novedosa, no toma en cuenta limitaciones prácticas ni fisicoquímicas.

2. Preparación de los electrodos

Después de establecer los materiales y llevar a cabo la evaluación cuantitativa (etapa 1), se realizó la preparación y caracterización de los cátodos, con el fin de identificar los límites a nivel experimental.

En la Figura 4, se presenta un diagrama de bloques del proceso que incluye la preparación (recuadros de color azul) y ensamble de electrodos (recuadros de color gris). Pevio a la preparación de electrodos se realizó el secado del MA y conductor electrónico de carbón (CSP) a 120 °C en condiciones de vacío a 200 mbar durante 24 h. Posteriormente, el mezclado durante 24 h de agitación magnética a 350 rpm, del MA con el CSP y (polifluoruro de vinilideno) PVDF; conductor electrónico y aglomerante, respectivamente en una relación %m/m 80:10:10. Usando como disolvente n-metil pirrolidona (NMP), en una relación de 0.2 ml NMP/ 6 mg de PVDF. Los materiales utilizados fueron mezclados en un tubo de ensayo con un agitador magnético de 10 mm de longitud por 4 mm de diámetro.

Una vez obtenida la suspensión se hizo el recubrimiento sobre el colector de corriente con un aplicador automático de película (MSK-AFA-111, MTI Corporation), a fin de formar el compuesto de MA y aditivos sobre el colector de corriente. Posteriormente, se llevó a cabo el secado de las láminas a 60 °C durante 4 h en atmósfera de aire y posteriormente en una mufla de vacío por 12 h a 80 °C (a fin de evaporar el solvente). Finalmente, los electrodos fueron sometidos a un proceso de calandrado, el cual consiste en hacer pasar en una prensa de rodillos eléctrica (MSK-HRP-MR100DC) a la lámina (previamente hecha) a 90 °C que giran en sentidos opuestos con una separación de 30 μm espesor. Para obtener electrodos en forma de círculo con 18 mm de diámetro (área de 2.54 cm^2) se utilizó una perforadora EL-CELL.

La porosidad y morfología de los electrodos se obtuvo a partir de Microscopía Electrónica de barrido (MEB).

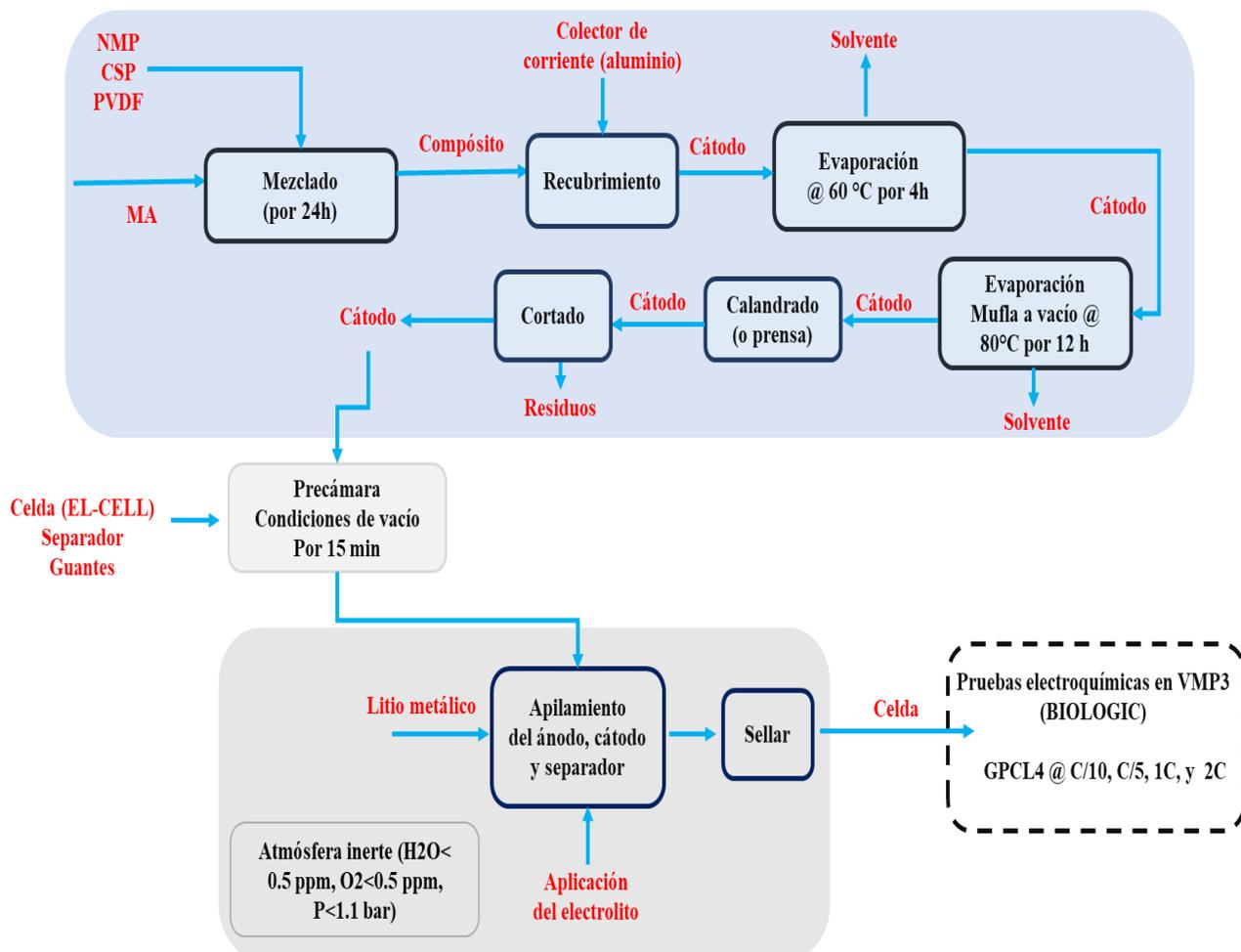


Figura 4. Proceso de preparación de electrodos (recuadros de color azul), ensamble de celdas (recuadros de color gris) y caracterización electroquímica (recuadro punteado). Las flechas azules indican las entradas y salidas de materiales y sustancias a los diferentes procesos.

Una celda combi (EL-CELL, Figura 5) con una lámina de litio como material anódico, fue utilizada para la caracterización electroquímica. Como electrolito, 1M LiPF₆ en EC:DMC (1:1) %v/v y un separador de fibra de vidrio (Whatman). El proceso de ensamble de la celda se llevó a cabo en una caja de guantes con atmósfera de argón (H₂O < 0.5 ppm, O₂ < 0.5 ppm, P < 1.1 bar). Se limpió y cortó el litio metálico del mismo diámetro del cátodo. Y se colocó de manera consecutiva en el sistema experimental; cátodo, separador (con 150 µL de electrolito cubriendo toda la superficie) y ánodo. Las

mediciones electroquímicas se realizaron en un potenciostato VMP-3 (BIOLOGIC), recuadro punteado de la Figura 4.

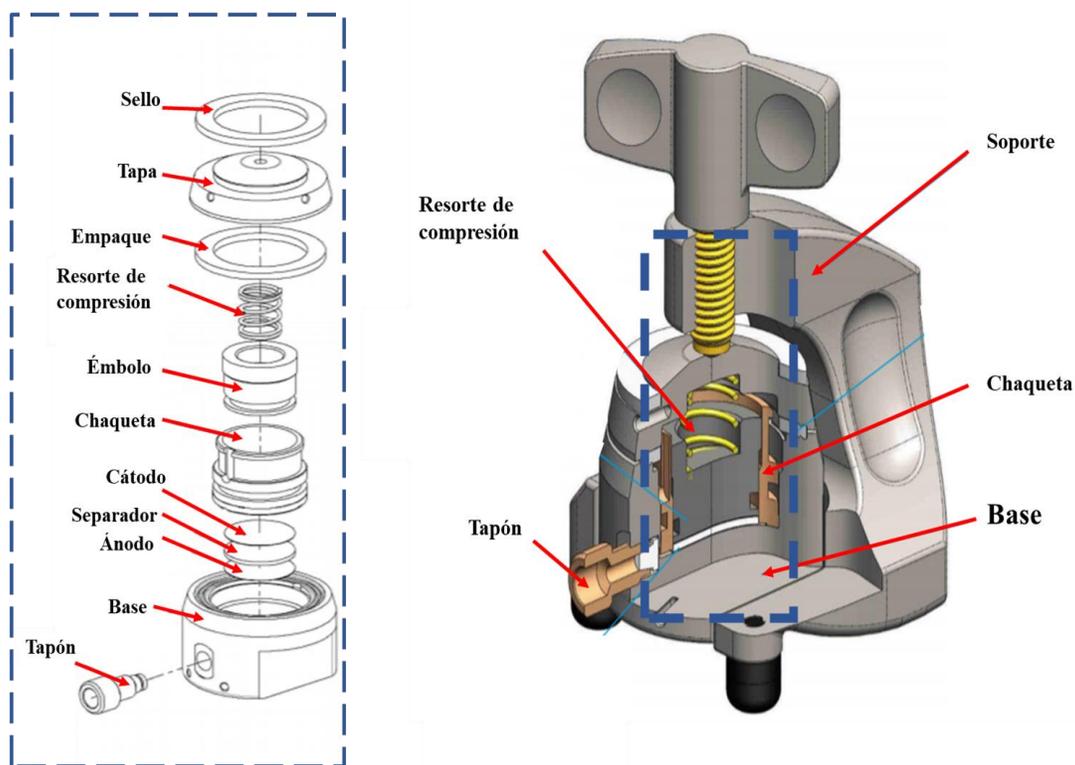


Figura 5. Sistema experimental para la caracterización electroquímica; celda combi (EL-CELL).

3. Simulación numérica

Con base en los trabajos de Doyle et al [22, 23], se estudió el efecto de las características físicas de los electrodos en los procesos internos de una Celda de Ion Litio (CIL). Para la validación del modelo se utilizaron datos experimentales obtenidos en el laboratorio y de la literatura, así como la medición de la curva de equilibrio del MA a una velocidad de C/60 h. El software COMSOL Multiphysics 5.5, se utilizó resolver el sistema de ecuaciones y ejecutar las simulaciones.

Las etapas del estudio y su relación se muestran en la Figura 6.

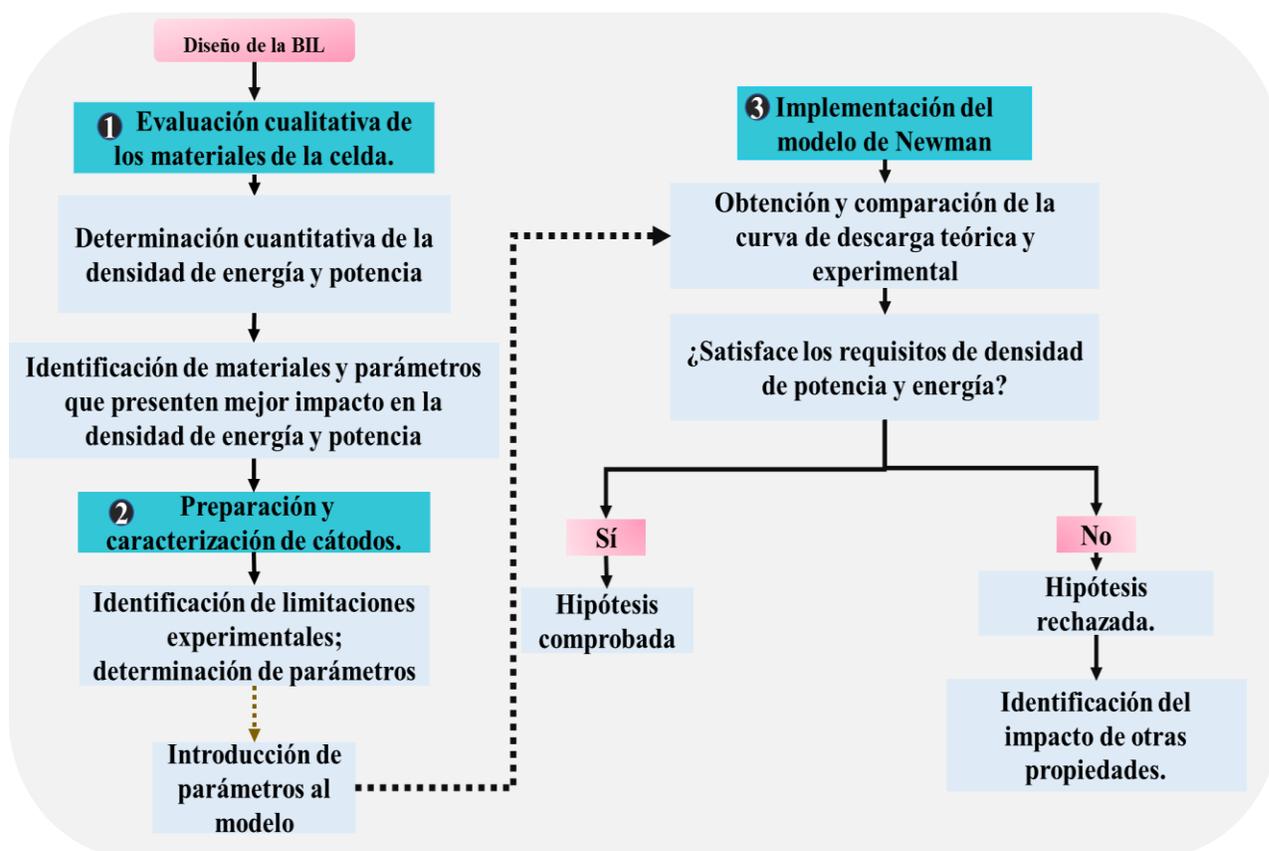


Figura 6. Estrategia propuesta para la validación o rechazo de la hipótesis. Las etapas se dividen en tres: 1) Evaluación cualitativa de los materiales de la celda, 2) Preparación y caracterización de cátodos y 3) Implementación del modelo de Newman et.al [22, 23].

Capítulo 4. Selección de materiales

Diseñar una BIL para una aplicación específica (particularmente para un VANT), requiere de una selección de sus componentes en función de sus necesidades específicas. La selección del electrolito, materiales activos, colectores de corriente y separador se presenta en este capítulo.

4.1 Resultados: Ponderación cualitativa

Se realizó un análisis cualitativo para todos los componentes de la BIL con el objetivo de evaluar el desempeño de cada una de las propiedades intrínsecas. La información fue plasmada en tablas donde las columnas representan estas propiedades y las filas a los materiales utilizados comercialmente.

4.1.1 Electrolitos

El funcionamiento y durabilidad de una BIL se ve influenciado por las reacciones que ocurren en la interfase electrodo/electrolito. Los materiales de los electrodos están limitados por el tipo de electrolito que se utilice. Esto es conocer la ventana de potencial donde las reacciones sean termodinámicamente estables. La ventana de potencial del sistema electrolítico (E_g [=]eV) está representada con los niveles de energía del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) y el orbital molecular más alto ocupado del electrolito (HOMO), por sus siglas en inglés.

$$E_g = LUMO - HOMO \quad (1)$$

La energía de fermi del ánodo y cátodo están representados por sus potenciales electroquímicos μ_a [=]eV y μ_c [=]eV respectivamente. La estabilidad electroquímica requiere que se cumplan dos criterios: primero, que la ventana de estabilidad del electrolito debe ser mayor que la diferencia de potencial entre los electrodos (E_{OCP} [=]V). En segundo lugar, un ánodo con un μ_a por encima del LUMO reducirá el electrolito a menos que se cree una barrera a la transferencia de electrones desde el ánodo al electrolito. Por otra parte, un cátodo con un μ_c por debajo del HOMO oxidará el electrolito a menos que se cree una capa de pasivación que bloquee la transferencia de electrones del electrolito al cátodo. Por lo tanto, el criterio de estabilidad termodinámica es [20] [7]:

$$eE_{OCP} = \mu_a - \mu_c \leq E_g \quad (2)$$

Donde: e es la magnitud de la carga de la carga de electrones.

Dado que el electrolito es el medio por el cual se transportan iones, es necesario considerar en la evaluación a la conductividad iónica (k). La conductividad iónica, es una de las propiedades que determina la resistencia interna (caída óhmica durante el paso de corriente) de la celda. Una baja conductividad $k [=] S/cm < 10^{-4}$ repercute directamente en la corriente de la batería, y por ende en la densidad de potencia y energía.

Otro rasgo por considerar para la selección del electrolito está relacionado con la seguridad, particularmente la inflamabilidad del electrolito. El sobrecalentamiento de una batería puede ocurrir cuando esta se cargue más allá del voltaje diseñado (sobrecarga), exposición a temperaturas excesivas, cortocircuitos internos y externos. El cortocircuito interno es la razón principal de la fuga térmica, debido a un incremento en la temperatura interna de la batería. Lo anterior, conlleva a una acumulación de calor y producción de oxígeno a causa de las reacciones secundarias, por ejemplo; por descomposición de la interfase sólido/ electrolito (SEI), por reacción del litio intercalado en el ánodo con los disolventes del electrolito, y por descomposición del material activo del cátodo. En consecuencia, tener un electrolito altamente inflamable en combinación con la liberación de calor y oxígeno aumentará los riesgos de explosión de la batería.

En la Tabla 1 se muestran algunos materiales que se han utilizado como electrolitos para BIL's. Se propusieron diferentes colores para representar porcentaje de desempeño (o porcentaje de impacto positivo) de cada propiedad en la aplicación (BIL de VANT), este porcentaje es de carácter cualitativo y permite priorizar de forma visual los materiales que más se adecuen a la batería. Esta metodología fue aplicada para los demás materiales (ánodos, cátodos, colectores de corriente, etc.).

- 20% Desempeño muy bajo; color morado.
- 40% Desempeño bajo; color azul.
- 60% Desempeño moderado; color anaranjado.
- 80% Desempeño alto; color gris.
- 100% Desempeño muy alto; color rojo.



Líquidos orgánicos: Estos tipos de electrolitos tienen una amplia ventana de potencial (100 % de desempeño). Un potencial de oxidación (HOMO) ~ 4.7 V vs Li^+/Li^0 y un potencial de reducción (LUMO) de ~ 1.0 V vs Li^+/Li^0 . Además, tienen una viscosidad relativamente baja (~ 5.1 cP), lo que resulta en una alta conductividad (100% de desempeño).

Los carbonatos o mezclas de carbonatos son disolventes comúnmente usados para las sales de litio, por ejemplo, LiPF_6 , dentro de ellos se encuentran: el carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), dimetil carbonato (DMC) o carbonato de metilo y etilo (EMC). Para poder utilizar carbono como ánodo, que tiene su potencial electroquímico superior (a un voltaje más bajo frente a Li^+/Li^0) que el LUMO de un carbonato, los disolventes incluyen, en la mayoría de los casos, carbonato de etileno (EC) este último produce una capa pasiva de interfase sólido / electrolito (SEI) en la superficie de un ánodo de carbono que protege los electrolitos de una mayor descomposición después de la formación de la SEI.

Sin embargo, los disolventes a base de carbonato son altamente inflamables (por debajo de 30°C). Además, la sal de LiPF_6 , puede sufrir una descomposición autocatalítica en LiF y PF_5 ; El PF_5 reacciona irreversiblemente con el agua presente ($\text{PF}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{PF}_3\text{O} + 2\text{HF}$) y, por encima de 60°C , con un electrolito de carbonato. Estas reacciones degradan la batería y conducen a peligros para la seguridad. A pesar de ello, se ha demostrado que los aditivos utilizados para reducir la temperatura de funcionamiento evitan la descomposición autocatalítica de la sal de LiPF_6 [20].

Líquidos iónicos: Los líquidos iónicos, tienen ventajas sobre los electrolitos a base de carbonato pues presentan un potencial de oxidación (HOMO) ~ 5.3 V vs Li^+/Li^0 y no son

inflamables (100 % de desempeño). Como ejemplo se presentan dos sales fundidas de la familia del imidazolio ($C_3H_5N_2^+$). Estas sales tienen el mismo catión, etil-metil-imidazolio (EMI^+) mientras que sus aniones son bis-(trifluorometanosulfonil)-imida ($C_2F_6NO_4S_2$, TFSI) y tetrafluoroborato (BF_4^-). No obstante, tienen una viscosidad más alta, para EMI-TFSI la viscosidad es de 30 cP y para EMI- BF_4^- la viscosidad es de 36 cP. Estas condiciones limitan la conductividad de iones litio. Se debe agregar que con la adición de la sal de litio hay un aumento de 3 a 10 veces en la viscosidad [27].

Electrolitos de polímeros sólidos: Un electrolito sólido puede actuar como separador de los electrodos, y un electrolito de polímero sólido también puede retener el contacto sobre una interfase electrodo/electrolito durante cambios moderados de volumen con el estado de carga de la batería. Los electrolitos de polímero sólido constan únicamente de un polímero y una sal. Como ejemplo se presentan: el polímero de alto peso molecular, LiTFSI-P(EO/MEEGE), donde: LiTFSI es la sal de litio, PEO es óxido de polietileno y MEEGE es 2-(2-metoxietoxi) etil glicidil éter. Y el polímero de alto peso molecular, LiClO₄-PEO₈+10 w% TiO₂, donde LiClO₄ (perclorato de litio) es la sal de litio, PEO es óxido de polietileno, y TiO₂ el relleno cerámico (partículas de tamaño nanométrico o micro que se añaden para mejorar la resistencia mecánica) [28].

Presentan una alta estabilidad química (80% de desempeño). En cambio, la conductividad de iones de litio a temperatura ambiente es demasiado baja ($<10^{-5} S cm^{-1}$) para una BIL además de presentar características interfaciales (electrodo/electrolito) deficientes.

Lo dicho hasta aquí supone que los electrolitos iónicos y los electrolitos orgánicos presentan las mejores ventajas respecto a los poliméricos ya que ambos permitirán el uso de materiales catódicos de alto voltaje. A pesar de ello, se ha reportado que los líquidos iónicos presentan desventajas debido a los costos elevados [29], también la baja conductividad aumentaría las pérdidas de capacidad debido a la resistencia óhmica al paso de especies. Los electrolitos poliméricos, serían una opción para el dispositivo, ya que el uso del separador generalmente propicia a una BIL de mayor tamaño, sin embargo, también presentan una baja conductividad no competitiva con respecto a los anteriores (líquidos iónicos y orgánicos).

Tabla 1. Valoración cualitativa para electrolitos en BIL [20] [27] [28].

Clasificación	Electrolitos	$k \times 10^{-3}$ [S/cm]	Ventana electroquímica [V vs Li ⁺ /Li ⁰]		Observación
			Reducción (LUMO)	Oxidación (HOMO)	
Líquidos orgánicos	1 M LiPF ₆ en EC: DEC (1:1)	7	1.3	4.5	Inflamable
	1 M LiPF ₆ en EC: DMC (1:1)	10	1.3	~5.0	
Líquidos iónicos	1 M LiTFSI en EMI-TFSI	2	1	5.3	No inflamable
	1 M LiBF ₄ en EMI-BF ₄	8	0.9	5.3	
Poliméricos	LiTFSI-P(EO/MEEGE)	0.1	<0.0	4.7	Inflamable
	LiClO ₄ -PEO ₈ +10 w% TiO ₂	0.02	<0.0	5	



Por tanto, para esta aplicación se seleccionó trabajar con los electrolitos orgánicos, en la Tabla 1 se muestra la ponderación cualitativa. El 1 M LiPF₆ en EC: DMC (1:1) fue el que tuvo mayor desempeño.

4.1.2 Cátodos

La BIL de un VANT requiere almacenar la mayor cantidad de energía posible. El cátodo, al ser el limitante del almacenamiento de energía, debe ser seleccionado en función de ciertas propiedades:

La densidad de energía [=] Whkg^{-1} , está directamente relacionada con la cantidad de energía que los electrodos pueden almacenar y por lo tanto de la capacidad real (C_R [=] mAhg^{-1}) de los materiales, depende de la cantidad de iones litio disponibles para la intercalación. La brecha entre la capacidad teórica (C_T [=] mAhg^{-1}) y la real como se observa en la Tabla 2 todavía permanece muy alta $\sim 30\%$ (valor promedio). Esto se debe a diferentes factores, como las resistencias al transporte, la falta de electrolitos adecuados para altos voltajes, inestabilidad del material a potenciales específicos, etc.

Además de la densidad de energía, para la evaluación cualitativa, se consideró el coeficiente de difusión en fase sólida (D_s). La difusión del ion litio en la fase sólida es uno de los factores que limita el funcionamiento de las BIL's especialmente a altas velocidades de carga y descarga. La conductividad electrónica (σ), también fue considerada para la evaluación, dado que el electrodo es el material donde los electrones son la especie móvil, una alta conductividad electrónica favorecerá el flujo de electrones [15].

El LCP, es el material que más destaca en términos de voltaje nominal, densidad de energía, intervalo de potencial y coeficiente de difusión. A pesar de que la capacidad no es suficientemente alta (40% de desempeño) con respecto a los demás materiales, el alto voltaje nominal (desempeño del 100 %) hace que la densidad de energía sea muy alta. Lo que significa que se está almacenando mucha energía en poca cantidad de masa, una característica que se necesita en el VANT. Sin embargo, se ha reportado que el ciclo de vida de este material es muy bajo, además de que el costo es elevado, éste no puede compensar la duración que la BIL tendría en el dispositivo. Además, es un material con baja conductividad, que conlleva a la reducción de vías de conducción electrónica, propiciando mayor cantidad de material conductor. Como si fuera poco, por encima de 4.5 V pueden existir reacciones secundarias (de oxidación), debido a la ventana de estabilidad. Esto traería consigo problemas de seguridad en la batería.

El LCO, es uno de los materiales comerciales más usados debido a su alta conductividad electrónica y alta capacidad específica. Una alta conductividad electrónica, permitirá que la BIL pueda alcanzar altas velocidades debido a la menor resistencia al paso de electrones. Sin embargo, para esta aplicación específica, el ciclo de vida es determinante, el cual se encuentra con un bajo desempeño (40%). El costo también es un problema (40% de desempeño) ya que el cátodo está hecho completamente de cobalto. Esta tecnología es la indicada para dispositivos electrónicos; laptops, celulares, etc. Dado que los costos de las baterías son relativamente pequeños en comparación con el producto final.

El LMO a diferencia del LCP y el LCO tiene un bajo costo, a pesar de que el voltaje se encuentra en un 80% de desempeño, la baja capacidad hace la densidad de energía sea baja. Algo similar sucede con el LNMO, no obstante, para este último los ciclos de vida son todavía menores.

El LFP tiene un alto desempeño con respecto a los ciclos de vida, además el material está hecho de hierro y fosfato, lo que reduce el costo de la materia prima. Aun así, las celdas producidas con LFP tienen una densidad de energía baja debido al bajo voltaje intrínseco. Esta tecnología ya está muy cerca de su rendimiento teórico máximo, lo que deja muy poca área de oportunidad para mejoras adicionales además de reducción de costos.

Los posibles candidatos para materiales catódicos en BIL del VANT serían el LVP, el NMC y el NCA cada uno de ellos presentan ciertas ventajas respecto a los materiales antes mencionados. El primero (LVP), es el material que tiene la densidad de energía mayor debido a que tiene el mayor voltaje (respecto al NMC y NCA), pero la conductividad electrónica está por debajo del 60% de desempeño, además los ciclos de vida se encuentran en un valor más bajo.

El NCA tiene una alta conductividad, alta capacidad; sin embargo, el costo es una desventaja respecto al NMC. El NMC, es el material que se ha elegido para esta aplicación, pues pese a que la densidad de energía, el voltaje, la conductividad, y los costos se encuentren en un 60% de desempeño, la alta capacidad teórica, los altos ciclos de vida, permitirán un diseño más favorable que los materiales antes mencionados. Por otro lado, se esperaría que las limitaciones por difusión a altas velocidades sean menores con respecto a los demás materiales dado que este material presenta un alto coeficiente de difusión.

Tabla 2. Valoración cualitativa de materiales comerciales para cátodos en BIL.

Material catódico	Par redox	C_T	C_R	Voltaje nominal	Intervalo de potencial	Densidad de energía	Ciclos de vida	Costos	σ	D_s
		[mAhg ⁻¹]	[mAhg ⁻¹]	[V]	[V]	[Whkg ⁻¹]	[ciclos]	[USDkg ⁻¹]	[Scm ⁻¹]	[cm ² s ⁻¹]
LiCoPO ₄ (LCP)	Co ³⁺ /Co ²⁺	167 [7]	125 [30]	4.8 [31]	3.0- 5.1 [7]	~800 [31]	500 [32]	~50-100 [33]	<10 ⁻⁹ [34]	~10 ⁻⁸ [35]
LiCoO ₂ (LCO)	Co ³⁺ /Co ⁴⁺	274 [30]	148 [30]	3.8 [30]	3.8-4.2 [36]	110-190 [37]	500- 1000 [37]	40-80 [33]	10 ⁻³ [6]	10 ⁻¹¹ -10 ⁻¹⁰ [38]
LiMn ₂ O ₄ (LMO)	Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺	148 [30]	120 [30]	4.1 [30]	3.5-4.5 [39]	100-120 [37]	1000 [37]	10-20 [33]	10 ⁻⁵ [6]	10 ⁻⁷ -10 ⁻¹⁰ [38]
LiFePO ₄ (LFP)	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	170 [30]	165 [30]	3.4 [30]	2.5-4.2 [15]	90-115 [37]	>3000 [37]	15-60 [33]	10 ⁻⁹ [6]	10 ⁻¹⁴ -10 ⁻¹¹ [38]
LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ (LNMO)	Ni ²⁺ /Ni ³⁺ /Ni ⁴⁺	147 [7]	~103 [40]	4.7 [39]	3.5-4.9 [7]	700 [39]	~500 [40]	50-100 [33]	10 ⁻⁵ [39]	~10 ⁻¹⁰ [40]
Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ (LVP)	V ³⁺ /V ⁴⁺ /V ⁵⁺	197 [7]	~120 [41]	3.8 [7]	3.0-4.8 [41]	~800 [41]	~1000 [41]	~15-60 [33]	10 ⁻⁷ [41]	10 ⁻⁹ -10 ⁻¹⁰ [41]
LiNiMnCoO ₂ (NMC)	Ni ²⁺ /Ni ⁴⁺ /Co ³⁺ /Co ⁴⁺	280 [30]	160 [30]	3.7 [30]	2.4-4.6 [42]	100-170 [37]	2000- 3000 [37]	~20-50 [33]	~10 ⁻⁶ [43]	~10 ⁻⁸ [19]
LiNiCoAlO ₂ (NCA)	Ni ²⁺ /Ni ³⁺ /Ni ⁴⁺	279 [30]	~150 [44]	3.7 [30]	2.5-4.5 [30]	100-150 [37]	2000- 3000 [37]	65-100 [33]	~10 ⁻⁴ [45]	10 ⁻⁸ -10 ⁻¹⁰ [45]



4.1.3 Ánodos

Para los ánodos, se evaluaron características como: capacidad específica, voltaje, densidad de energía, ciclos de vida, coeficiente de difusión y costos, Tabla 3. Además de estas características también se consideró el cambio de volumen para cada material. Un alto cambio de volumen puede provocar pérdidas de contacto eléctrico, así como la inestabilidad en la SEI, originado por reducción de los electrolitos orgánicos, estos dos problemas implican pérdidas en la capacidad [46].

El litio, es el material que tiene una alta capacidad específica respecto a otros materiales; además, debido a que es únicamente litio, la totalidad de los átomos puede ionizarse y usarse como portadores de carga propiciando una alta densidad de energía. Además, el bajo potencial vs Li^+/Li^0 permite un potencial de celda mucho mayor que cualquier material cuando se coloca con un cátodo. Sin embargo, el litio es un metal altamente reactivo que ocasiona problemas de seguridad debido a la formación de dendritas en la superficie metálica [47]. Por esta razón, el litio es descartado de la valoración cualitativa y los recuadros son representados con color verde.

Los materiales de aleación como el silicio y estaño presentan altas capacidades específicas (por encima del 60% de desempeño), el estaño menor que el silicio. Este último, tiene una alta conductividad electrónica (100% de desempeño), lo que puede contrarrestar su menor capacidad. Sin embargo, una de las desventajas de estos materiales radica en el decaimiento de la capacidad en los primeros ciclos de carga y descarga originada, principalmente, por los cambios de volumen. A medida que los iones Li^+ entran en el ánodo, se difunden en las regiones inactivas (aditivos) y se insertan en el material activo. En ese momento el ánodo se expande (litiación). Durante la descarga, los electrones vuelven al cátodo. Como resultado, los sitios activos en el ánodo son libres de alcanzar el volumen inicial que tenían (antes de la inserción del ion lito), propiciando una contracción que conduce a la fractura. Por esta razón, aunque el silicio y el estaño tengan altas capacidades de energía no son los indicados para esta aplicación puesto que se requiere un material que tenga un ciclo de vida alto lo impacta directamente en la vida útil de la BIL de VANT.

Los ánodos compuestos de silicio carbono en comparación con el carbono y el silicio tienen una mejor capacidad y conductividad (superior al 60% de desempeño), respectivamente. Sin embargo, los problemas como bajo ciclo de vida también se asocian a un alto cambio de volumen.

El LTO, es un buen material de ánodo si lo que se requiere es almacenar poca energía, ya que tiene una baja capacidad, pero en comparación a los antes mencionados tiene un alto ciclo de vida, que compensa el alto costo del titanio. Además, el pequeño cambio de volumen reduce la pérdida de contacto eléctrico y las fracturas en los procesos de carga y descarga. No obstante, para esta aplicación lo que se requiere es almacenar mucha energía en poca cantidad de masa.

El grafito tiene una mayor capacidad que el LTO también tiene bajos costos y cambios de volumen. Como se mencionó anteriormente, el uso de un electrolito orgánico usando aditivos permite el uso del grafito en baterías [47]. La capa pasiva hace que la pérdida de capacidad no sea considerable además que permite un alto ciclo de vida (100% de desempeño), añádase a este, una rápida transferencia de Li^+ entre el electrodo y el electrolito (sin bloquear la transferencia de electrones entre la partícula activa y el colector de corriente). La conductividad electrónica se mantiene alta con respecto a los demás materiales (100% de desempeño), lo que es una ventaja respecto al menor uso de material conductor. Por esta razón el grafito es el material adecuado para esta aplicación específica (VANT).

Tabla 3. Valoración cualitativa de los principales materiales comerciales para ánodos en BIL.

Material Anódico	C_T	C_R	Voltaje nominal	Densidad de energía	Ciclos de vida	Costos	Cambios de volumen	σ	D_s
	[mAhg ⁻¹]	[mAhg ⁻¹]	[V]	[Whkg ⁻¹]	[ciclos]	[USDkg ⁻¹]	[%]	[Scm ⁻¹]	[cm ² s ⁻¹]
Metal de Litio (Li ⁺)	3800 [44]	--	0 [44]	600 [44]	--	--	100	--	--
Grafito (C ₆)	372 [44]	~360 [44]	~0.1 [44]	~260 [44]	~1000 [44]	100-110 [33]	10 [30]	10 ⁴ [48]	10 ⁻¹¹ -10 ⁻⁷ [30]
Aleación (Li _x Si _x)	~4200 [46]	~3590 [30]	0.05 [30]	~500 [26]	~10 [49]	6-10 [33]	300 [46]	0.1 [48]	10 ⁻¹³ -10 ⁻¹¹ [30]
Aleación (Li _x Sn _x)	790 [44]	~700 [44]	~0.4 [44]	--	--	--	~300 [47]	9.1x10 ⁴ [50]	10 ⁻¹⁶ -10 ⁻¹³ [30]
Silicio/C (SiC)	~1700 [51]	~550 [51]	~0.8 [51]	~400 [46]	~100 [52]	--	--	~106 [53]	--
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (LTO)	170 [44]	~145 [44]	~1.55 [44]	~65 [54]	~1500 [46]	138-140 [33]	0.2 [30]	10 ⁻⁷ [55]	10 ⁻¹² -10 ⁻¹¹ [30]



4.1.4 Colectores de corriente

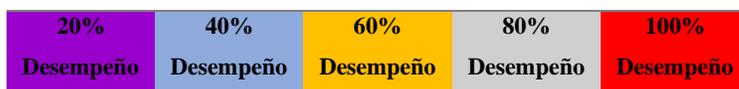
Los colectores de corriente son conductores eléctricos que transportan electrones desde del material activo del electrodo (ya sea ánodo o cátodo), por tanto, deben ser de alta conductividad electrónica, alta estabilidad y resistencia mecánica. Para el diseño de batería

de VANT se espera que el espesor sea lo más delgado posible, o en su defecto que la capacidad de almacenamiento compense el peso del colector de corriente. Los metales más usados han sido el aluminio para cátodo y cobre para ánodo.

El cobre presenta estabilidad electroquímica a 0-3V vs Li^+/Li^0 (potencial de trabajo de los electrodos de carbono), pero este no puede ser utilizado como colector de corriente para el cátodo debido a que ocurre la oxidación a 3 V vs Li^+/Li^0 y los cátodos tienen un potencial de trabajo > 3 V. Considerando estas limitaciones de voltaje, y costo, el aluminio es el material más apropiado para ser utilizado como colector de corriente catódico, mientras que el cobre es el material más apropiado para el ánodo [44].

Tabla 4. Valoración cualitativa de materiales para colectores de corriente en BIL [33].

	Colector de corriente	δ_{cc} [μm]	Costo [USDkg ⁻¹]
Ánodo	Cobre (Cu)	12	35
	Cobre (Cu)	9	35
	Cobre (Cu)	20	~50
Cátodo	Aluminio (Al)	20	25
	Aluminio (Al)	15	20
	Aluminio (Al)	30	~30



El principal aspecto para la evaluación cualitativa fue el espesor (δ_{cc} [μm]), luego el costo, Tabla 4. El espesor de los colectores de corriente afecta directamente en la masa total de la batería. Ya que dependiendo del área de los electrodos será la cantidad usada de colectores de corriente. Los colectores de corriente para el ánodo y cátodo con mayor desempeño (100%) fueron de $9\mu\text{m}$ y $15\mu\text{m}$, respectivamente. A pesar de las pocas opciones, el desarrollo de materiales alternativos colectores de corriente más ligeros o, en su defecto, electrodos libres de colector de corriente, es un área que puede proporcionar un aumento sustancial en la densidad de energía.

4.1.5 Separadores

El separador (o membrana) es un material no activo, pero es un aislante eléctrico. En las columnas de la Tabla 5 son enunciadas las características que se consideraron para la valoración cualitativa.

Tabla 5. Valoración cualitativa de materiales para separadores en BIL [56].

Separadores poliméricos	Material	δ_s [μm]	Porosidad [%]	Número de Gurley, s 100cm^{-3}
Celgard 2320	PP/PE/PP	20	41	530
Celgard 2400	PP	25	41	620
Celgard 2500	PP	25	55	200
Entek Gold LP	UHMWPE	19.4	37	394

*PP: Polipropileno, PE: Polietileno, UHMWPE: Polietileno de peso molecular ultra alto.

20%	40%	60%	80%	100%
Desempeño	Desempeño	Desempeño	Desempeño	Desempeño

La selección del separador (δ_s [μm]) está en función del espesor de los electrodos, cuando se tienen electrodos de altos espesores, se requiere de una mayor cantidad de electrolito por lo que un separador de alto espesor será el más adecuado. Un separador de alto espesor se caracteriza por tener una mayor resistencia mecánica, es decir, una menor probabilidad de ruptura debido a la presión mecánica de la celda. Por otro lado, un

separador de bajo espesor ocupa menos espacio en la celda, pero la resistencia mecánica es menor, un separador se considera de bajo espesor cuando éste es $<25 \mu m$ [6].

El número de Gurley se usa para caracterizar membranas, siendo un indicador de la permeabilidad, refleja la tortuosidad de los poros, cuando se fija la porosidad y el espesor del separador. Un separador con porosidad uniforme es vital para los ciclos de vida de una batería. Así mismo las desviaciones de la permeabilidad producen una distribución de corriente de manera desigual. Un número bajo de Gurley asegurará un buen rendimiento eléctrico [6] [10].

El separador de Celgard 2500 destaca por tener alta porosidad y bajo valor del número de Gurley, por tanto, éste fue elegido para el VANT.

Hasta el momento, se han seleccionado los materiales que componen a la BIL, aunque este estudio es importante, no permite ver el impacto de cada una de las propiedades en el sistema; por lo tanto, es necesario hacer una evaluación de manera cuantitativa en su conjunto. En otras palabras, se quiere conocer la densidad de energía y densidad de potencia que puede ser obtenida por la BIL con cada uno de los materiales. Además, es indispensable conocer cual o cuales son los parámetros físicos que más impactan en los parámetros energéticos.

4.2 Resultados: Ponderación cuantitativa

Se determinó la densidad de energía y potencia de la BIL para VANT. Considerando la capacidad intrínseca de los materiales (para ánodo y cátodo), así como los voltajes de carga y descarga a diferentes velocidades, estos últimos fueron tomados de datos experimentales reportados en la literatura [30] [32] [36] [40] [42] [57] [44] [58, 59].

En principio la evaluación se realizó al nivel de escala de la celda, donde se tomó en cuenta las dimensiones, masa, de los electrodos y electrolito. Posteriormente, el estudio fue realizado para un conjunto de celdas (llamadas “pouch cells”). Finalmente, a nivel de módulo, los cuales conforman la batería. En la Figura 7 se detallan las diferentes escalas que se consideraron en este estudio.

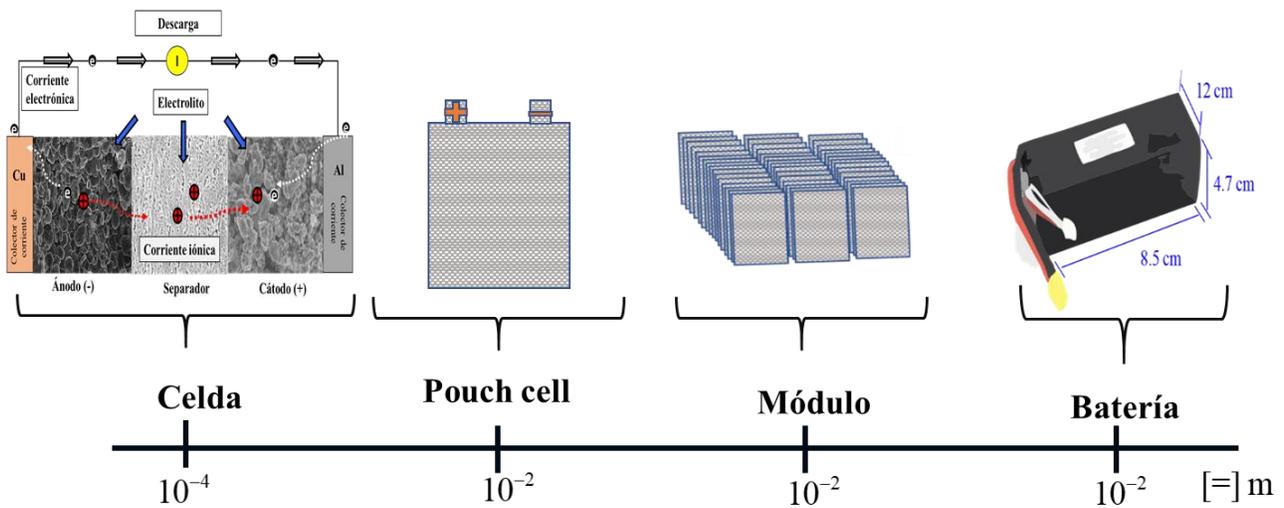


Figura 7. Escalas de la BIL de VANT que se consideraron en la evaluación cuantitativa; obtención de la densidad de energía y potencia.

En una hoja de cálculo de Excel (Anexo A.2) se introdujeron valores como: 1) Materiales del ánodo y cátodo, 2) Propiedades de diseño; área, número de electrodos, carga de material activo, 3) Porcentaje en peso de los aditivos, porosidad (ánodo, cátodo y separador), espesor del separador y colectores de corriente y 4) Datos de operación como límites mínimos y máximos de corriente, así como la configuración serie/paralelo del acomodo de celdas.

A continuación, se resumen estas propiedades en la Tabla 6. Los aditivos que se utilizaron fueron los usados comercialmente, carbón super-p (CSP) como material conductor, y aglomerante polifluoruro de vinilideno (PVDF). A menos que se indique lo contrario, todos los parámetros de la Tabla 6 se dejaron fijos.

Tabla 6. Características geométricas de los electrodos.

Materiales	
Ánodo	C ₆
Electrolito	1 M LiPF ₆ en EC: DMC (1:1)
Geometría de las celdas	
Área [=]cm ²	50
Número de electrodos catódicos	20
Carga de material activo [=]mg _{MA} /cm ²	5
Espesor del separador y colectores de corriente	
δ_s [=] μm	25
$\delta_{cc,Cu}$ [=] μm	9
$\delta_{cc,Al}$ [=] μm	15
Propiedades de los aditivos	
Aditivos (+) [=] % w/w	5
Aditivos (-) [=] % w/w	5
Datos de operación	
Mínimo c-rate	C/10
Máximo c-rate	5C
Número de celdas conectadas en serie	3
Número de celdas conectadas en paralelo	3
Porosidad del separador y electrodos	
ε_s	0.5
ε_c	0.3
ε_a	0.3

Se calculó la densidad de energía y densidad de potencia que la BIL puede entregar con cada material catódico a altas (5C) y bajas corrientes (C/10). En la Tabla 7 se muestran los resultados obtenidos a una velocidad de C/10. Los materiales que pueden suministrar más energía a una potencia moderada se pueden ordenar de la siguiente manera:

LNMO>NCA>NMC>LCO>LCP>LFP>LVP>LMO

Aun cuando los primeros cuatro materiales (LNMO, NCA, NMC y LCO) no presentan una diferencia significativa (en términos energéticos) pues se encuentran dentro del mismo orden de magnitud, los materiales como LNMO y LCO solo podrían entregar esa energía por un corto tiempo, debido al bajo ciclo de vida que tienen; adicionalmente, los altos costos afectarían en el costo total de la BIL. Esta última característica también es una desventaja para el NCA. Los materiales como LCP, LFP, LVP y LMO al tener menor energía que los primeros cuatro materiales tampoco serían los indicados para la BIL, además que presentan inconvenientes en cuanto a altos costos, baja conductividad electrónica, bajos ciclos de vida, etc. (sección 4.1.2). El NMC puede proveer una alta energía, por un tiempo más prolongado a diferencia del NCA, pero con un menor costo; sin embargo, este material todavía no satisface los requisitos energéticos del VANT. Lo cual significa que deben existir otras propiedades involucradas que afectan a la densidad de energía, relacionadas no necesariamente con las propiedades intrínsecas del material sino con propiedades físicas de la BIL. Identificar estas propiedades es tan crucial como buscar nuevas rutas de mejora en la síntesis del NMC.

Los resultados para altas corrientes, 5C, se presentan en la Tabla 8. A diferencia del caso anterior, la densidad de potencia se ve favorecida. Los materiales que pueden suministrar más potencia a una energía moderada se ordenan de la siguiente manera:

LNMO> NMC> NCA> LCO>LCP>LFP>LVP>LMO

Los primeros cinco materiales satisfacen los requisitos en términos de potencia para la BIL de VANT, por otro lado, no se tiene una diferencia de manera

significativa en términos de orden de magnitud para todos los casos. Aunque por las características mencionadas en la sección 4.1.2, el NMC sería el material más adecuado para la BIL.

Tabla 7. Densidad de energía y potencia @ C/10, para materiales catódicos utilizando ánodo de grafito.

Material catódico	LNMO	NCA	NMC	LCO	LCP	LFP	LVP	LMO
$E[V]$	14.0	11.1	11.6	11.1	13.5	10.2	10.8	12.0
$\Gamma_{\text{densidad}}[\text{Wh/kg}]$	126.6	123.6	114.4	104.2	95.0	87.7	76.6	73.8
$P_{\text{densidad}}[\text{W/kg}]$	12.7	12.4	11.4	10.4	9.5	8.8	7.7	7.4

Tabla 8. Densidad de energía y potencia @ 5C, para materiales catódicos utilizando ánodo de grafito.

Material catódico	LNMO	NCA	NMC	LCO	LCP	LFP	LVP	LMO
$E[V]$	13.5	9.9	11.3	10.5	12.3	9.5	10.5	11.7
$\Gamma_{\text{densidad}}[\text{Wh/kg}]$	106.4	77.6	82.8	34.7	25.0	48.7	54.9	32.9
$P_{\text{densidad}}[\text{W/kg}]$	608.9	551.4	557.4	492.9	432.6	406.2	372.2	360.0

En vista de que el NMC presentó ventajas con respecto a los demás materiales, se evaluaron otras propiedades que probablemente tengan una influencia en la densidad energética y que además pueden ser fácilmente modificados en la experimentación: 1) aumento de carga de material activo, 2) aumento de los espesores de los colectores de corriente, 3) disminución del espesor del separador y 4) número de electrodos catódicos. Los cálculos de densidad de energía y densidad de potencia, del sistema C₆-NMC, a corrientes de C/10 y 5C de cada estudio se compararon con los obtenidos de las características de la Tabla 6, al cual se le llamó caso inicial.

Para el caso de estudio 1, se obtuvo la densidad de energía y potencia a valores de 10 y 15 mg/cm², para el segundo se hizo caso se modificó el espesor del cobre a 11, 45 μm y el aluminio a 18 y 28 μm. El espesor del separador se evaluó a valores más bajos respecto al caso inicial 19 y 20 μm y finalmente también se estudió el efecto del aumento de número de electrodos en la celda a valores de 25 y 30. En la Tabla 9 se resumen esta información.

Tabla 9. Resumen de los parámetros que se utilizaron en los casos de estudios, para la identificación de parámetros que impactan en la densidad de energía y potencia, en una BIL de VANT.

Casos de estudio para la densidad de energía y potencia en una BIL de VANT	Caso inicial		
1. Carga de material activo [=] $\text{mg}_{\text{MA}}/\text{cm}^2$	5	10	15
2. Espesor de los colectores de corriente $\left\{ \begin{array}{l} \delta_{\text{cc,Cu}} [=] \mu\text{m} \\ \delta_{\text{cc,Al}} [=] \mu\text{m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 9 \\ 15 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 11 \\ 18 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 45 \\ 28 \end{array} \right.$
3. Espesor del separador $\delta_s [=] \mu\text{m}$	25	19	20
4. Electrodo [=] números	20	25	30

Los resultados para la densidad de energía y potencia se presentan en las Figuras 8 y 9, respectivamente.

De acuerdo con los resultados de la Figura 8, los parámetros que impactan mayormente la densidad de energía son el aumento en la carga de material activo y el aumento de espesores de los colectores de corriente. Cuando se incrementó la carga de material activo de un valor inicial de 5 a un valor de 15 mg/cm^2 se observa una mejora en la densidad de energía del 31% a velocidades de C/10 y 5C. Caso contrario, en el momento en que se aumentaron los espesores de los colectores de corriente se observa una disminución del 36%. Cuando se disminuyó el espesor del separador de 25 a 19 μm se tiene una mejora del 6% mientras que un aumento en el número de electrodos no tiene una contribución significativa respecto al caso inicial y respecto a los anteriores parámetros.

Vale la pena aclarar que este estudio no toma en cuenta a los fenómenos de transporte y cinéticos asociados con el funcionamiento de la BIL, ni las propiedades fisicoquímicas de los materiales. Aun así, es importante recalcar que se puede obtener información muy valiosa desde las diferentes escalas al momento de diseñar cualquier dispositivo. Un estudio más exhaustivo de estos procesos se abarca en los siguientes capítulos.

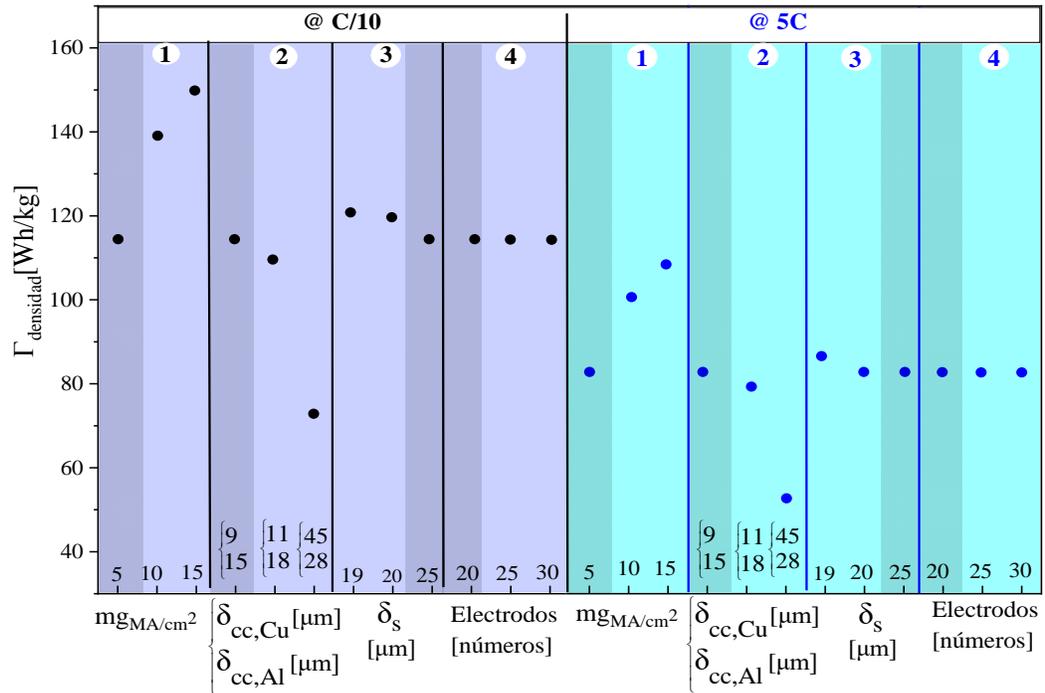


Figura 8. Impacto en la densidad de energía cuando se modifica: 1) carga catódica, 2) espesor de los colectores de corriente, 3) espesor del separador y 4) número de electrodos @ C/10 y 5C.

Los parámetros que más impactan a la densidad de potencia son la carga de material activo y los espesores de los colectores de corriente (Figura 9). Esto es más visible a corrientes altas (5C). Cuando se incrementó la carga de material activo la densidad de potencia se mejora en un 31% y un aumento en los espesores de los colectores de corriente repercute en la disminución de la densidad de potencia en un 36%. Después de ello los parámetros que impactan a la densidad de potencia son el espesor del separador, seguido del número de electrodos.

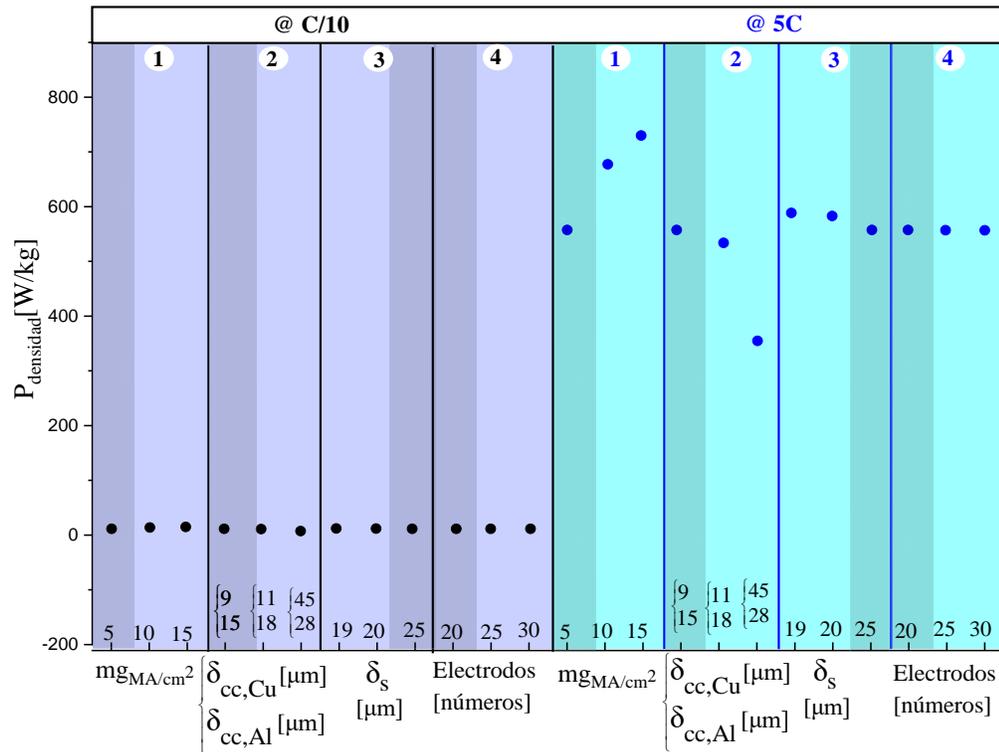


Figura 9. Impacto en la densidad de potencia cuando se modifica: 1) carga catódica, 2) espesor de los colectores de corriente, 3) espesor del separador y 4) número de electrodos @ C/10 y 5C.

Para finalizar este estudio se evaluó el efecto de los diferentes materiales del ánodo usando como cátodo NMC. Los ánodos, debido a que poseen mayor capacidad específica, pueden suministrar mayor densidad de energía y potencia (Figuras 10 y 11, respectivamente) a corrientes de C/10 y 5C y se clasifican como:

$$\text{LiSi} > \text{C}_6 > \text{LiSn} > \text{SiC} > \text{LTO}$$

El grafito y los ánodos con aleaciones de silicio y estaño proveen una alta densidad de energía para la BIL (a C/10 y 5C), principalmente el silicio que debido a su alta capacidad sería el material con mejores ventajas para la BIL de VANT, pero como se mencionó en la sección 4.1.3 su capacidad decae en los primeros ciclos. El LTO como se esperaba fue el material con mayor desventaja. En términos de densidad de potencia todos los materiales anódicos son capaces de satisfacer los requisitos del VANT, excepto el LTO.

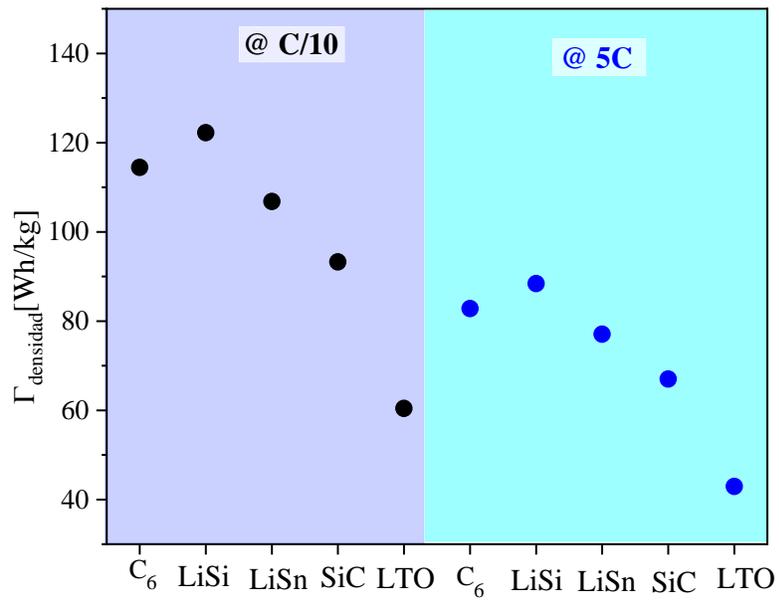


Figura 10. Impacto en la densidad de energía, cuando se modifican los materiales del ánodo @ C/10 y 5 C.

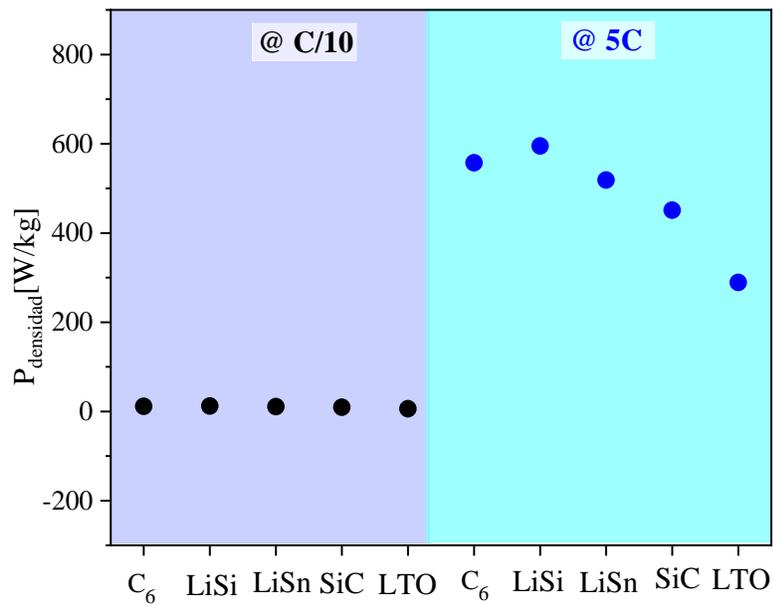


Figura 11. Impacto en la densidad de potencia, cuando se modifican los materiales del ánodo @ C/10 y 5 C.

Hasta este punto del trabajo de tesis, se han logrado identificar los parámetros que más impactan en la densidad de energía y densidad de potencia. Sin embargo, como se mencionó anteriormente aún no se ha alcanzado los requerimientos de la BIL de VANT, especialmente la densidad de energía. Por esta razón, se modificó la carga de material activo a $30 \text{ mg}_{\text{MA}}/\text{cm}^2$, los colectores de corriente se redujeron a espesores de 6 y 13 μm para el cobre y el aluminio, respectivamente. El espesor del separador se redujo a 20 μm . Y, por último, se redujo la porosidad de los electrodos a 0.2 y 0.25 para el cátodo y ánodo, respectivamente. Usando como cátodo NMC y C_6 como ánodo; se determinó la densidad de energía y densidad de potencia, Tabla 10.

Tabla 10. Evaluación cuantitativa modificando los parámetros con mayor impacto en la densidad de energía y densidad de potencia.

Característica de la BIL	@ C/10	@ 5 C
$E[\text{V}]$	11.5	11.3
$\Gamma_{\text{densidad}}[\text{Wh/kg}]$	195.8	141.7
$P_{\text{densidad}}[\text{W/kg}]$	19.6	953.8

Los resultados muestran que es posible alcanzar los requerimientos energéticos de la BIL. Pero definitivamente los resultados de densidad de potencia son más factibles. Cabe aclarar que la porosidad de los electrodos se había mantenido constante, en cambio para este último estudio disminuirlo contribuyó a satisfacer los requerimientos energéticos. Lo que significa que, se debe hacer un análisis más profundo de las características físicas de los electrodos, de manera experimental como de manera teórica.

Todo lo planteado hasta ahora complementa la evaluación cualitativa de los materiales. Y con ello se puede dar pauta a las conclusiones principales de este capítulo. Los cuales se enuncian a continuación:

1. Se seleccionaron los materiales que satisfacen las necesidades de la BIL del VANT. Por supuesto que, si se quisiera diseñar una batería para otro dispositivo se tendría que hacer la valoración para esa aplicación específica. Por tanto, para la BIL de VANT los materiales son:

- Electrolito de 1 M LiPF₆ en EC: DMC (1:1)
- Ánodo de grafito
- Cátodo de NMC
- Colector de corriente para el ánodo: Cobre con 6 μm espesor
- Colector de corriente para el cátodo: Aluminio de 13 μm de espesor
- Separador Celgard 2500 con espesor de 20 μm

2. En la Figura 12 se presentan los parámetros que impactan en la densidad de energía y densidad de potencia en una BIL de VANT.

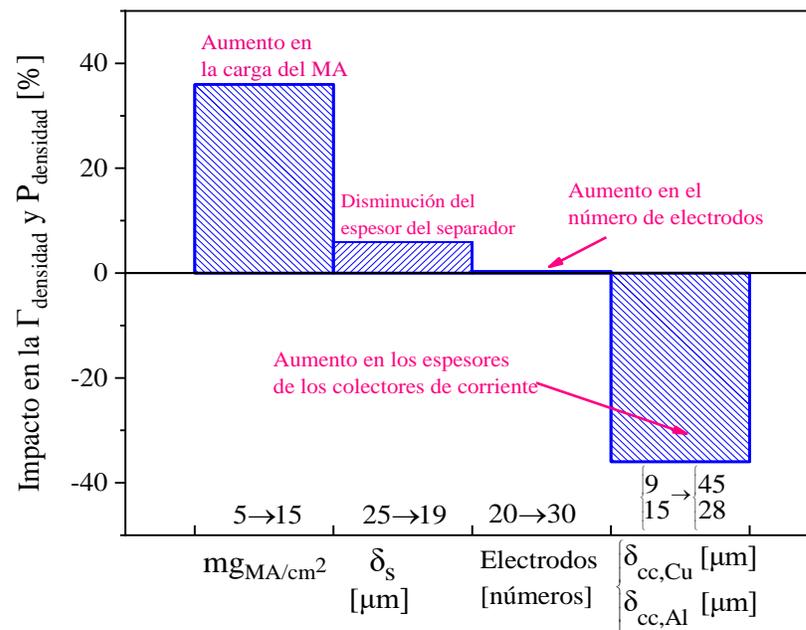


Figura 12. Parámetros que impactan en la densidad de energía y densidad de potencia en una BIL de VANT.

3. Debido a que uno de los factores de mayor influencia resultó ser la carga del cátodo, es necesario estudiar las limitaciones físicas de los cátodos en términos de la carga de material activo. Primero a nivel experimental, y posteriormente a nivel de fenómenos de transporte usando simulaciones.

Capítulo 5. Estudio experimental a nivel de la CIL para el sistema Li-NMC

La importancia de un estudio a nivel experimental que permita establecer los límites físicos de la preparación de cátodos en términos de la carga de material activo, relacionada con el espesor, se abarca en este capítulo. Se realizó la caracterización electroquímica para cátodos de NMC con contraelectrodo de litio (la denominada, “media celda”), Li-NMC a diferentes espesores del cátodo.

5.1 Propiedades físicas de los cátodos

Para obtener cátodos de diferentes espesores, se preparó una suspensión de 80% MA (NMC), 10% aglomerante (PVDF) y 10% carbón (CSP). La metodología fue descrita en el capítulo 3 de este escrito. Los cátodos de NMC a diferentes espesores se obtuvieron variando la masa depositada sobre el colector de corriente de aluminio y la altura de la cuchilla dosificadora. Posteriormente se realizó el proceso de secado y calandrado, las propiedades físicas de los electrodos se resumen en la Tabla 11. Por último, se obtuvieron las micrografías de los cátodos por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Tabla 11. Propiedades físicas de cátodos de NMC variando el espesor.

*Espesor del cátodo (δ_c)	Masa de material activo más aditivos (m_{NMC})	Masa del material activo	Carga de material activo	Corriente aplicada (I)
[=] μm	[=] mg	[=] mg	[=] $\text{mg}_{MA}/\text{cm}^2$	[=] mA
100	6.6	5.3	2.1 ± 0.1	1.8
200	12.6	10.1	4.0 ± 0.2	3.5
300	16.6	13.2	5.2 ± 0.3	4.6

*Excluyendo el espesor del colector de corriente

Teniendo en cuenta que un $\delta_c [=] 300\mu\text{m}$, se encuentra en el intervalo de cátodos de altos espesores, éste fue tomado como el límite. Además, a este espesor se garantizó una buena adherencia de la suspensión sobre el colector de corriente y estabilidad mecánica del recubrimiento. Realizar electrodos donde la carga sea de $30 \text{ mg}_{\text{MA}}/\text{cm}^2$ que es la carga de MA con el que se cumple los requisitos energéticos del VANT, requiere de estrategias diferentes (fuera del alcance actual) a nivel experimental. Sin embargo, como primer punto de partida es importante estudiar qué sucede en los procesos internos de la celda, cuando se tienen electrodos de alto y bajo espesor.

Se realizaron pruebas a diferentes velocidades de carga y descarga (c-rate), este valor representa la corriente teórica requerida para descargar completamente la celda en “1/t”, donde t es el tiempo en horas. Las pruebas electroquímicas consistieron en ciclos de carga y descarga a velocidades de C/10, C/5, 1C y 2C. La corriente aplicada, I [=] mA, para cada celda se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$I = C_T * \frac{m_{NMC}}{t} \quad (3)$$

Donde: $C_T [=] \text{mAh}/\text{g}$ es la capacidad teórica del MA, $m_{NMC} [=] \text{g}$ es la masa de MA en el electrodo, y $t [=] \text{h}$ es el tiempo.

El voltaje de corte superior se estableció en 4.3 V y el voltaje de descarga se estableció en 3.0 V (ver anexo A.3).

5.1.1 Microscopía electrónica de barrido

Como primer estudio se realizó la comparación de los electrodos antes y después de calandrar. El proceso de calandrado es usado industrialmente para adherir los materiales al colector de corriente, favoreciendo el contacto entre las partículas. Por tanto, es importante analizar cómo este proceso puede también afectar las características físicas de los electrodos. La figura 13, muestra las morfologías a 1500 aumentos, de los cátodos de NMC con un espesor de 100 μm . Se observa que cuando los electrodos no se calandran (inciso a), hay regiones con una mayor aglomeración que en otras. La mala distribución de partículas puede traer consecuencias de distribución de corriente (iónica y electrónica) y por ende una alta resistencia interna. Los electrodos calandrados (inciso b) muestran una mayor dispersión de las partículas en toda la superficie del electrodo.

Un cátodo de una BIL es un compuesto que consta de partículas primarias aglomeradas de compuestos de intercalación (MA) y materiales inactivos (aditivos). A la aglomeración de estas partículas se le conoce como partículas secundarias [60]. Las partículas secundarias para el electrodo no calandrado (Figura 13.a) tienen un tamaño de $\sim 10\text{-}15 \mu\text{m}$, para un electrodo calandrado de $\sim 8\text{-}12 \mu\text{m}$ (Figura 13.b).

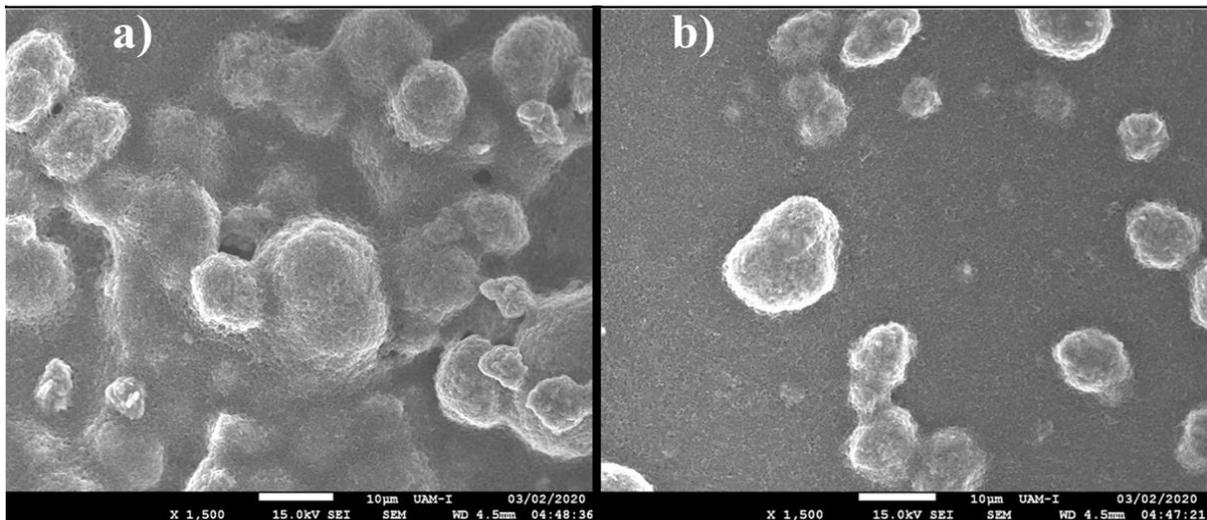


Figura 13. Imágenes de MEB del cátodo de NMC con 100 μm de espesor a 1500 aumentos; a) no calandrado y b) calandrado.

Se obtuvieron las micrografías a 30000 aumentos, lo que permite obtener el valor aproximado de la porosidad, al respecto conviene decir que este estudio sólo toma en cuenta la superficie plana de los electrodos. Se utilizó el software, ImageJ, para conocer este valor. Primero, se ajustó la escala de ImageJ a la escala de la micrografía (100 nm), segundo se seleccionó una porción del electrodo la cual es el área en la que se contabilizan poros. Con la herramienta Threshold se ajustó el límite entre los poros y las partículas del electrodo.

El tamaño de las partículas primarias para el electrodo no calandrado es del orden de ~80-120 nm (inciso a) y la porosidad (ϵ_c) fue de 0.61 (inciso b), Figura 14.

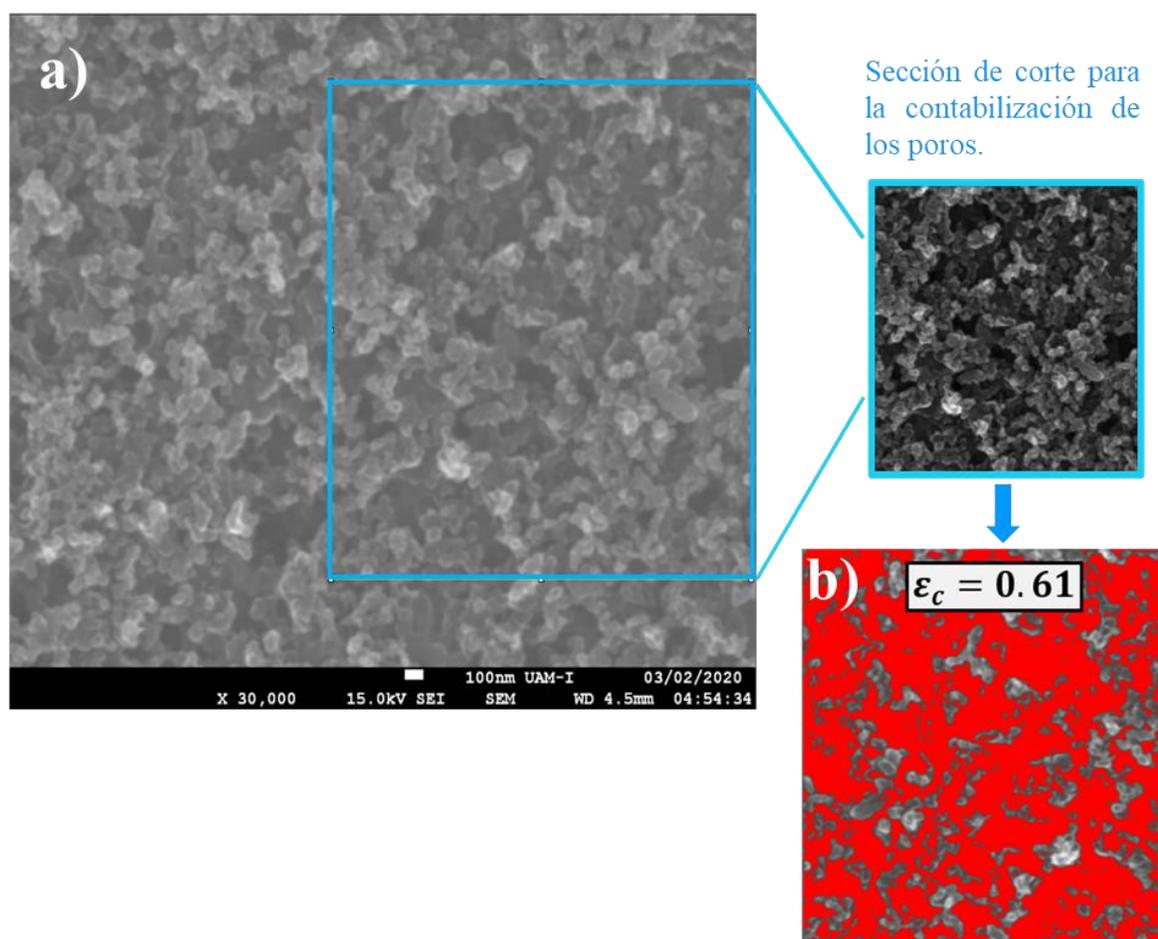


Figura 14. Imágenes de MEB del cátodo de NMC con 100 μm de espesor, superficie plana del electrodo sin calandrar (inciso a) y determinación de la porosidad (color rojo de la micrografía, inciso b).

El mismo proceso fue seguido para el electrodo calandrado, Figura 15. Donde las partículas primarias tienen un tamaño aproximado de 80-120 nm (inciso a) y una porosidad de 0.34 (inciso b).

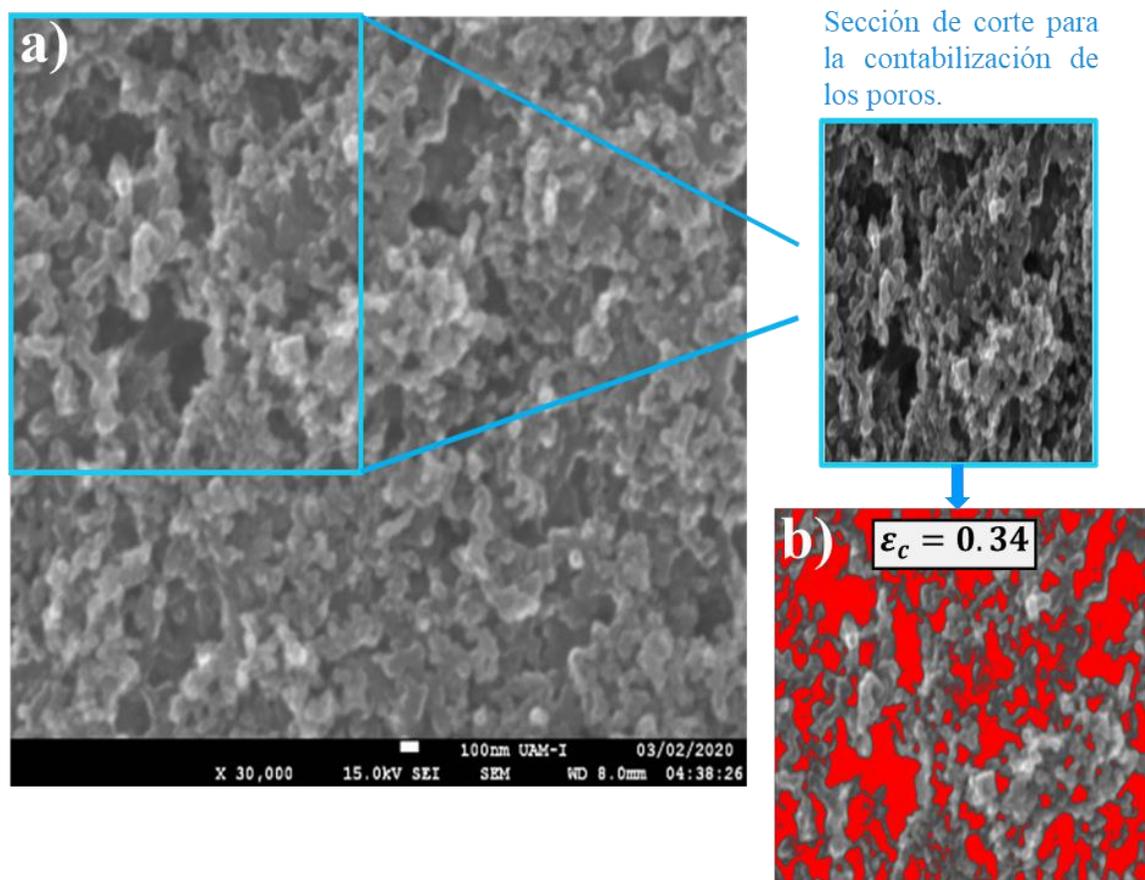


Figura 15. Imágenes de MEB del cátodo de NMC con $100 \mu\text{m}$ de espesor, superficie plana del electrodo calandrado (inciso a) y determinación de la porosidad (color rojo de la micrografía, inciso b).

El proceso de calandrado ayuda a tener un control en el espesor y aglomeración de partículas, así como de la porosidad. Por estas razones los electrodos de 200 y $300 \mu\text{m}$ se sometieron a un proceso de calandrado.

5.1.2 Caracterización electroquímica

5.1.2.1 Curvas de descarga de cátodos de NMC variando el espesor

En las figuras 16, 17 y 18 se muestran los perfiles de descarga (voltaje en función de la capacidad por gramo MA) de los cátodos de NMC con espesores de 100, 200 y 300 μm , respectivamente, a diferentes velocidades de descarga (C/10, C/5, 1C y 2C) en un intervalo de voltaje de 3.0-4.3 V.

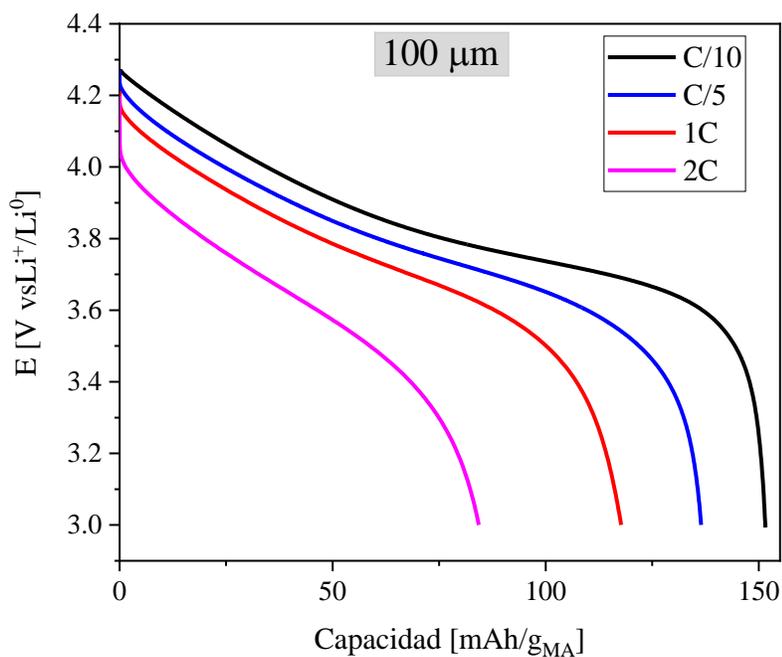


Figura 16. Perfiles de descarga del cátodo de NMC con un espesor de 100 μm a distintas velocidades de descarga; C/10, C/5, 1C y 2C. En un intervalo de voltaje de 3.0-4.3 V.

Los valores de capacidad dependen de la velocidad de descarga; cada vez que el espesor del cátodo se incrementa, la capacidad decae significativamente a velocidades más altas. La disminución de la capacidad específica se debe a la polarización (caída óhmica; corriente multiplicada por la resistencia interna) inducida por la resistencia interna de la celda. La resistencia interna en la celda incluye la resistencia electrónica en la fase sólida del NMC, la resistencia iónica en la fase del electrolito, la resistencia de transferencia de carga de iones litio en la superficie del electrodo/electrolito y la resistencia por difusión de iones litio en la fase sólida. En consecuencia, se tendrán sobrepotenciales más altos al cargar y descargar la celda dentro de los límites de voltajes fijos.

La disminución de la capacidad a bajos espesores (por ejemplo 100 μm) podría estar relacionada a la difusión del litio en las partículas del MA, se ha reportado que las limitaciones de transporte en la fase del electrolito son insignificantes para electrodos con bajos espesores [61]. Las limitaciones de transporte en la fase del electrolito pueden ser la razón principal de la pérdida de capacidad a altos espesores (200 y 300 μm), esto contribuye a pérdidas óhmicas y de transporte de masa especialmente a altas velocidades. A mayores velocidades de descarga no hay tiempo suficiente para que las especies iónicas se difundan a través del MA y se desarrolla un perfil de concentración dentro de éste que conduce a un gradiente de voltaje.

La resistencia al transporte en la celda también puede originarse por una mala conductividad electrónica en el electrodo (está última es inversamente proporcional a la resistencia y directamente proporcional al espesor del electrodo) y el transporte del litio a través de la interfase electrolito/electrodo asociado con la velocidad de las reacciones de reducción y oxidación que ocurren en la superficie del MA [8].

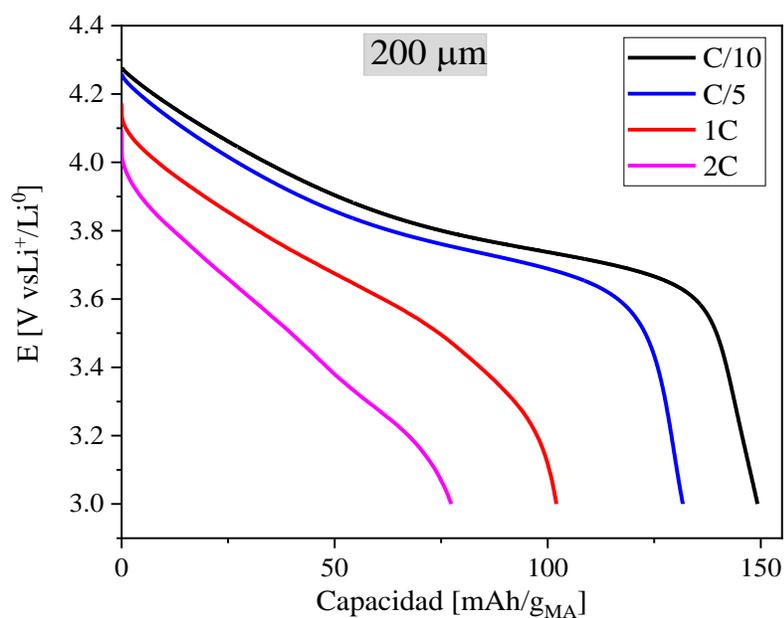


Figura 17. Perfiles de descarga del cátodo de NMC con un espesor de $200 \mu m$ a distintas velocidades de descarga; C/10, C/5, 1C y 2C. En un intervalo de voltaje de 3.0-4.3 V.

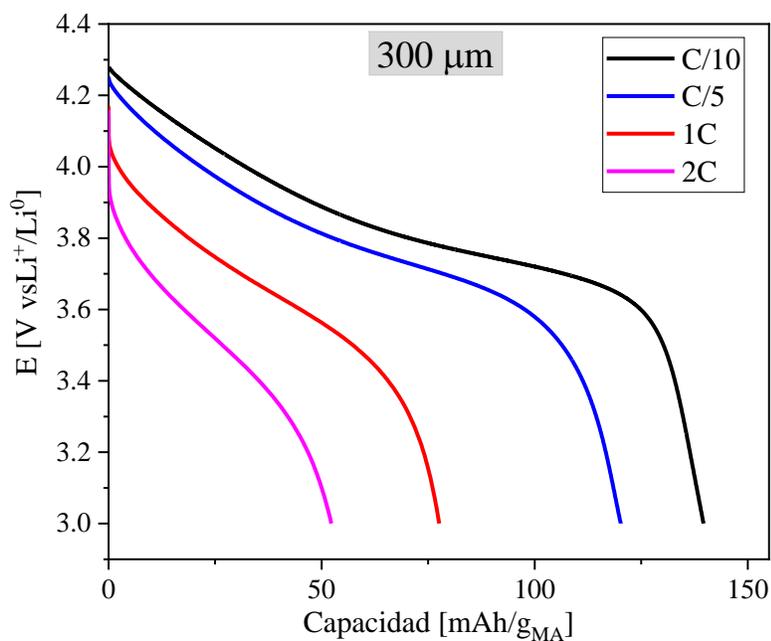


Figura 18. Perfiles de descarga del cátodo de NMC con un espesor de $300 \mu m$ a distintas velocidades de descarga; C/10, C/5, 1C y 2C. En un intervalo de voltaje de 3.0-4.3 V.

En la Figura 19, se resume el porcentaje de capacidad al final de la descarga para cada celda. El 100% equivale a la capacidad obtenida a la velocidad de descarga más baja (C/10), es decir, 151 mAh/g, 149 mAh/g y 140 mAh/g para la celda con cátodo de 100, 200 y 300 μm de espesor, respectivamente. Es claro que hay una mayor pérdida de capacidad para los electrodos de altos espesores mientras que la velocidad de descarga aumenta.

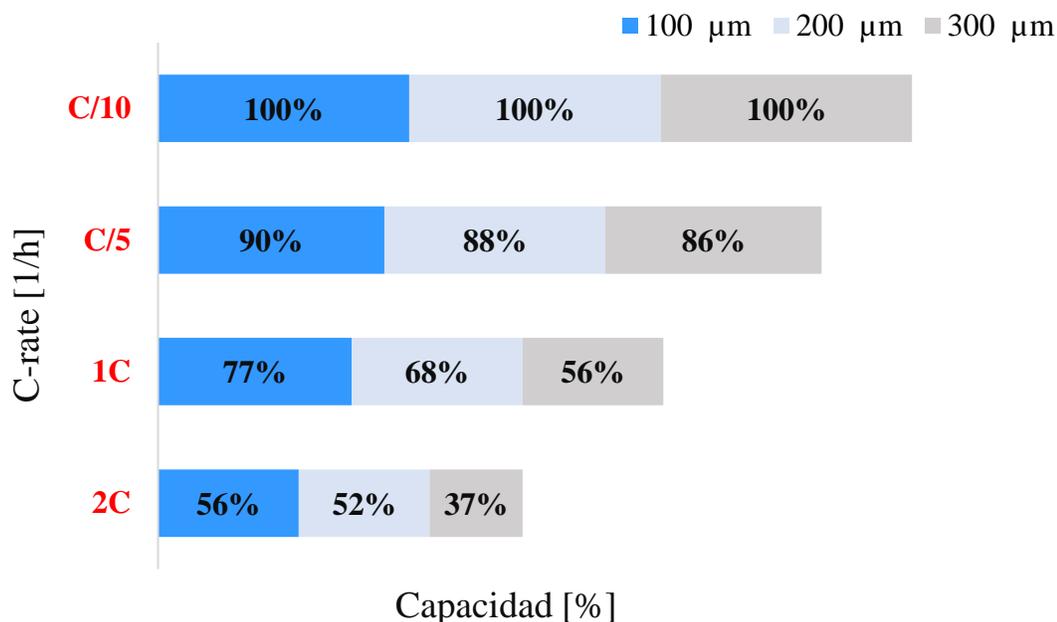


Figura 19. Porcentaje de capacidad obtenida al final de la descarga para los cátodos de NMC con diferente espesor 100, 200 y 300 μm a distintas velocidades de descarga; C/10, C/5, 1C y 2C.

A una velocidad de descarga de 2C, los electrodos de 200 y 300 μm experimentan una caída de voltaje significativa y una pérdida de capacidad, Figura 20. La difusión de iones de litio en la partícula probablemente sería el factor más importante que decide la velocidad en el electrodo, pues un agotamiento del electrolito a altos espesores ocasiona que menos iones de litio ingresen a las partículas de MA, pero si el agotamiento del litio no es el limitante, el transporte lento de los iones litio debido al tamaño de partícula o coeficiente de difusión, provocaría gradientes de concentración dentro de las partículas, tanto para electrodos de 200 y 300 μm como de 100 μm . En consecuencia, se requiere de

un estudio más profundo para poder discernir sobre los fenómenos limitantes en los procesos de descarga, para estos electrodos.

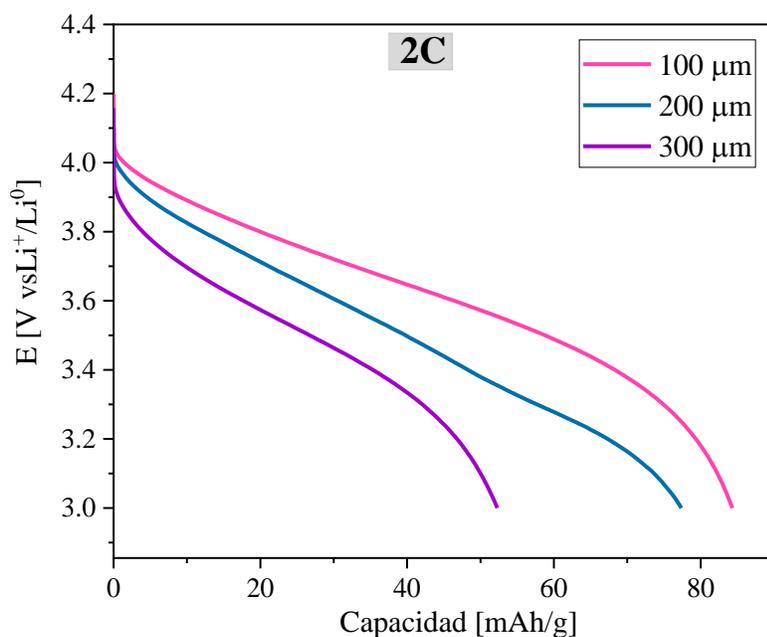


Figura 20. Perfiles de descarga a la misma c-rate, 2C del cátodo de NMC a distintos espesores 100 μm, 200 μm y 300 μm.

En la Figura 21 se muestra la capacidad total de los electrodos. Como se mencionó en un inicio, el espesor está relacionado directamente con la carga de material activo en el electrodo. Lo que significa que la capacidad total aumenta a medida que la masa depositada en el colector de corriente aumenta; sin embargo, otros procesos como la conductividad pueden verse afectados. Se observa que la capacidad más alta (1.8 mAh) se obtiene para el cátodo con espesor de 300 μm a una velocidad de C/10. A la misma velocidad los cátodos con 100 y 200 μm alcanzan valores de 0.7 y 1.5 mAh, respectivamente. En cambio, a una velocidad de 2C esta tendencia ya no se conserva debido a las limitaciones de transporte de masa para un electrodo de 300 μm. Por lo que la capacidad máxima (0.78 mAh) a 2C se logra con un cátodo de 200 μm.

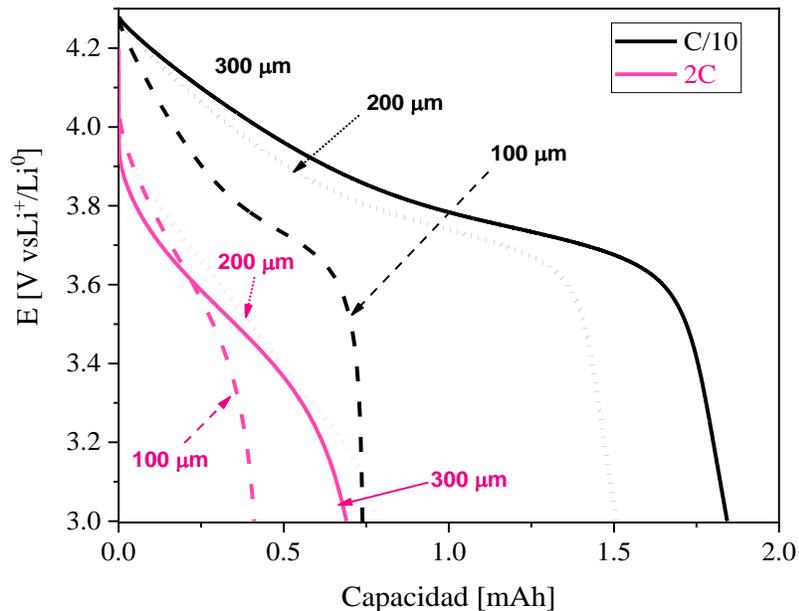


Figura 21. Capacidad total de los cátodos de NMC con espesores de $100 \mu\text{m}$ (representada por guiones), $200 \mu\text{m}$ (representada por puntos), y $300 \mu\text{m}$ (representada con líneas continuas). A velocidades de C/10 y 2C.

Se realizaron los cálculos de la energía y la potencia por kg de MA, los resultados se plasmaron en un gráfico de Ragone en coordenadas logarítmicas. Se observa que la densidad de energía es mayor para el electrodo de $100 \mu\text{m}$, esto se debe a que sólo se está tomando en cuenta la capacidad intrínseca del MA y que a mayores espesores la capacidad es menor, Figura 22. Para demostrar la variación de la densidad de energía y la densidad de potencia con respecto al espesor del cátodo se consideró la masa del colector de corriente (Al) uno de los factores más importantes en la disminución de la densidad energética de los electrodos, Figura 23. La densidad de energía aumenta de $184 \text{ Whkg}_{\text{electrodo}}^{-1}$ a $287 \text{ Whkg}_{\text{electrodo}}^{-1}$ cuando el espesor se incrementa de $100 \mu\text{m}$ a $300 \mu\text{m}$ a una velocidad de C/10. La mejora se atribuye a la carga de material activo depositada en el colector de corriente, manteniendo constante la masa de los colectores de corriente en cada caso. Por otra parte, de acuerdo con los resultados obtenidos en la ponderación cuantitativa (sección 4.2), si se usaran colectores de corriente con menor espesor (menor peso) la densidad de energía sería mayor en todos los casos. Adicionalmente si se incluyeran los demás

componentes de la celda como el separador o un paquete de celdas, la mejora de la densidad de energía sería aún más obvia. Sin embargo, la pérdida de energía para el electrodo con mayor espesor es más pronunciado a altas velocidades.

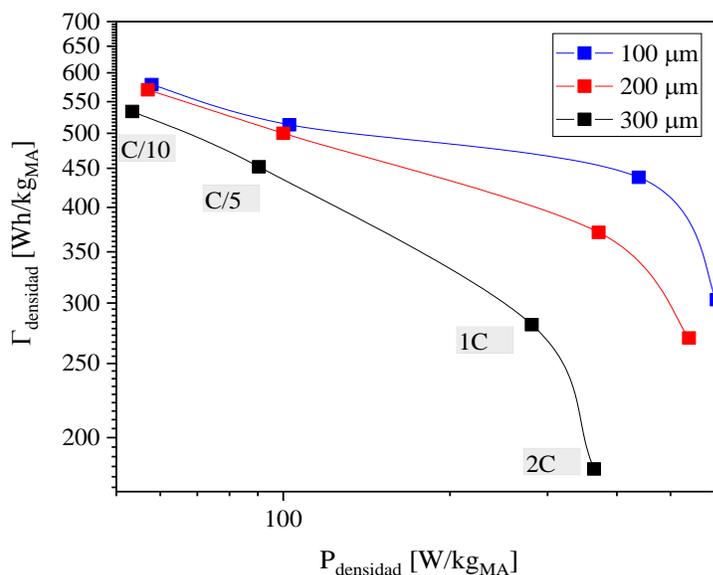


Figura 22. Comparación de los gráficos de Ragone (energía y potencia, por kg de MA) para tres cátodos con diferente espesor 100 μm , 200 μm y 300 μm a diferentes velocidades de descarga C/10, C/5, 1C y 2C.

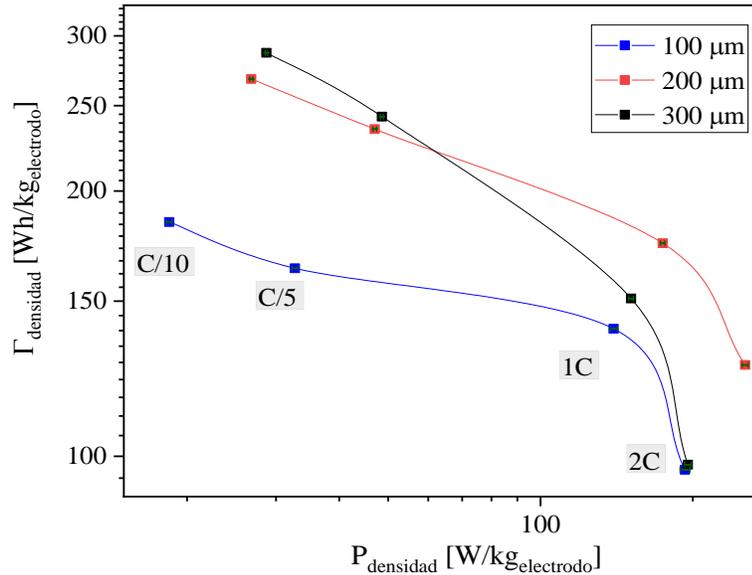


Figura 23. Comparación de los gráficos de Ragone (energía y potencia, por kg de electrodo) para tres cátodos con diferente espesor $100\ \mu\text{m}$, $200\ \mu\text{m}$ y $300\ \mu\text{m}$ a diferentes velocidades de descarga C/10, C/5, 1C y 2C.

La Figura 23 permite ver que el electrodo con $200\ \mu\text{m}$ presenta un mejor comportamiento que el de 100 y $300\ \mu\text{m}$. Lo que sugiere que un electrodo de alto espesor puede cumplir con el requisito de alta densidad de energía a un nivel de potencia moderado.

Como breve conclusión se puede decir que, electrodos a altos espesores promueven la disminución de la capacidad a altas velocidades relacionado con la resistencia interna pero también a la difusión de iones litio en el electrodo. Lo que puede explicar la disminución de la densidad de energía a altas velocidades cuando se analizó el impacto de la carga catódica en la BIL (sección 4.2, figura 8). Para una carga de material activo dada, por ejemplo $15\ \text{mg}_{\text{MA}/\text{cm}^2}$ se obtenía una $\Gamma_{\text{densidad}} = 150\ [\text{Wh/kg}]$ a C/10 y para 5C se obtenía una $\Gamma_{\text{densidad}} = 108\ [\text{Wh/kg}]$. Es importante mencionar, que estos últimos valores difieren de los calculados para diagrama de Ragone puesto que el nivel de estudio con el que se obtuvo este diagrama fue a nivel de la celda, y en la evaluación cuantitativa se evaluó desde el nivel de celda hasta la BIL. A pesar de ello hay tendencias muy marcadas en ambos

estudios, como la disminución de la densidad de energía altas velocidades o que la densidad de potencia se ve favorecida a altas velocidades.

Indudablemente, se debe tener una comprensión de las características físicas y propiedades de transporte de los cátodos en relación con los procesos internos de la batería. Por tanto, surge la necesidad de un estudio teórico al nivel de la microestructura del cátodo. Para poder interpretar los resultados experimentales anteriormente mostrados.

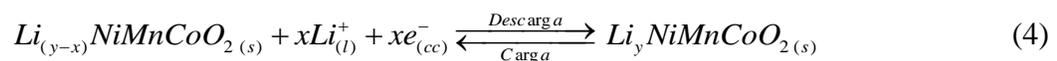
En el presente proyecto, se estudió el proceso de descarga de una CIL, para el sistema Li-NMC, donde el transporte de iones litio y los procesos de intercalación se describieron con un modelo matemático, tomando como base los estudios de Newman et al. [22, 23]. En consecuencia, fue indispensable el conocimiento de parámetros medidos en el laboratorio y/o reportados en la literatura, como la curva de equilibrio para el material del cátodo.

5.1.2.1 Curva de equilibrio del NMC

Para el uso de la cinética electródica de Butler-Volmer, se debe conocer el potencial de equilibrio para una celda de NMC. Este es el marco de referencia de la desviación del potencial (sobrepotencial). Por tanto, se debe descargar la celda a una velocidad muy lenta. Dado que esta velocidad es tan baja, el sistema se considera en equilibrio y las limitantes cinéticas y de transporte no afectan.

La medición fue hecha en una celda con configuración Li/1M LiPF₆ en EC: DMC (1:1) /LiNiMnCoO₂, realizando una descarga a C/60. Para este tipo de celdas el potencial varía en función de la concentración del ion litio.

La reacción de media celda del NMC es:



El valor de y, depende del estado de carga/descarga a diferentes intervalos de potencial [42] [57].

Partiendo de la capacidad teórica 280 mAhg^{-1} y $6.93 \pm 0.01 \text{ mg}$ de MA (NMC), la corriente aplicada fue de 1.94 mA . En la Figura 24, se presenta el potencial de circuito abierto en función del estado de carga (SOC, por sus siglas en inglés). Este último se define como la concentración de iones litio promedio del electrodo entre la concentración máxima.

$$SOC = \frac{\langle c_s \rangle}{c_{\max}} \quad (5)$$

La concentración máxima ($c_{\max} [=] \text{ molm}^{-3}$) se toma como una constante pues se supone que no hay ningún cambio en la densidad de los materiales con la concentración del litio. Se utilizó una función de interpolación, para determinar los cálculos en COMSOL.

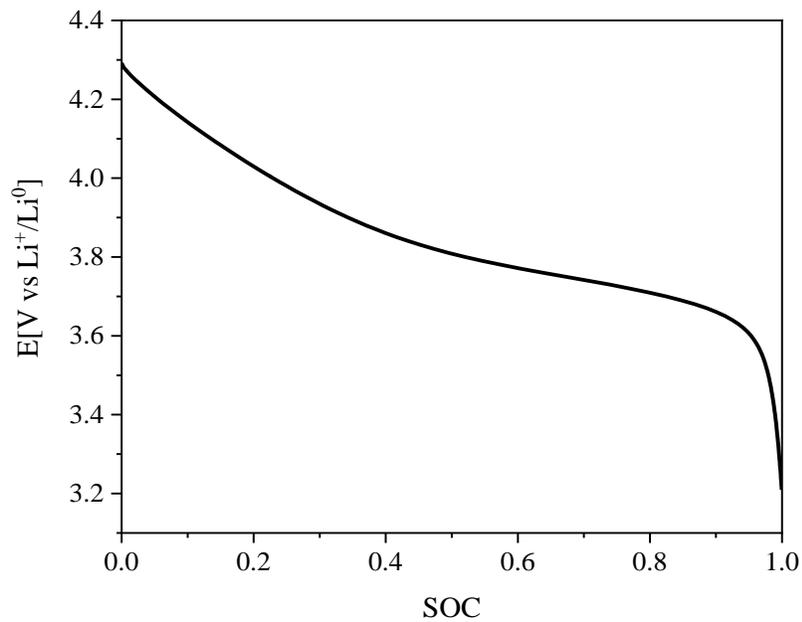


Figura 24. Potencial de circuito abierto del LiNiMnCoO_2 en función del estado de carga relativo al litio una velocidad de descarga de $C/60$.

Capítulo 6. Simulación numérica

Los modelos electroquímicos se consideran los de mejor impacto para investigar las variables de diseño durante un proceso de carga y descarga. Éstos describen la física de los fenómenos involucrados, en un sistema de ecuaciones diferenciales parciales, tales como; difusión de iones, transferencia de carga y migración de iones [4] [8] [13].

En el presente capítulo se presentan las ecuaciones para la descripción del proceso de descarga, así como la validación del modelo matemático y simulaciones.

6.1 Descripción matemática del proceso de descarga de una celda de ion litio.

Los modelos electroquímicos utilizados en la actualidad se han derivado del trabajo de Doyle et al (1993 y 1996) [22, 23]. Este modelo macroscópico isotérmico, trata al electrodo como un medio homogéneo, el cual resuelve las variables de potencial y concentración de iones en el cátodo y el electrolito. La formulación original tiene como base la teoría del electrodo poroso y teoría de solución concentrada [62]. El electrodo poroso se representa como una superposición de dos fases macro-homogéneas y continuas que coexisten en cada punto de la celda, estas fases son la fase sólida (s) y la fase líquida (l). A partir de esto se abstrae la heterogeneidad microestructural del electrodo utilizando propiedades macroscópicas efectivas. Las propiedades físicas y químicas son promediadas en un volumen de referencia. El volumen de referencia es pequeño comparado con la dimensión del electrodo, pero más grande que el tamaño de los poros. Esta representación no tiene en cuenta la posición y forma exacta de las partículas o poros. Por tal motivo, la estructura compleja del electrodo poroso se reduce a una representación bidimensional; el dominio macro (dirección x) y el dominio micro (dirección r). Debido a que dos ejes geoméricamente unidimensionales están acoplados, se llama pseudo-2D, es válido cuando el espesor es menor que el área de sección transversal de la celda y las partículas son más pequeñas que el espesor de los electrodos [8] [22] [63].

En la Figura 25 se presenta el esquema de una CIL, está constituida por: contraelectrodo de litio, separador polimérico que contiene una solución concentrada de una sal de LiPF_6 en 1:2 EC: DMC %v/v. La matriz polimérica es un copolímero de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno p(VdF-HFP) [22]. Por último, la CIL está formada por un cátodo con partículas de $\text{Li}_y\text{NiMnCoO}_2$, con espesor en dirección en el eje x y partículas de MA de radio r_s y el colector de corriente positivo de aluminio (Al).

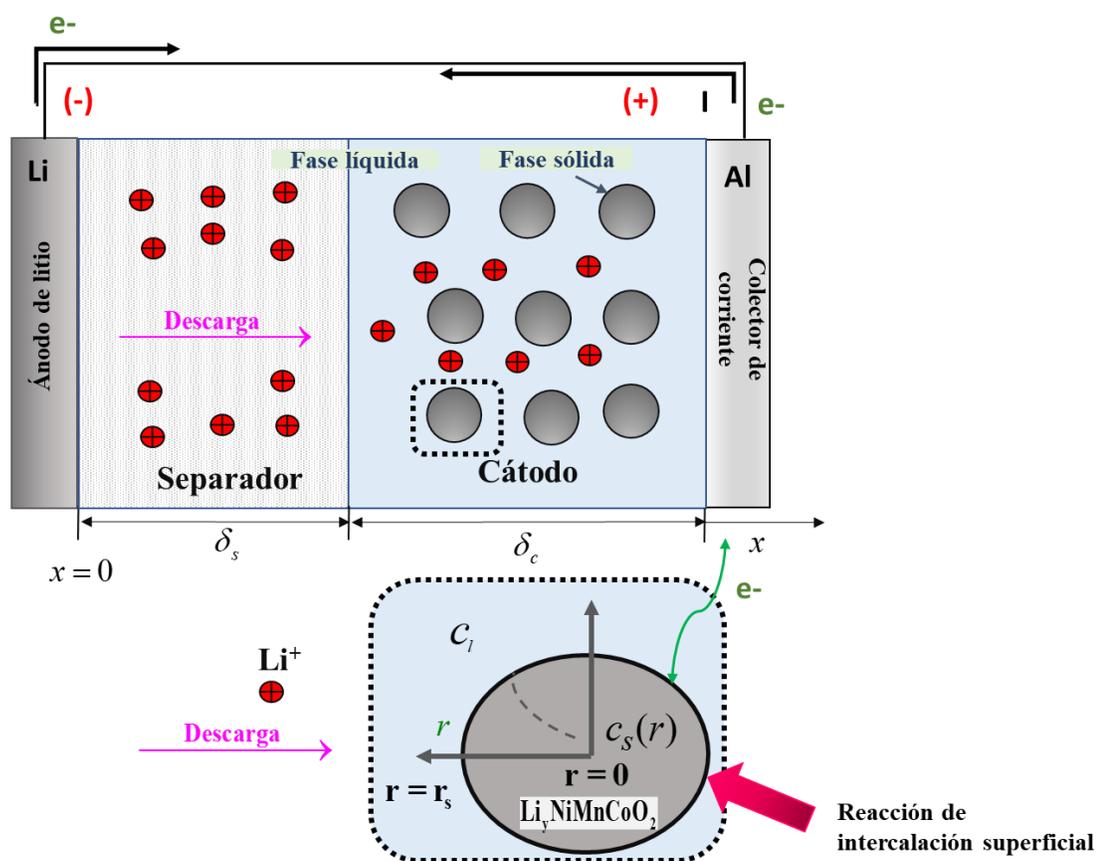


Figura 25. Representación esquemática de una CIL (pseudocapacitor) para el sistema: $\text{Li} / \text{LiPF}_6$ en 1:2 EC: DMC %v/v y p(VdF-HFP) / $\text{Li}_y\text{NiMnCoO}_2$. La corriente en la fase sólida se transporta por electrones y en la fase líquida por iones.

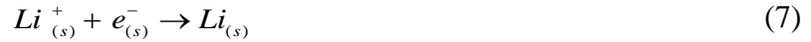
6.1.1 Descripción fenomenológica del proceso de descarga

Debido a la diferencia de potencial entre los electrodos, en el proceso de descarga, el ion de litio se transporta por procesos de difusión y migración desde el ánodo a través del electrolito líquido, hasta que llegar a la superficie del MA; los electrones, son conducidos desde el colector de corriente hasta llegar a la superficie del MA. Así, cuando se encuentra el ion litio y el electrón sucede la siguiente reacción electroquímica [22, 23] [64]:



Los subíndices representan la fase donde se están transportando: (l) fase líquida (electrolito), (cc) colector de corriente y (s) fase sólida.

El ion litio ocupa sitios intersticiales del MA, mientras que los electrones se desplazan por la banda de sitios en el metal de transición. Estos dos portadores de carga (Li^{+} y e^{-}) pueden considerarse en equilibrio con una especie de litio virtualmente neutra:

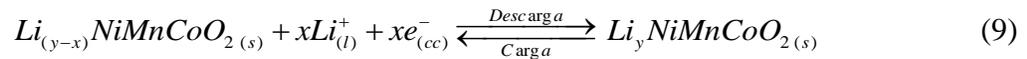


La combinación de las ecuaciones (6 y 7) conduce a la reacción de transferencia de carga para la inserción de Li, para el caso especial de una celda que tiene como ánodo litio metálico.

Ánodo



Cátodo



Contraelectrodo lámina de litio (Ánodo).

En el ánodo de litio ($x=0$), se genera una corriente por una reacción superficial en la interfase del litio metálico y el separador, el sobrepotencial del electrodo se calcula con base en la densidad de corriente que ingresa como término fuente. Se considera que no existe transferencia de masa, es decir que la concentración superficial es igual a la concentración en el seno de la solución, por lo tanto, la corriente es descrita por la desviación del equilibrio. Este proceso se describe utilizando una cinética Butler-Volmer [22, 23]:

$$I_{app} = i_0^f \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha_f)F}{RT} \eta_f\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_f F}{RT} \eta_f\right) \right] \quad (10)$$

$$\eta_f = \phi_f - \phi_l - U_f \quad (11)$$

donde: I_{app} [=] Am^{-2} es la corriente aplicada (I [=] mA) por área de la celda o densidad de corriente superficial, i_0^f [=] Am^{-2} es el factor de corriente de intercambio, α_f es el coeficiente de transferencia de carga, F [=] 96487C mol^{-1} la constante de Faraday, η_f [=] V es el valor local del sobrepotencial. El potencial de circuito abierto, U_f [=] V, es cero por que la medición del potencial es con respecto a un electrodo de referencia de litio¹.

El factor de corriente de intercambio relaciona las constantes de velocidad del mecanismo de reacción. El primer término ente los corchetes corresponde a la contribución anódica y el segundo término corresponde a la contribución catódica.

Lo que sigue, es describir los procesos de transferencia de masa de iones litio en el electrolito. Los trabajos de Newman, et al. [22, 23] consideran al separador como un material polimérico inerte que actúa como disolvente de una sal de litio (LiPF_6). Por lo tanto, el transporte en el separador se modela con la teoría de solución concentrada [62], asumiendo un electrolito binario y un disolvente polimérico de una sola fase. Así la

¹ El subíndice, f , se utiliza para hacer referencia a la lámina de litio.

conductividad iónica, el número de transporte del litio y el coeficiente de difusión de la sal de litio caracterizan el transporte en el polímero. La descripción del proceso de transferencia de carga en la interfase cátodo/electrolito se describe a partir de la ley de Faraday y ley de Ohm (normal y modificada). Además, el proceso de difusión en las partículas del MA usando la segunda ley de Fick. A continuación, se presentan las ecuaciones representativas asociadas a estos procesos, en el Anexo A.4 se muestra una explicación más detallada.

Separador

El electrolito se encuentra presente en el separador y en el cátodo. Se considera al electrolito como un continuo en la región del separador (es decir la porosidad es igual a uno, $\varepsilon_s = 1$), además que no hay reacción en el seno de la solución y el transporte sólo es descrito por difusión [22, 23].

$$\underbrace{\frac{\partial c_l}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \underbrace{D \nabla^2 c_l}_{\text{Difusión}} \quad (12)$$

Donde: $c_l [=] \text{mol m}^{-3}$ es la concentración de iones litio en el electrolito y $D [=] \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ es el coeficiente de difusión de iones Li en el electrolito.

A partir de la ley de Faraday, considerando que la densidad de corriente se conserva en la fase sólida y líquida (divergencia de la densidad de corriente es cero), se puede obtener una expresión que relaciona el potencial con el flux de iones de litio. Para el caso del electrolito, se tiene la presencia de gradientes de concentración por lo tanto se usa la ley de Ohm modificada. Por consiguiente, el transporte por migración de Li^+ es:

$$-k \nabla^2 \phi_l + \frac{2kRT}{F} (1 - t_+^0) \nabla^2 \ln c_l = 0 \quad (13)$$

donde: $k [=] \text{Sm}^{-1}$ es la conductividad del electrolito, $\phi_l [=] \text{V}$ es el potencial en la fase líquida y t_+^0 el número de transporte.

Cátodo

El cátodo es considerado como un sistema compuesto de dos fases, la fase sólida (MA) y la fase líquida (electrolito), estas fases se describen por separado, pero se interconectan por la definición de corriente de intercalación, producida por la transformación faradaica del Li^+ en la superficie de las partículas desde el electrolito (para la descarga). En los poros del electrodo se encuentra la fase líquida. Por lo tanto, se utilizan parámetros efectivos para representar las limitaciones al transporte (distribución de tamaño de poro, diferencias de radio de partícula y tortuosidad). El coeficiente de Bruggeman, se emplea para evaluar la conductividad iónica y electrónica efectiva, así como el coeficiente de difusión (Apéndice A.5) [22, 23].

El transporte de masa en los poros del electrodo es descrito por difusión y reacción:

$$\underbrace{\varepsilon_c \frac{\partial c_l}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} = \underbrace{D_c^{ef} \nabla^2 c_l}_{\text{Difusión}} + \underbrace{a(1-t_+^0) j_{Li}}_{\text{Reacción}} \quad (14)$$

Donde: $D_c^{ef} [=] m^2 s^{-1}$ es el coeficiente de difusión efectivo en el cátodo, $a [=] m^2 m^{-3}$ es el área superficial por unidad de volumen del electrodo poroso, $j_{Li} [=] mol m^{-2} s^{-1}$ es el flux de Li^+ de la pared de los poros a través de la interfase electrolito-sólido.

El transporte por migración del Li^+ se describe de la misma manera que en el separador sólo que se incluye el término de reacción (igual al flux Li^+). Lo cual indica que se produce una densidad de corriente cuando los iones atraviesan la superficie de las partículas llevándose a cabo la reacción de intercalación.

$$-k_c^{ef} \nabla^2 \phi_l + \frac{2k_c^{ef} RT}{F} (1-t_+^0) \nabla^2 \ln c_l = F a j_{Li} \quad (15)$$

donde: $k_c^{ef} [=] S m^{-1}$ es la conductividad iónica efectiva.

Debido a que el sólido representa a las partículas de MA, no se toman en cuenta las contribuciones del aglomerante o el conductor electrónico inerte y el potencial en la fase sólida se describe a partir de la ley de Ohm.

$$-\sigma_c^{ef} \nabla^2 \phi_s = -F a j_{Li} \quad (16)$$

donde: $\sigma_c^{ef} [=] S m^{-1}$ es la conductividad electrónica efectiva y $\phi_s [=] V$

Partícula

Puesto que los electrodos se consideran sistemas compuestos, en las fracciones activas se lleva a cabo la transferencia de masa. La concentración de iones, $c_s [=] mol m^{-3}$, presente en estas partículas se modela mediante la difusión molecular a partir de la segunda ley de Fick. El cual describe el cambio de la concentración con respecto al tiempo como la diferencia del flujo de entrada y salida en un elemento diferencial. La segunda ley de Fick en su forma vectorial es [22, 23]:

$$\underbrace{\frac{\partial c_s}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} + \underbrace{\nabla \cdot (-D_s \nabla c_s)}_{\text{Difusión}} = 0 \quad (17)$$

donde: $D_s [=] m^2 s^{-1}$ es el coeficiente de difusión en la fase sólida.

Cinética electroquímica

El proceso de inserción está representado por la reacción:



donde: Θ_s , representa un sitio en el material de inserción. Cuando la reacción electroquímica es controlada por la activación, la cinética se puede describir mediante la ecuación de Butler Volmer [22, 23]:

$$j_{Li} = i_o \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta\right) \right] \quad (19)$$

Donde $i_o [=] Am^{-2}$, se define como:

$$i_o = i_{0,ref} \left(\frac{c_s}{c_{s,ref}} \right)^{1/2} \left(\frac{c_{max} - c_s}{c_{max} - c_{s,ref}} \right)^{1/2} \left(\frac{c_l}{c_{l,ref}} \right)^{1/2}, c_{s,ref} = \frac{c_{max}}{2} \quad (20)$$

Donde: $i_{0,ref} [=] A/m^2$, es la densidad de corriente de intercambio para el cátodo, $c_{l,ref}$, es la concentración de referencia del litio en el electrolito (1M), c_{max} , es la concentración máxima de litio en el cátodo [65].

El sobrepotencial, $\eta [=] V$, se define como la diferencia entre el potencial en la fase sólida y la líquida menos un potencial de referencia.

$$\eta = \phi_s - \phi_l - U \quad (21)$$

Donde: $U [=] V$, es el potencial de circuito abierto.

Consideraciones

- Número de transporte (t_+^0)²:
Dependiendo de la combinación de electrolito y disolvente, puede ser una función de la concentración de electrolito. Se supone un valor constante ya que no hay datos confiables para esta dependencia [22].
- El transporte de litio dentro de las partículas de material activo es por difusión con un coeficiente de difusión constante, igualmente el coeficiente de difusión en fase líquida se considera constante [8] [22].
- Los colectores de corriente pueden despreciarse, ya que su conductividad ($\sim 10^6$ S/m) es de órdenes de magnitud superior que el de los materiales activos o electrolito [8].
- En el separador el flux de iones litio hacia el electrolito es cero ($j_{Li} = 0$), en otras palabras, no hay reacción de inserción/de inserción del litio en el separador.

² El superíndice “0” indica que es relativo a la velocidad del solvente.

Tabla 12. Resumen del modelo matemático y condiciones de frontera (ver figura 25).

Ecuación gobernante	Condiciones de frontera	
Contra electrodo de litio metálico		
	$I_{app} = i_0^f \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha_f)F}{RT} \eta_f\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_f F}{RT} \eta_f\right) \right]$ $\eta_f = \phi_f - \phi_t - U_f$	
SEPARADOR (1D)	Litio-separador/ $x=0$	
Difusión de iones litio en el electrolito	$\frac{\partial c_l}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_l}{\partial x^2}$ $\left. \frac{\partial C_l}{\partial x} \right _{x=0} = -\frac{I_{app}(1-t_+^0)}{FD}$	
Potencial en el electrolito	$-k \frac{\partial^2 \phi_l}{\partial x^2} + \frac{2kRT}{F} (1-t_+^0) \frac{\partial^2 \ln C_l}{\partial x^2} = 0$ $\phi_l _{x=0} = 0$	
CÁTODO (1D)	Separador-Cátodo / $x = \delta_s$	Cátodo-cc/ $x = \delta_s + \delta_c$
Difusión de iones litio en el electrolito	$D \left. \frac{\partial c_l}{\partial x} \right _{x=\delta_s} = \varepsilon_l^{bruggen} D \left. \frac{\partial c_l}{\partial x} \right _{x=\delta_s}$	$\left. \frac{\partial c_l}{\partial x} \right _{\delta_s+\delta_c} = 0$
Potencial en fase sólida	$\left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right _{x=\delta_s} = 0$	$-\sigma_c^{ef} \left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right _{\delta_s+\delta_c} = I_{app}$
Potencial en el electrolito	$-k \left. \frac{\partial \phi_l}{\partial x} \right _{x=\delta_s} = -\varepsilon_l^{bruggen} k \left. \frac{\partial \phi_l}{\partial x} \right _{x=\delta_s}$	$\left. \frac{\partial \phi_l}{\partial x} \right _{\delta_s+\delta_c} = 0$
	$-k_c^{ef} \frac{\partial^2 \phi_l}{\partial x^2} + \frac{2k_c^{ef} RT}{F} (1-t_+^0) \frac{\partial^2 \ln C_l}{\partial x^2} = Faj_{Li}$	

Ecuación gobernante	Condiciones de frontera	
PARTÍCULAS DE MATERIAL ACTIVO		
(2D)		

Difusión de iones litio en el material activo

$$r = 0$$

$$r = r_s$$

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

$$j_{Li} = i_o \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta\right) \right]$$

$$\eta = \phi_s - \phi_l - U$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial r} = 0$$

$$-D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} = j_{Li}$$

Con lo anterior, se tienen combinaciones de cuatro variables dependientes que se resuelven en los dominios correspondientes, las cuatro variables son:

- ϕ_l , potencial del electrolito
- ϕ_s , potencial en la fase sólida.
- c_l , concentración de litio en la fase del electrolito.
- c_s , concentración del litio en la fase sólida.

Tabla 13. Condiciones iniciales de las cuatro variables del modelo de media celda.

Variable	Separador	Cátodo
ϕ_s	No aplicable	$\phi_{s,c}(t=0) = [U(y_{in})]$
ϕ_l	$\phi_{l,s}(t=0) = 0$	$\phi_{l,c}(t=0) = 0$
c_s	No aplicable	$c_{s,c}(t=0) = y_{in} c_{max}$
c_l	$c_{l,s}(t=0) = c_{l,in}$	$c_{l,c}(t=0) = c_{l,in}$

*Donde: $y_{in} = SOC_{in} c_{max}$ es el coeficiente estequiométrico del cátodo que indica la cantidad de litio almacenado en la partícula activa ($Li_yNiMnCoO_2$) durante el inicio de la simulación.

6.2 Solución numérica con COMSOL

Se utilizó el software COMSOL Multiphysics 5.5 para resolver las ecuaciones utilizando el método de elemento finito [65]. Se empleó la interfase de baterías de iones litio, ubicada en el módulo de electroquímica. La geometría que se usó fue 1D, Figura 26, se divide en dos dominios (δ_s , δ_c) y 3 condiciones de frontera ($x=1, 2, 3$). Se incluye una dimensión adicional en el dominio del cátodo para describir el transporte del litio en la fase sólida (ley de Fick), puntos azules, cabe destacar que esta discretización interna en la dimensión de partícula es no visible en la geometría del modelo.

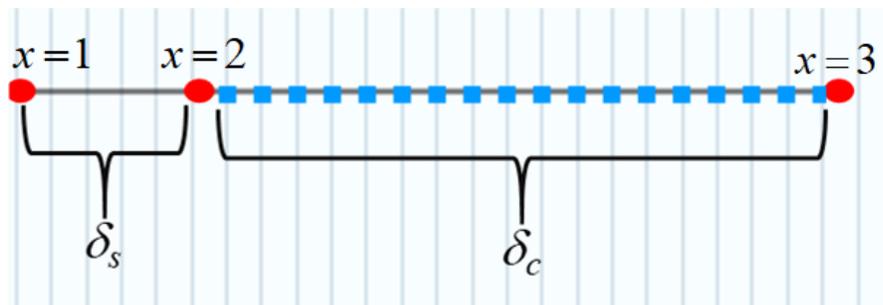


Figura 26. Geometría 1D usada en COMSOL, consta de 2 dominios; separador y cátodo (δ_s , δ_c , respectivamente), los puntos azules corresponden a las partículas de material activo en el cátodo. Los puntos rojos ($x=1, 2, 3$) a las condiciones de frontera.

Parámetros utilizados en las simulaciones

Los parámetros requeridos para la simulación pueden clasificarse como de transporte, termodinámicos, de diseño y cinéticos. La mayoría de estos parámetros se asumen o se ajustan a las simulaciones y muchos otros se obtienen a través de experimentos. Los parámetros que caracterizan al electrolito son la conductividad iónica (k), la difusividad (D) y el número de transporte (t_+^0). Los parámetros que caracterizan al electrodo son la conductividad electrónica (σ_c) y la difusividad en fase sólida (D_s). Estos parámetros cambian en el medio poroso y por tanto se usa un factor de corrección (brugg_n) para tratar a la tortuosidad y porosidad, los cuales son parámetros que afectan el transporte de masa en la fase líquida. Se ha reportado que incluso cuando los valores son medidos experimentalmente, éstos deben ser ajustados para obtener mejores simulaciones [4, 5, 8] [66, 67].

Se realizó un estudio de sensibilidad paramétrica modificando los siguientes parámetros: σ_c , D_s , $i_{0,ref}$ (sección 6.2.2) mientras se mantuvieron constantes los valores de la Tabla 14, con el fin de conocer el impacto que cada uno tiene en el proceso de descarga. Posteriormente, se hicieron los ajustes de los perfiles de descarga teóricos (sección 6.3.3) y se estudió el efecto del espesor para cátodos de 100, 200 y 300 [μm].

Tabla 14. Parámetros termodinámicos, cinéticos y de transporte.

Parámetro	Valor	Descripción
Parámetros cinéticos y de transporte		
$brugg_n$	1.5 [5]	Coefficiente de Bruggeman
c_{max} [mol/m ³]	27408 ^d	Concentración máxima de litio en el cátodo
$c_{l,in}$ [mol/m ³]	1000 ^e	Concentración inicial de LiPF ₆ en el electrolito
D_s [m ² /s]	5×10^{-13} (COMSOL)	Coefficiente de difusión de iones litio en la fase sólida
D [m ² /s]	7.5×10^{-11} [19]	Coefficiente de difusión de iones litio en el electrolito
I [mA]	5.8 ^a	Corriente aplicada a 1C
I_{app} [A/m ²]	I/A_{cell} ^d	Densidad de corriente superficial
σ_c [S/m]	100 (COMSOL)	Conductividad del cátodo
i_0^f [A/m ²]	19 [66]	Densidad de corriente de intercambio de Li
$i_{0,ref}$ [A/m ²]	2.5 [68]	Densidad de corriente de intercambio del cátodo
t_+^0	0.363 [66]	Número de transporte
α_i	0.5 [66]	Coefficiente de transferencia de carga (ánodo, cátodo, lámina de litio) $i = a, c, f$
ρ_{NMC} [g/cm ³]	4.77 [43]	Densidad del NMC
Parámetros de diseño		

A_{cell}	[cm ²]	2.54 ^e	Área de la celda
ε_c		0.6 ^a	Porosidad del cátodo
δ_s	[μm]	210 ^e	Espesor del separador
δ_c	[μm]	100 ^e	Espesor del cátodo
r_s	[μm]	10 ^a	Radio de las partículas del cátodo
Parámetros dependientes			
a	[m ² /m ³]	$\frac{3\varepsilon_s}{r_s}$ ^d	Área superficial por unidad de volumen del electrodo poroso
k	[S/m]	$1.0793 \times 10^{-4} + 6.7461 \times 10^{-3} c_l$ $-5.2245 \times 10^{-3} c_l^2 + 1.3605 \times 10^{-3} c_l^3$ $-1.172 \times 10^{-4} c_l^4$	Conductividad del electrolito
[22]			

^a. Asumido, ^e. Experimental, ^d. Calculado.

Es importante mencionar que el valor de la concentración máxima de litio en el cátodo se calculó con base en la capacidad máxima experimental ($C_{R_{NMC}}$ o capacidad real), que fue la correspondiente a la capacidad de la curva de equilibrio (154 mAh/g), a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{\text{max}} = \frac{C_{R_{NMC}} * \rho_{NMC}}{F} \quad (22)$$

Donde: $C_{R_{NMC}}$ [=]mAh/g es la capacidad real del NMC, ρ_{NMC} [=] g/cm³ es la densidad del NMC y F [=] C/mol es la constante de Faraday.

6.2.1 Resultados: Descarga galvanostática

Para evaluar el desempeño de la CIL, se realizaron simulaciones a corriente constante en una ventana de potencial (3.0-4.3 V). Este es un método muy utilizado y permite asociar la corriente con la capacidad de la celda. La corriente aplicada, generalmente se calcula a partir de datos experimentales [8] [22, 23]. A pesar de ello, no se discute mucho de este valor y se asume que sólo la masa del MA debería considerarse como parámetro físico (del cátodo) dentro de los cálculos (ecuación 3). Lo cual, es cierto cuando se conocen con exactitud las características físicas de los electrodos (espesor, porosidad, cantidad de aditivos, densidad, etc.), pero en la mayoría de los casos los parámetros físicos de los electrodos son tomados de la literatura o asumidos. Todo esto genera inconsistencias al momento de realizar la validación con datos experimentales. Por ejemplo, en la Figura 27, se muestran los resultados de las simulaciones, usando la información del laboratorio, (6.93 ± 0.01 mg de MA, y la capacidad teórica del MA) es decir una corriente aplicada de 1.94 mA a 1C correspondiente a la corriente aplicada en la curva de equilibrio (sección 5.1.2.1) y los datos de la Tabla 14.

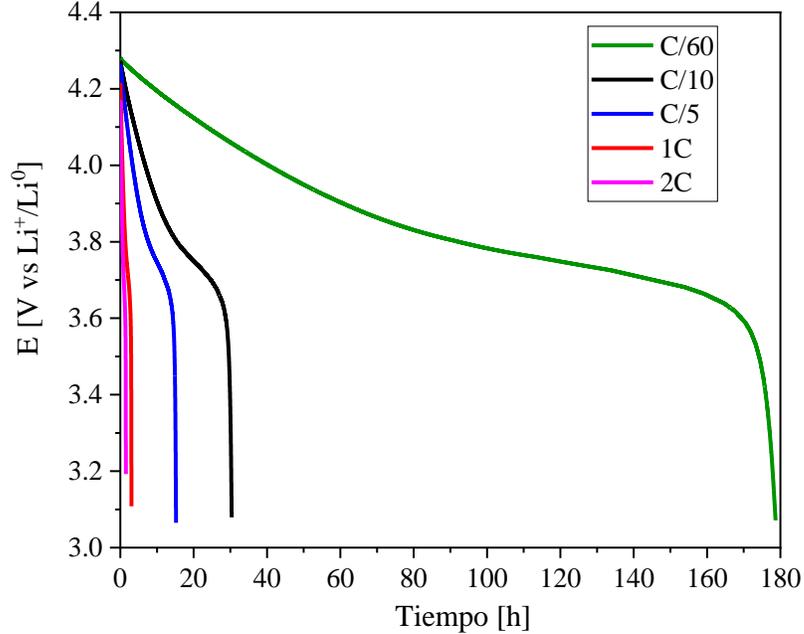


Figura 27. Respuesta del voltaje-tiempo durante la descarga, del sistema Li-NMC. Simulaciones a velocidades de C/60, C/10, C/5, 1C y 2C. Utilizando una corriente aplicada de 1.94 mA correspondiente a 1C.

La Figura 27 muestra que el tiempo de descarga en la simulación, excede al tiempo de descarga teórico. En cambio, ajustar la corriente aplicada en la simulación al tiempo de descarga de la curva de equilibrio (que corresponde a la máxima capacidad que se puede obtener de la celda), permitirá una mejor aproximación de las simulaciones a los experimentos ya que en este caso no se cuenta con toda la información requerida, Figura 28. Así pues, la corriente aplicada que logra reproducir el tiempo de descarga de la curva de equilibrio (60 h) es 5.8 [mA].

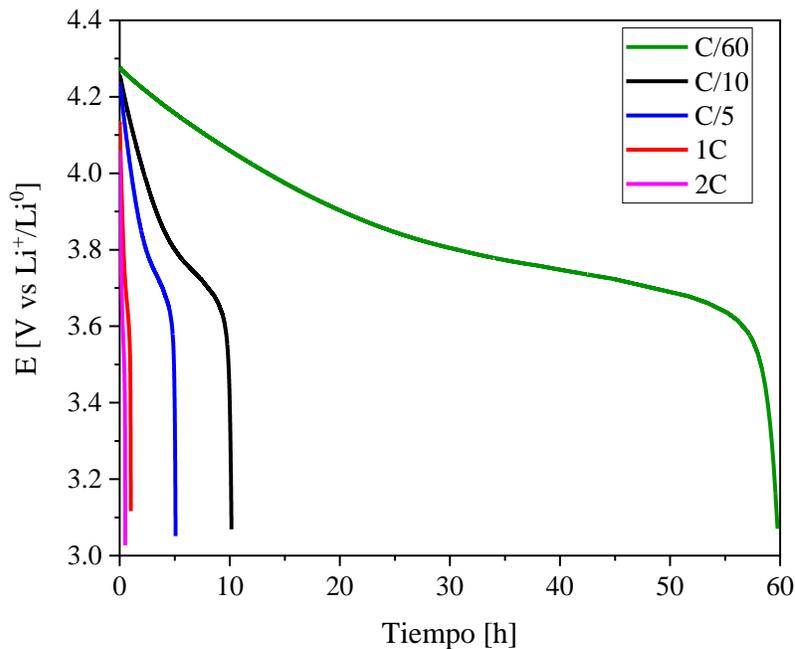


Figura 28. Respuesta del voltaje-tiempo durante la descarga, del sistema Li-NMC. Simulaciones a velocidades de C/60, C/10, C/5, 1C y 2C. Utilizando una corriente aplicada de 5.8 mA correspondiente a 1C.

En ambas gráficas (Figuras 27 y 28), se observa la disminución progresiva del tiempo de descarga. Así mismo a mayores velocidades hay una mayor caída de voltaje, seguida de una pequeña meseta y una caída final. A velocidades más bajas la meseta perdura durante más tiempo y la caída de potencial no es tan pronunciada.

En la Figura 29, se muestran los perfiles de descarga obtenidos. Debido a que el tiempo para descargar la celda corresponde al establecido para la corriente (5.8 [mA] a 1C), no se observa una disminución de la capacidad específica. De hecho, la tendencia a la disminución de la capacidad está asociada principalmente a las limitaciones cinéticas, o limitaciones de transporte tanto en la fase sólida como en la fase líquida [8]. En consecuencia, existen parámetros involucrados que impactan en estos fenómenos. Un análisis teórico de la respuesta de dichos parámetros en el voltaje y la capacidad permitirá no sólo dar una descripción más detallada de la influencia que cada uno tiene, si no estudiar

el efecto en su conjunto para así lograr una mejor descripción de los resultados experimentales.

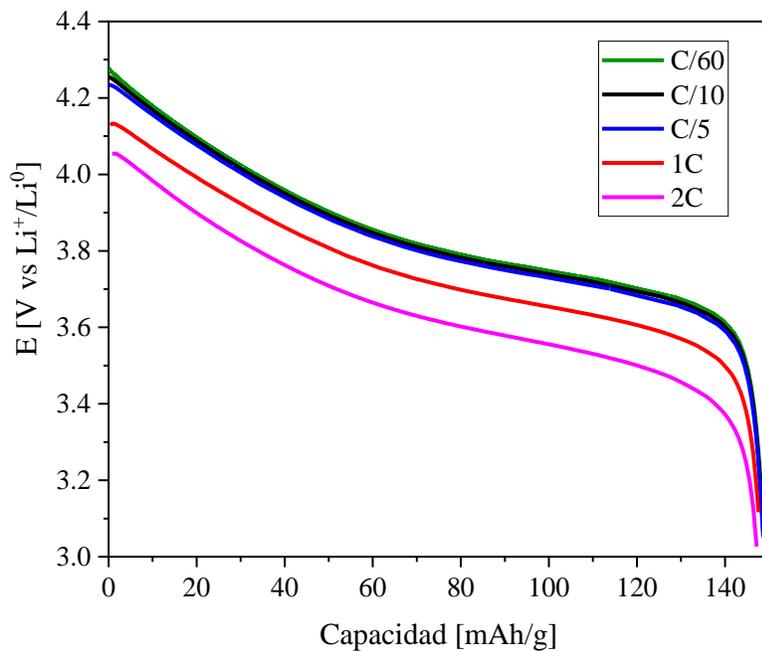


Figura 29. Perfiles de descarga, del sistema Li-NMC, simuladas a velocidades de C/60, C/10, C/5, 1C y 2C. Utilizando una corriente aplicada de 5.8 mA correspondiente a 1C.

Se realizó un análisis de sensibilidad paramétrica, con la finalidad de estudiar las limitaciones cinéticas del proceso de transferencia de carga en el electrodo y limitaciones a la transferencia de masa.

6.2.2 Resultados: Sensibilidad paramétrica

Las curvas de potencial versus capacidad permiten explicar el efecto de las resistencias al transporte sobre la reacción electroquímica durante el almacenamiento de energía. Se estudió el impacto de los parámetros de entrada como: densidad de corriente de intercambio (relacionada con la cinética de reacción), conductividad electrónica (asociado con la resistencia eléctrica) y coeficiente de difusión en la fase sólida (relacionado con el transporte de masa), en la respuesta de voltaje y capacidad.

La densidad de corriente de intercambio es principalmente un parámetro de ajuste. La variación de este parámetro se realizó dentro del orden de magnitud reportado en la literatura [68]. Los demás parámetros fueron tomados de la Tabla 14. Los resultados obtenidos a diferentes valores de este parámetro ($i_{0, \text{ref}} = 5, 15, 20$ y 25 A/m^2) se presentan en la Figura 30, para tres diferentes velocidades una baja (C/10) una intermedia (1C) y una velocidad alta (2C).

Cuando la densidad de corriente de intercambio ($i_{0, \text{ref}}$) aumenta, de 5 a 25 A/m^2 , hay un aumento en el potencial. El efecto es significativo solamente a velocidades de 1C y 2C. La capacidad se mantiene constante en todo momento, por lo que las limitaciones asociadas al transporte de masa son mínimas. Claro está que los valores utilizados de I , σ_c y D_s en la simulación permiten aislar el efecto de la densidad de corriente de intercambio, es decir, que una modificación en cualesquiera de esos parámetros modificaría a la capacidad.

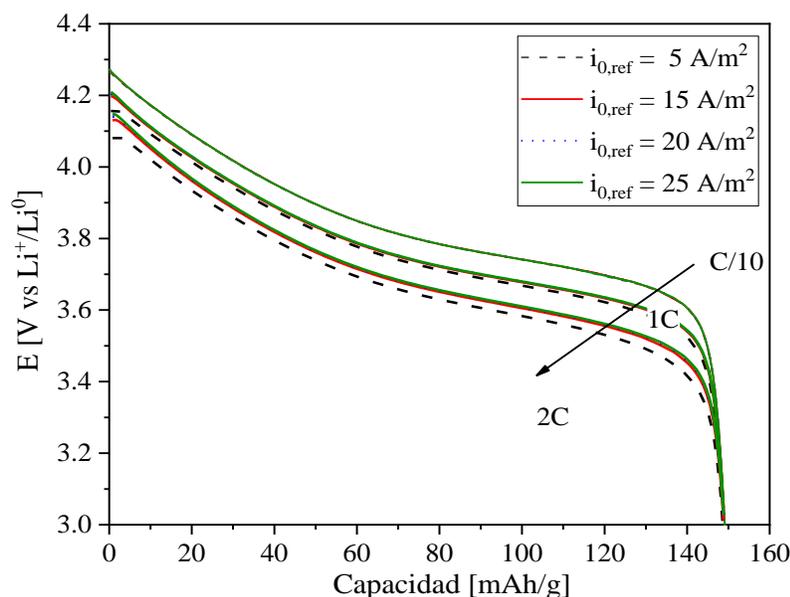


Figura 30. Perfiles de descarga, del sistema Li-NMC. Simulaciones a diferentes valores de densidad de corriente de intercambio, $i_{0,ref} = 5, 15, 20$ y 25 A/m^2 . A velocidades de $C/10$, $1C$ (5.8 mA) y $2C$.

La variación de la conductividad electrónica se realizó desde valores cercanos al del material intrínseco (NMC) hasta 100 S/m que es el reportado en la base de datos de COMSOL $\sigma_c [\text{S/m}] = 1 \times 10^{-4}, 1 \times 10^{-3}, 1 \times 10^{-2}, 1 \times 10^{-1}, 1 \times 10^0, 1 \times 10^1, 1 \times 10^2$ [19, 43].

En la Figura 31 se muestra el efecto de la conductividad electrónica en el voltaje y capacidad. La caída de voltaje es mayor para valores más bajos de este parámetro. Para $C/10$ el voltaje solo disminuyó un 3% desde $\sigma_c [\text{S/m}] = 1 \times 10^{-4}$ hasta 1×10^2 , para $1C$ un 8% y para $2C$ un 10%. La capacidad, por otro lado, también disminuyó de manera drástica para ciertos valores, observándose un cambio muy marcado en la pendiente de las curvas de descarga. A $C/10$, por mencionar, se tiene una disminución de la capacidad del 48% cuando la conductividad es del orden de 10^{-4} , por encima de este valor la capacidad se mantiene constante hasta 6 órdenes de magnitud. Para velocidades más altas ($1C$ y $2C$) la tendencia es similar, no obstante, la capacidad decae desde valores de 10^{-3} y el efecto ya no es significativo hasta 5 órdenes de magnitud por encima de este valor.

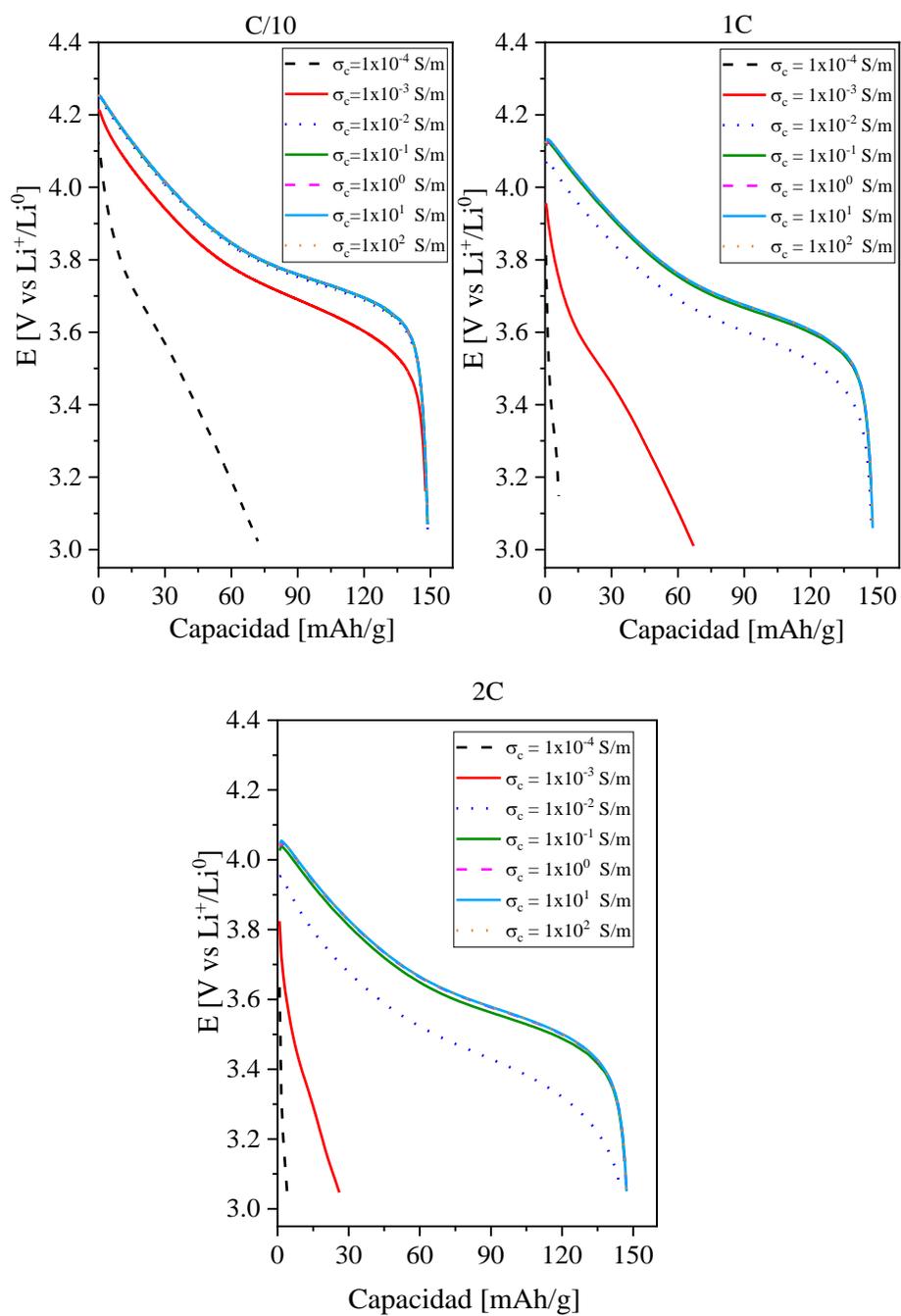


Figura 31. Perfiles de descarga, del sistema Li-NMC. Simulaciones a diferentes valores de conductividad electrónica, σ_c [S/m] = 1×10^{-4} , 1×10^{-3} , 1×10^{-2} , 1×10^{-1} , 1×10^0 , 1×10^1 , 1×10^2 . A velocidades de C/10, 1C (5.8 mA) y 2C.

Para dar una explicación de los principales factores limitantes de la capacidad y el voltaje, se graficó la distribución de la concentración del litio en las partículas del cátodo; correspondiente al dominio dos del sistema, Figura 26 (es decir, $x = \delta_c$, la distancia se presenta normalizada). Se seleccionaron dos valores de conductividad, $\sigma_c[\text{S/m}] = 1 \times 10^{-3}$ y 20, a una velocidad baja (C/10) y una intermedia (1C), Figura 32. Cuando la conductividad es baja, hay una tendencia de la intercalación cerca de la interfase cátodo/colector de corriente, en consecuencia, hay más partículas de MA vacías cercanas a la interfase separador/cátodo.

La concentración límite que se obtuvo a un $\sigma_c[\text{S/m}] = 1 \times 10^{-3}$, para ambas velocidades corresponde a un 96% de la capacidad máxima. Sin embargo, a 1C esta capacidad decae hasta un 15% de la capacidad máxima. Por otra parte, cuando se aumentó la conductividad a $\sigma_c[\text{S/m}] = 20$ la distribución de las partículas en el cátodo permanece constante a velocidades bajas (C/10) y a 1C hay una ligera tendencia del proceso de intercalación hacia la interfase separador/cátodo lo que indica que los electrones pueden transportarse fácilmente en el sólido. En todos los casos, la concentración en la superficie de las partículas (líneas continuas) no difiere de manera significativa de la concentración en el centro de las partículas (líneas discontinuas) por lo que la pérdida de capacidad a bajas conductividades está asociada principalmente al transporte electrónico y no a limitaciones por difusión.

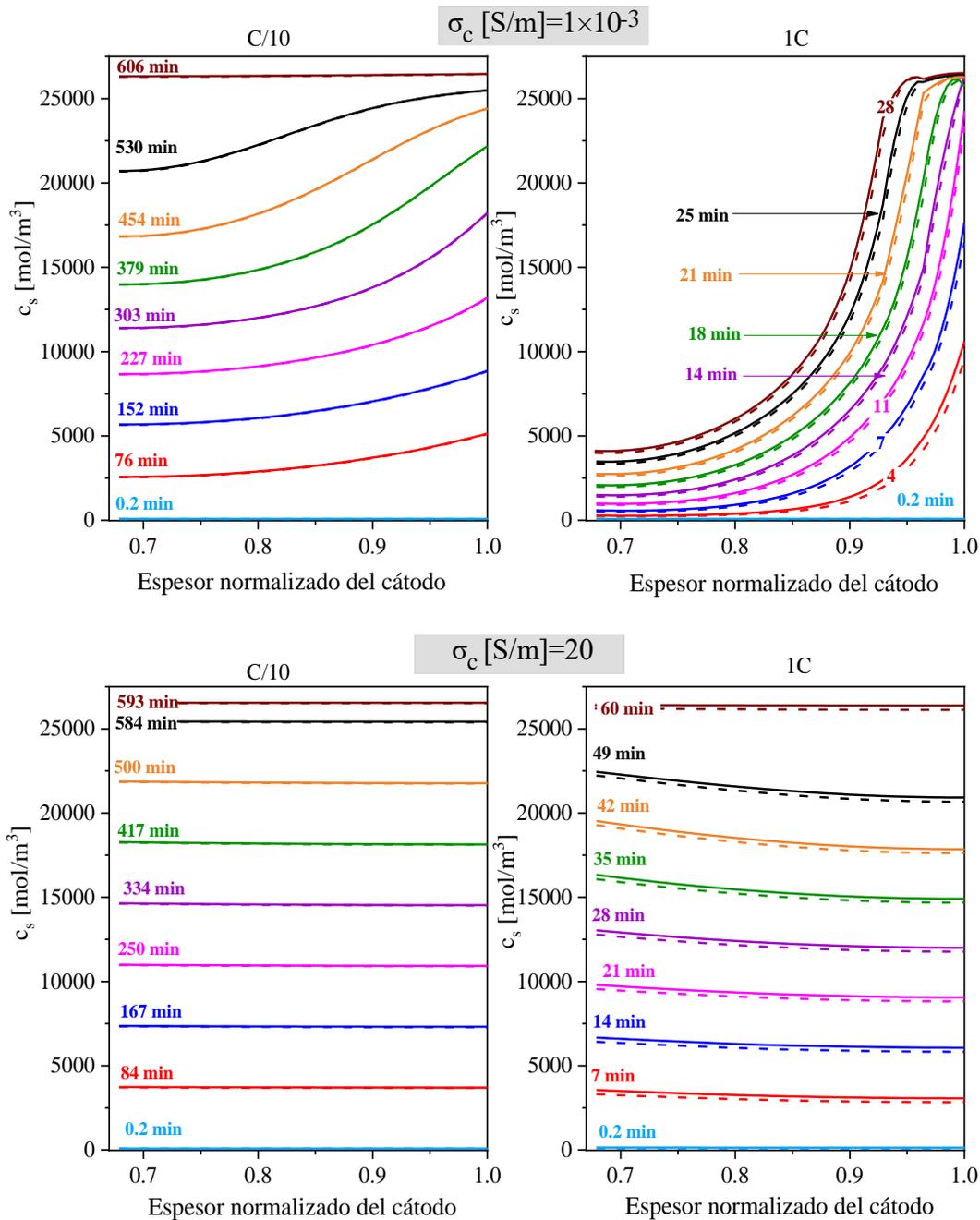


Figura 32. Distribución de la concentración del litio en las partículas sólidas durante el proceso de descarga. Simulaciones a $\sigma_c [S/m] = 1 \times 10^{-3}$ y 20 para dos velocidades de descarga, C/10 y 1C (5.8 mA). Las líneas continuas y discontinuas corresponden a la concentración en la superficie y centro de las partículas, respectivamente.

La variación del coeficiente de difusión se realizó a partir del valor reportado en la base de datos de COMSOL, hasta tres órdenes de magnitud menores que éste. La Figura 33 muestra los resultados obtenidos.

La capacidad disminuye a valores menores de D_s , y esta disminución también depende de la velocidad de descarga. No se observa un cambio significativo en el potencial ni un cambio en la pendiente de la curva como cuando se analizó las limitaciones de transporte electrónico.

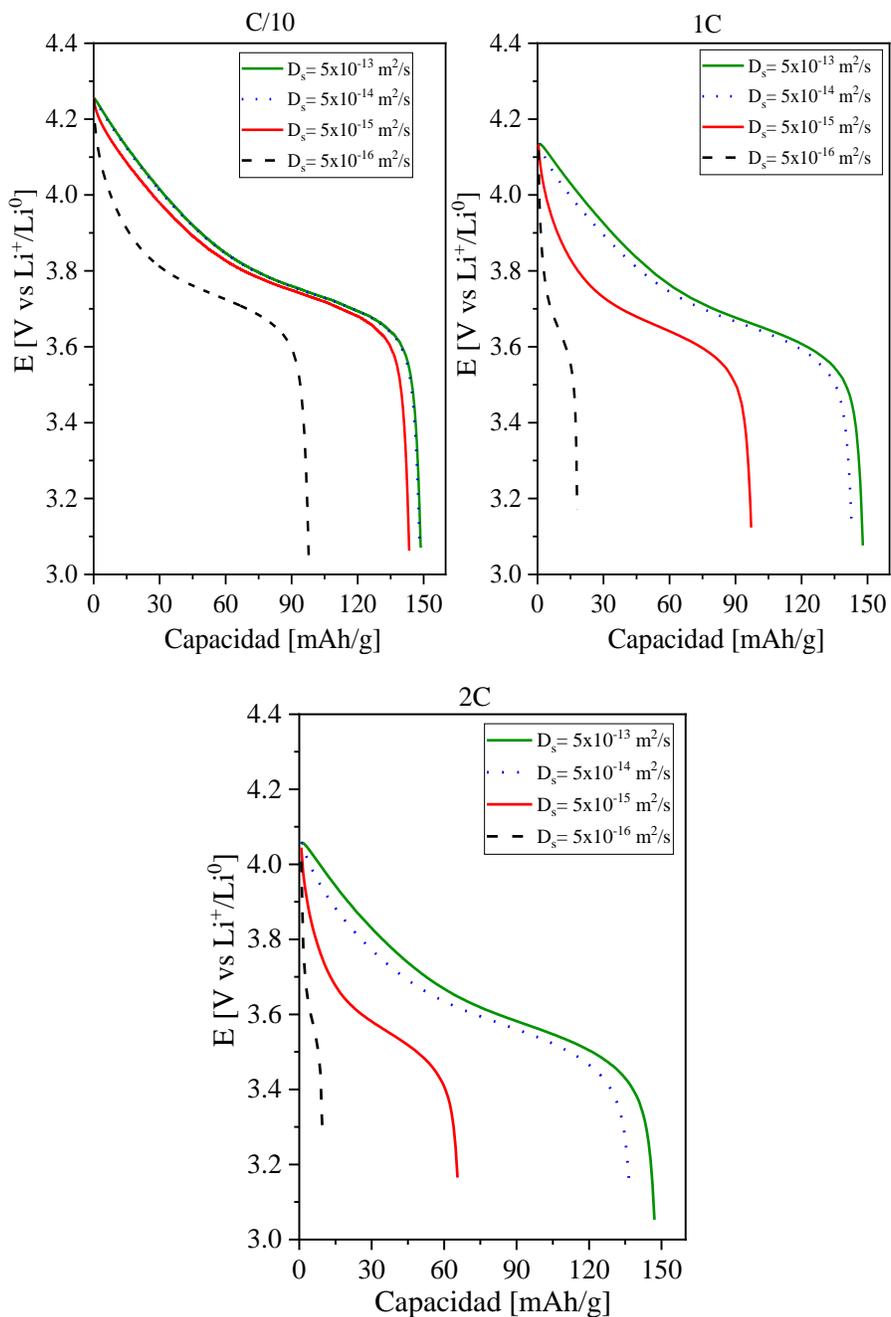


Figura 33. Perfiles de descarga, del sistema Li-NMC. Simulaciones para diferentes valores de coeficiente de difusión, D_s [m^2/s] = 5×10^{-13} , 5×10^{-14} , 5×10^{-15} , 5×10^{-16} . A velocidades de C/10, 1C (5.8 mA) y 2C.

A altas velocidades, la pérdida de capacidad es muy significativa, para 2C por mencionar, un cambio del coeficiente de difusión de 5×10^{-13} a 5×10^{-15} hace que la celda pierda más del 50% de su capacidad inicial. En la Figura 34, se presenta el porcentaje de capacidad al finalizar la descarga, para los diferentes valores de D_s . Donde el 100% es igual a la capacidad obtenida con un coeficiente de difusión de $5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, para cada velocidad.

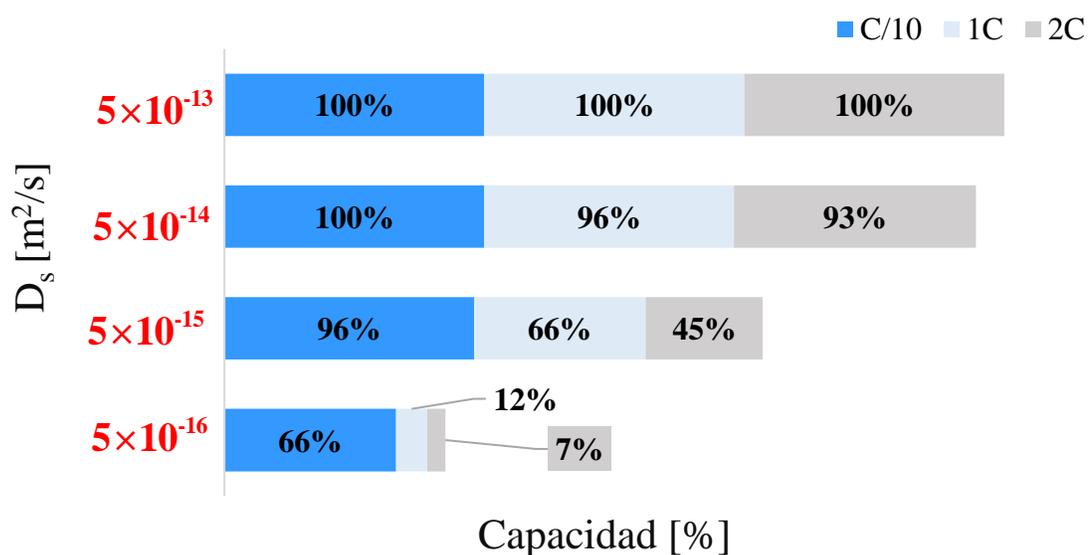


Figura 34. Porcentaje de capacidad al finalizar el proceso de descarga, para diferentes valores de coeficiente de difusión, D_s [m^2/s] = 5×10^{-13} , 5×10^{-14} , 5×10^{-15} , 5×10^{-16} . A velocidades de C/10, 1C (5.8 mA) y 2C.

Para explicar las pérdidas de capacidad asociadas al transporte de masa en fase sólida. Se graficó la distribución de la concentración del litio en las partículas a una velocidad intermedia, 1C, para dos valores de coeficiente de difusión, D_s [m^2/s] = 5×10^{-15} y 5×10^{-14} , Figura 35. Se observa una importante separación de las curvas relacionadas con la concentración en la superficie y centro de las partículas. Éstas permanecen constantes en todo el dominio del electrodo por lo tanto las limitaciones por transporte electrónico son despreciables, por el contrario, el transporte es más lento hacia el centro de las partículas cuando el coeficiente de difusión es menor. En consecuencia, se

genera un gradiente de concentración y cuando la superficie alcanza el valor máximo, la descarga se detiene (es decir, ya no hay intercalación del litio).

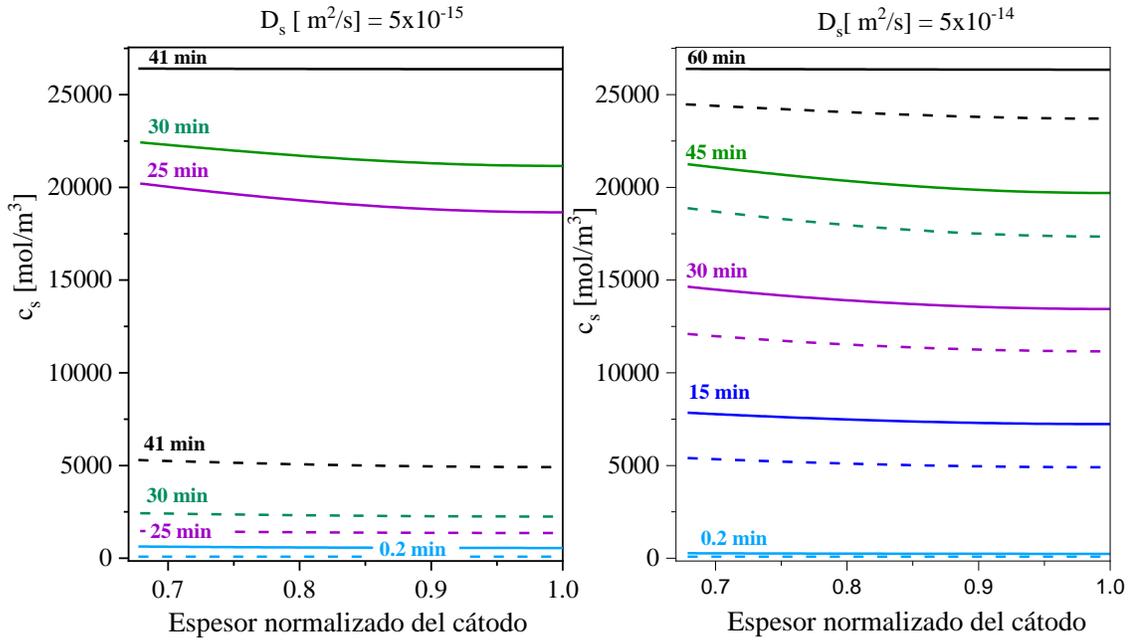


Figura 35. Distribución de la concentración del litio en las partículas sólidas durante el proceso de descarga. Simulaciones a una velocidad de 1C (5.8 mA) y dos coeficientes de difusión, $D_s[\text{m}^2/\text{s}] = 5 \times 10^{-15}$ y 5×10^{-14} . Las líneas continuas y discontinuas corresponden a la concentración en la superficie y centro de las partículas, respectivamente.

Por último, se estudió la combinación de las limitaciones de transporte de masa y transporte electrónico. En la Figura 36, se muestran los perfiles de descarga para diferentes valores de conductividad y dos valores de coeficiente de difusión a una velocidad de 1C, las simulaciones se realizaron a una densidad de corriente de intercambio ($i_{0, \text{ref}}$) de 25 A/m^2 .

En ambos casos el voltaje superior que se alcanza es $\sim 4.2 \text{ V}$ y hay una disminución del 10 % a conductividades electrónicas más bajas. La capacidad decae abruptamente por debajo de $\sigma_c[\text{S/m}] = 1 \times 10^{-3}$ debido a las limitaciones por transporte electrónico. Por encima de este valor de conductividad, se tiene un comportamiento similar en las curvas de

descarga, teniendo en cuenta que a un valor mayor de coeficiente de difusión ($D_s[\text{m}^2/\text{s}] = 5 \times 10^{-14}$) la capacidad que se alcanza es mayor.

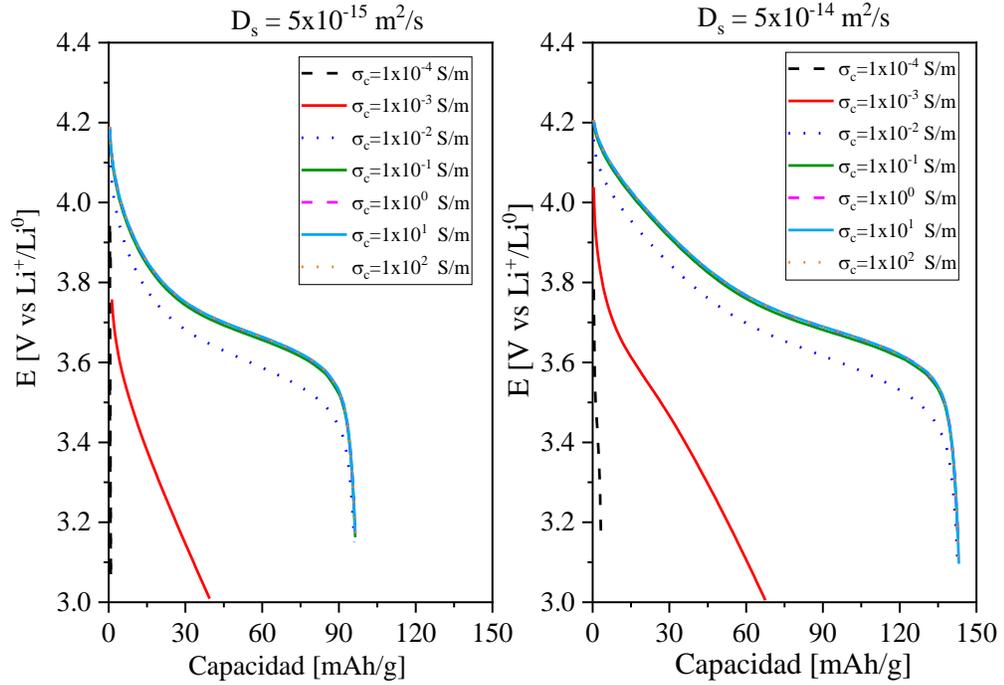


Figura 36. Perfiles de descarga, del Sistema Li-NMC. Simulaciones a diferentes valores de conductividad, $\sigma_c[\text{S/m}] = 1 \times 10^{-4}, 1 \times 10^{-3}, 1 \times 10^{-2}, 1 \times 10^{-1}, 1 \times 10^0, 1 \times 10^1, 1 \times 10^2$ y dos coeficientes de difusión $D_s[\text{m}^2/\text{s}] = 5 \times 10^{-15}$ y 5×10^{-14} . Para una velocidad de descarga de 1C (5.8 mA) y densidad de corriente de intercambio de $i_{0, \text{ref}} = 25 \text{ A/m}^2$.

Como breve conclusión de este estudio, se puede decir que un cambio en la densidad de corriente de intercambio, dentro del intervalo de 5-25 A/m^2 , no tiene un impacto en la capacidad de la batería sino en el voltaje. Por tanto, no hay limitaciones en la fase sólida, ni en la fase líquida. Las limitaciones por transporte en fase sólida se atribuyen a una baja conductividad electrónica y a bajos valores de coeficientes de difusión, principalmente a velocidades más altas. A partir de lo anterior se realizaron los ajustes de las simulaciones a los experimentos, los resultados se muestran en la sección 6.2.3.

6.2.3 Resultados: Perfiles de descarga teóricos variando el espesor.

En primer lugar, se realizaron los ajustes de las simulaciones a los resultados experimentales para el electrodo de 100 μm . En el anexo A.5 se presenta más información de la obtención de estos resultados. Los parámetros de ajuste fueron el coeficiente de difusión con un valor de $D_s[\text{m}^2/\text{s}]=1\times 10^{-14}$, la densidad de corriente de intercambio $i_{0, \text{ref}}[\text{A}/\text{m}^2]=28$, la conductividad electrónica $\sigma_c[\text{S}/\text{m}]=14$ y el radio de partícula $r_s[\mu\text{m}]=12$, los otros parámetros de la Tabla 14 permanecieron constantes. En la Figura 37.a se presenta la respuesta del voltaje contra el tiempo y en la Figura 37.b la comparación de los perfiles de descarga simulados (líneas continuas) y experimentales (líneas discontinuas), la corriente aplicada en las simulaciones corresponde a 5.8 [mA] a 1C.

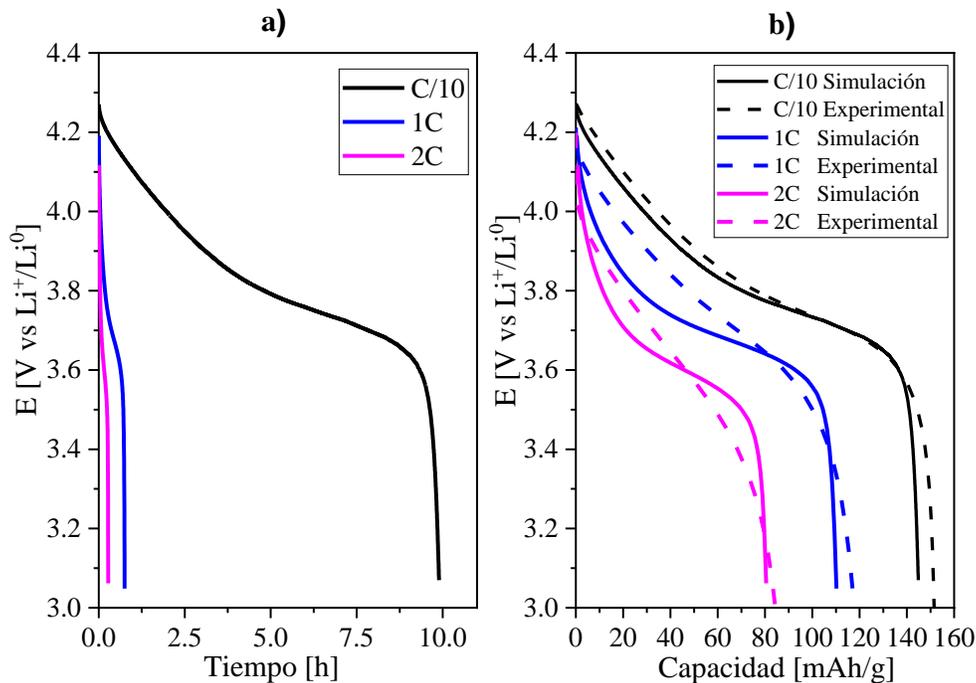


Figura 37. Respuesta del voltaje-tiempo durante la descarga (inciso a) y perfiles de descarga (inciso b) ambos a velocidades de descarga de C/10, 1C y 2C para el sistema Li-NMC, con cátodo de 100 μm . Las líneas continuas son los resultados de la simulación y las líneas discontinuas son los datos experimentales.

El tiempo de descarga a bajas velocidades ($C/10$) corresponde al aplicado para la corriente, para $1C$ y $2C$ esto no se cumple, dado que se tiene la influencia de otros procesos que limitan a la capacidad, Figura 37.a. Lo anterior, se ve reflejado en los perfiles de descarga (Figura 37.b), pues a $C/10$ hay un buen acuerdo de los perfiles experimentales y teóricos. Para altas velocidades hay una diferencia evidente en las formas de las curvas simuladas a $1C$ y $2C$. Esta diferencia entre los perfiles de descarga experimentales y teóricos podría asociarse a las condiciones experimentales que el modelo no esté capturando, como la resistencia de contacto entre los electrodos y los colectores de corriente. La distribución no uniforme de los aditivos, también pudiera ser un factor, como se sabe, idealmente las partículas de conductor electrónico deben estar disponibles en cada punto de la superficie de la partícula activa para que se lleve a cabo el proceso de intercalación, pero en la práctica es difícil controlar esta distribución. Este tipo de resistencias modifican el sobrepotencial de la celda y no se toman en consideración en el modelo. Por otra parte, el coeficiente de difusión en fase sólida depende de la cantidad de litio, una medición precisa de este coeficiente de difusión en materiales de intercalación sigue siendo un tema de investigación, y en las simulaciones aquí presentadas se asumió un valor constante [4] [23] [66] [69].

Tomando en cuenta estas consideraciones y que el principal objetivo es dar una explicación de los procesos internos que suceden en la CIL a medida que ocurre la descarga, un análisis más profundo requeriría el conocimiento de información experimental más precisa, o en su defecto la creación de un nuevo modelo que considere las resistencias asociadas a estos procesos [66]; sin embargo, esto queda fuera del alcance de este trabajo.

La Figura 38.a muestra el perfil de concentración de iones litio en el electrolito obtenidos de la simulación a través de la celda al final de la descarga galvanostática ($C/10$, $1C$ y $2C$) para el electrodo de $100\ \mu\text{m}$, todos los perfiles se presentan contra distancias normalizadas. Cuando la corriente es baja ($C/10$) la concentración es prácticamente uniforme tanto en el separador como en el cátodo, luego, a una corriente intermedia ($1C$) la concentración aumenta en el separador y disminuye en el cátodo, en esta condición se dice que el sistema alcanza un estado pseudo estacionario [8], porque el tiempo de difusión en el electrolito es lo suficientemente alto como para compensar en número de iones consumidos

en la intercalación y se manifiesta por un gradiente de concentración casi constante en el separador.

Cuando la corriente es alta (2C) hay un mayor incremento en la concentración del separador, por otra parte, la concentración del cátodo disminuye a valores más bajos que para una velocidad de 1C, sobre todo cerca de la interfase del cátodo/colector de corriente. A pesar de ello, no se observa un agotamiento del litio, porque esta no llega a cero, en ninguno de los casos. Y, por ende, las pérdidas de capacidad están asociadas principalmente a limitaciones por difusión (Figura 38.b) en las partículas, tampoco hay limitaciones de transporte electrónico por que las líneas de concentración en la superficie son prácticamente constantes en todo el dominio del cátodo.

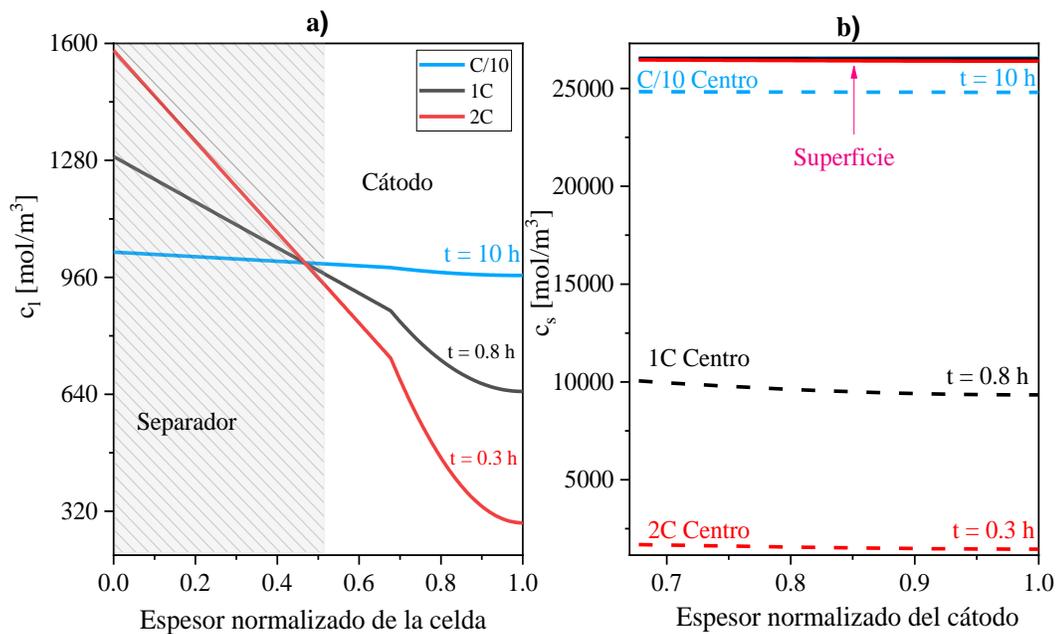


Figura 38. Resultados de los perfiles de concentración de iones litio en el electrolito a través de la celda (inciso a) y distribución de la concentración del litio en las partículas sólidas (inciso b). Al final del proceso de descarga para el electrodo de 100 μm . Simulaciones a C/10, 1C (5.8 [mA]) y 2C.

Se realizaron las simulaciones para la celda con espesor catódico de 200 μm , los parámetros utilizados fueron los mismos que para el caso anterior; D_s [m²/s] = 1×10^{-14} , $i_{0, \text{ref}}$

$[A/m^2]= 28$, $\sigma_c[S/m]=14$ y $r_s[\mu m]=12$. La corriente aplicada por otra parte se aumentó el doble, es decir 11.6 [mA].

Otro parámetro que fue modificado fue la concentración inicial de iones litio en el electrolito, $c_{l,in} = 1500 \text{ mol/m}^3$. Con este aumento de concentración fue posible obtener una mejor concordancia entre las simulaciones y los experimentos, sin embargo, en la experimentación la concentración siempre se mantuvo a $1M$. A diferencia del electrodo de $100 \mu m$, este electrodo comienza a presentar limitaciones de difusión en la fase líquida, la cual causa la pérdida de capacidad. Y dado que en los experimentos las propiedades de transporte (coeficiente de difusión y número de transporte) varían con la concentración de la sal de litio en las simulaciones también tendrían que considerarse de esa manera, pero como se mencionó anteriormente estos parámetros se asumieron constantes. En la Figura 39 se presentan los resultados obtenidos:

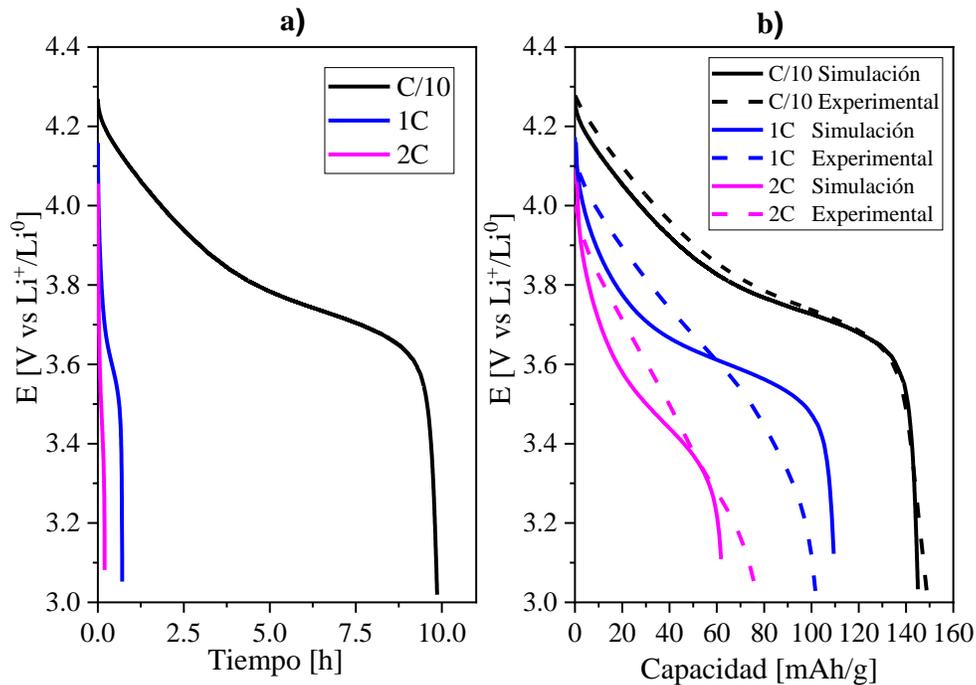


Figura 39. Respuesta del voltaje-tiempo durante la descarga (inciso a) y perfiles de descarga (inciso b) ambos a velocidades de descarga de C/10, 1C y 2C para el sistema Li-NMC, con cátodo de $200 \mu m$. Las líneas continuas son los resultados de la simulación y las líneas discontinuas son los datos experimentales.

Hay un buen arreglo a bajas velocidades, ($C/10$), pero a altas velocidades las simulaciones no logran capturar la pérdida de capacidad, por caída óhmica y de transferencia de masa (principalmente) de los experimentos. Además, se observa que la capacidad obtenida en las simulaciones es mayor que la capacidad experimental para una velocidad de $1C$. Lo cual significa que probablemente el proceso de fabricación de electrodos de alto espesor este afectando a la microestructura del electrodo en la dirección del espesor, lo que repercute en el transporte efectivo de iones de litio tanto en la fase líquida como en la fase sólida, añadiendo los problemas antes mencionados (resistencia de contacto, distribución de aditivos, etc). Se ha reportado, incluso que los parámetros como el coeficiente de Bruggeman así como el coeficiente de difusión efectiva en fase sólida³ deben correlacionarse con el espesor del electrodo; por lo que $brugg_n$ ya no sería una constante (1.5), así mismo el coeficiente de difusión en fase sólida encima de ser función del SOC también debería ser función del espesor del electrodo y tomar en cuenta la porosidad dentro de las partículas secundarias [67]. Con todo y lo anterior es de esperarse no obtener un buen ajuste a medida que aumenta el espesor del cátodo.

Para lograr una mejor descripción se aumentó el tamaño de partícula en el electrodo a 13, 14 y 15 μm , dado que en un electrodo con mayor espesor la aglomeración de las partículas se vuelve más importante, Figura 40. Mientras que el tamaño de partícula aumenta las curvas de descarga se recorren hacia capacidades más bajas, asociado principalmente al transporte por difusión en una trayectoria más larga con partículas de mayor tamaño. Para un tamaño de partícula de 13 μm se observa un mejor acuerdo entre las simulaciones y la experimentación.

³ El modelo de Newman reduce la complejidad del sistema poroso a parámetros efectivos. Pero un electrodo poroso real tiene una microestructura considerablemente compleja debido a los materiales y al proceso de fabricación, por ejemplo, en un electrodo conformado por partículas secundarias compuesta a su vez por partículas primarias y pequeños poros internos pueden causar limitaciones de transporte de masa del litio dentro de las partículas secundarias, por lo que considerar un coeficiente de difusión intrínseco en fase sólida no sería lo más adecuado [67].

Por consiguiente, para este tamaño de partícula se graficó las concentraciones en fase sólida y líquida con la finalidad de entender los procesos limitantes de la capacidad.

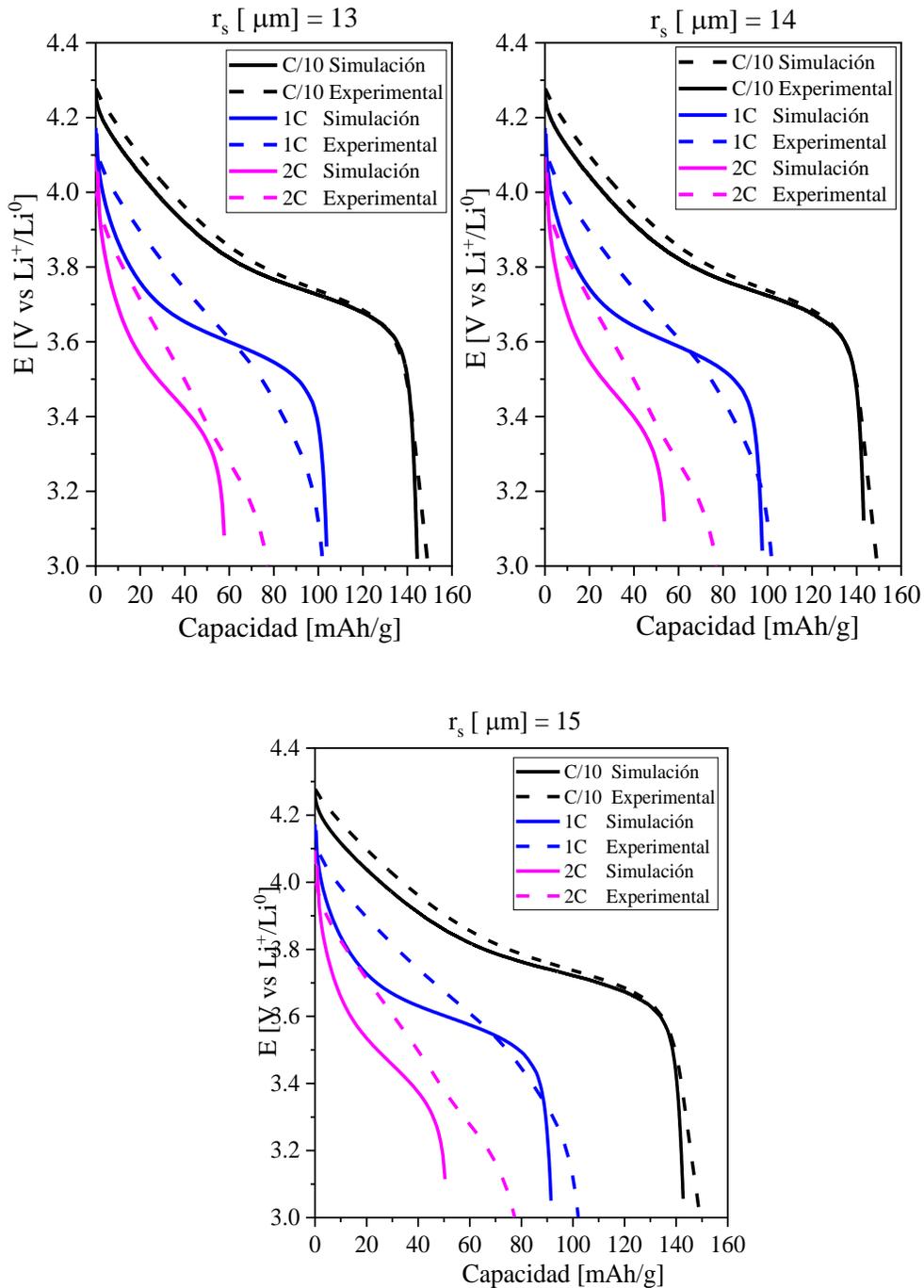


Figura 40. Perfiles de descarga a velocidades de C/10, 1C y 2C para el sistema Li-NMC, con cátodo de $200 \mu\text{m}$ y tamaños de partículas de 13, 14 y $15 \mu\text{m}$. Las líneas continuas son los resultados de la simulación y las líneas discontinuas son los datos experimentales.

Los perfiles de concentración de iones litio se presentan en la Figura 41, al final de la descarga galvanostática (C/10, 1C y 2C). Se observa una concentración uniforme en el separador y cátodo a una velocidad de C/10 y a medida que la velocidad aumenta hay un gradiente de concentración en ambos dominios (inciso a). Para una velocidad de 2C, la concentración de iones litio en la celda alcanza un valor de prácticamente cero, en la interfase cátodo/colector de corriente, y en consecuencia la caída óhmica en el electrolito se vuelve muy significativa. Por tanto, el MA ya no se puede utilizar por que casi no hay iones de litio en el electrolito para la intercalación, la concentración del litio en la superficie de las partículas decae para esta velocidad, 2C (inciso b) y la descarga se detiene. No se observa limitación por transporte electrónico, por lo tanto, las pérdidas de capacidad se asocian a limitaciones de transporte en la fase del electrolito y de transporte de masa en la partícula.

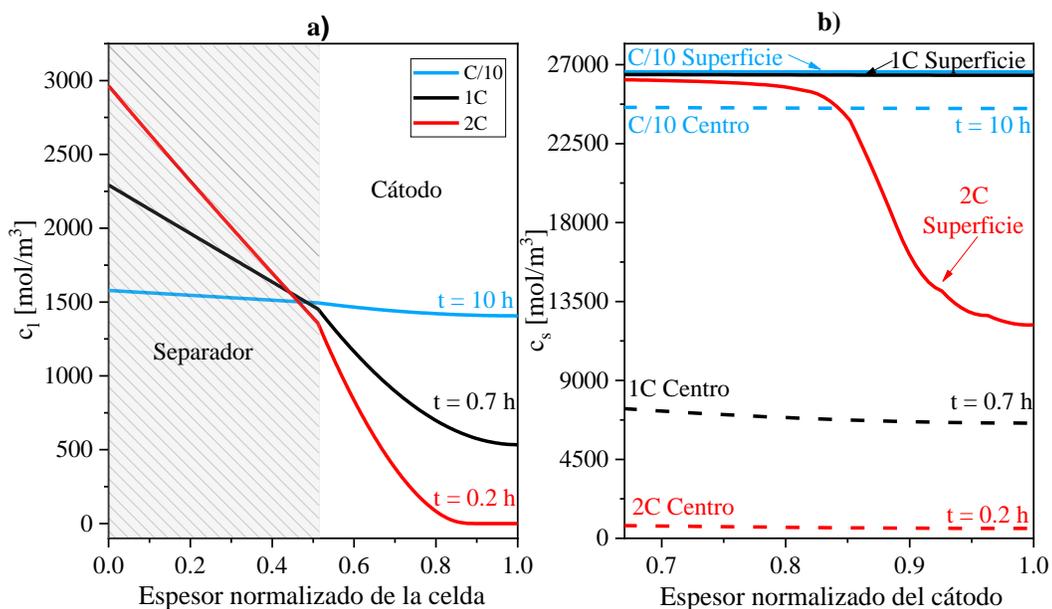


Figura 41. Resultados de los perfiles de concentración de iones litio en el electrolito a través de la celda (inciso a) y distribución de la concentración del litio en las partículas sólidas (inciso b). Al final del proceso de descarga para el electrodo de 200 μm y tamaño de partícula de 13 μm . Simulaciones a C/10, 1C (11.6 [mA]) y 2C.

Posteriormente se presentan las simulaciones de la CIL con un espesor de $300\mu\text{m}$, los parámetros fueron los mismos que el caso inicial; densidad de corriente aplicada (28 A/m^2), coeficiente de difusión ($1\times 10^{-14}\text{ m}^2/\text{s}$), conductividad electrónica (14 S/m) y radio de partícula ($12\mu\text{m}$). La corriente aplicada, por el contrario, se aumentó el triple que para el cátodo de $100\mu\text{m}$ es decir, 17.4 [mA] . La concentración inicial del electrolito también se modificó a $c_{l,ini} = 1800\text{ mol/m}^3$. En la Figura 42 se presentan los resultados obtenidos:

La respuesta del voltaje durante la descarga presenta el mismo comportamiento que en los casos anteriores; a mayores velocidades el tiempo de descarga no corresponde al aplicado para la corriente, influenciado por procesos limitantes en la capacidad (Figura 42.a).

En los perfiles de descarga (Figura 42.b), la capacidad teórica excede a la capacidad de experimental a una velocidad de $C/10$ y $1C$. La hipótesis aquí es que, aparte del proceso de fabricación del electrodo que afecta la microestructura, también que el modelo está considerando una concentración máxima de litio con base en la capacidad máxima obtenida correspondiente a la curva de equilibrio (ecuación 22). Por supuesto que, para un espesor de $300\mu\text{m}$ los problemas de aglomeración, de contacto, de distribución de electrolito, etc., se vuelven mayores, por ello describir los fenómenos involucrados a altas velocidades ($2C$) es mucho más complejo que para los casos anteriores. Vale la pena como primer punto analizar la concentración en ambas fases (líquida y sólida) para explicar las posibles limitaciones, Figura 43.

A diferencia de los casos anteriores hay un agotamiento del litio en el electrolito a velocidades de $1C$ y $2C$ (inciso a), en consecuencia, las pérdidas por caída óhmica son más grandes, lo que obstaculiza el proceso de intercalación en las partículas (inciso b).

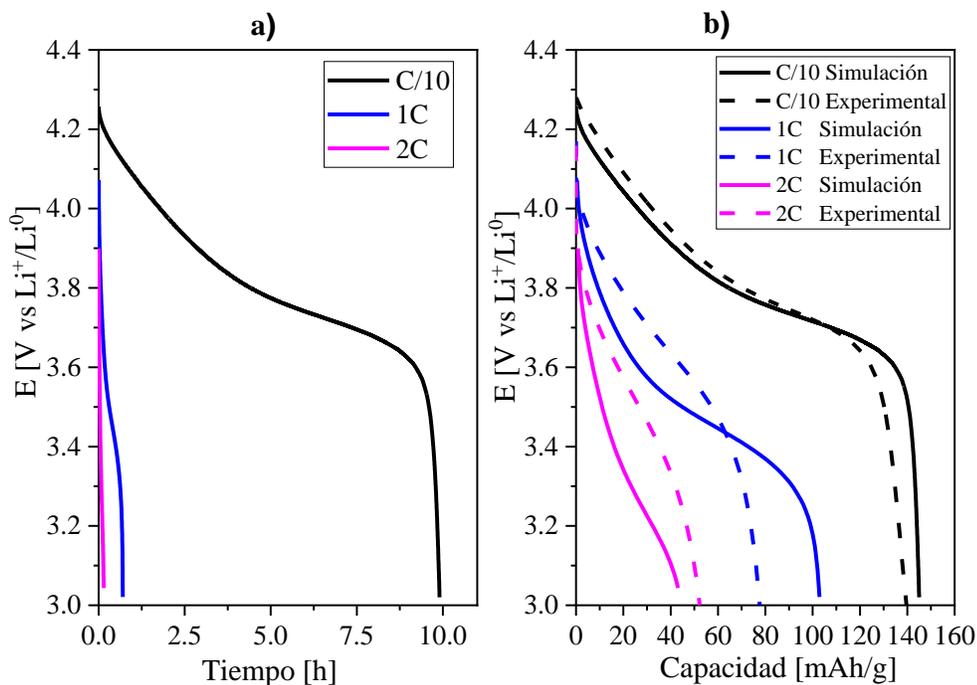


Figura 42. Respuesta del voltaje-tiempo durante la descarga (inciso a) y perfiles de descarga (inciso b) ambos a velocidades de descarga de C/10, 1C y 2C para el sistema Li-NMC, con cátodo de $300 \mu\text{m}$. Las líneas continuas son los resultados de la simulación y las líneas discontinuas son los datos experimentales.

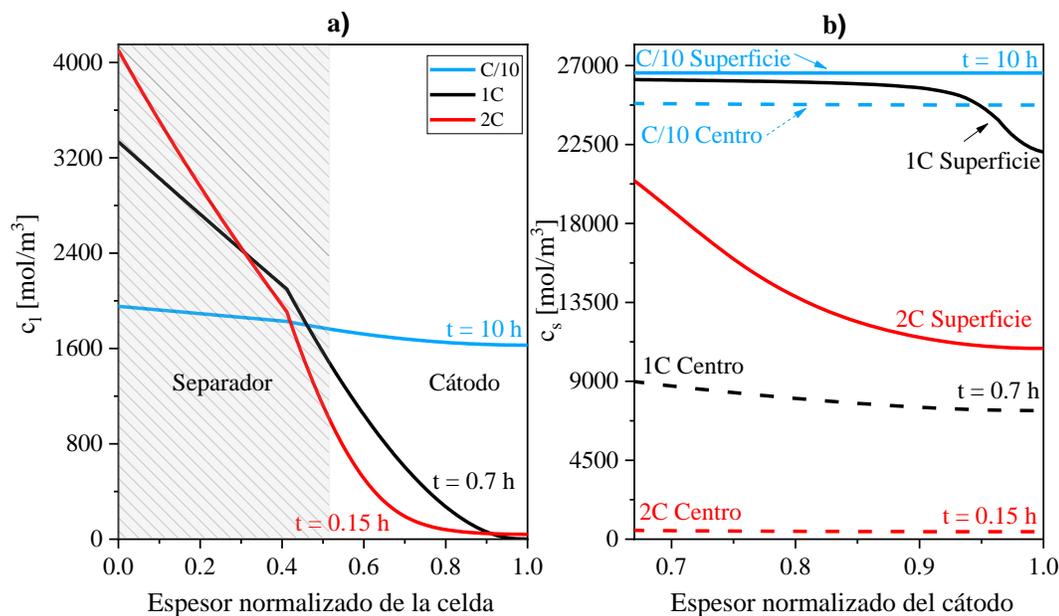


Figura 43. Resultados de los perfiles de concentración del litio en el electrolito a través de la celda (inciso a) y distribución de la concentración del litio en las partículas sólidas (inciso b). Al final del proceso de descarga para el electrodo de $300 \mu\text{m}$. Simulaciones a C/10, 1C (17.4 [mA]) y 2C.

Finalmente se realizó una modificación del tamaño de partícula a 17 y 18 μm , con un coeficiente de Bruggeman de 1.8, al aumentar este coeficiente, la trayectoria de los iones es más larga, por tanto, se espera que la capacidad sea menor. La Figura 44, muestra los resultados obtenidos. De igual manera que para el electrodo de 200 μm , la capacidad disminuye a medida que el tamaño de partícula aumenta. Además, al modificar el tamaño de partícula a 17 μm para una velocidad de C/10 y 1C la capacidad teórica es más cercana a la capacidad experimental, para 2C es más alejada, relacionado principalmente con condiciones experimentales. Por lo que se graficó las concentraciones en fase sólida y líquida para un tamaño de partícula 17 μm los resultados se muestran en la Figura 45.

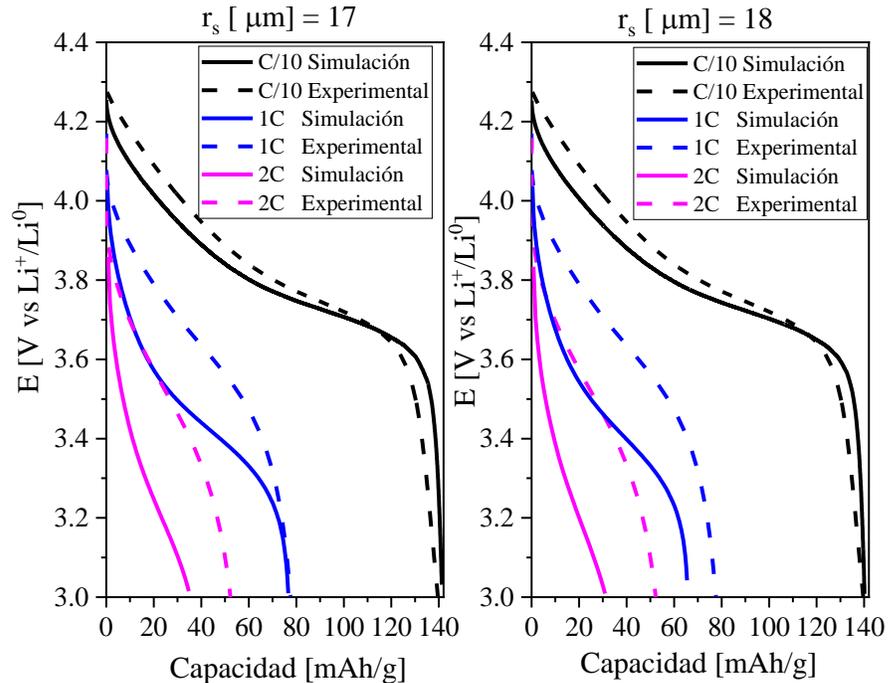


Figura 44. Perfiles de descarga a velocidades de C/10, 1C y 2C para el sistema Li-NMC, con cátodo de 300 μm , tamaño de partícula de 17 y 18 μm y coeficiente de Bruggeman de 1.8. Las líneas continuas son los resultados de la simulación y las líneas discontinuas son los datos experimentales.

Se observa que hay una disminución de la concentración del litio en el electrolito cerca de la interfase separador/cátodo para una velocidad de 2C (Figura 45.a) a tiempos menores. Este comportamiento inusual puede estar relacionado con la caída de voltaje al comienzo de la descarga, antes que la limitación de transporte en el electrolito domine la operación de la celda. Se ha reportado que, para un electrodo de alto espesor, la polarización óhmica se produce tan pronto como se aplica la corriente de descarga [67]. Así pues, el material activo no se utiliza completamente durante la descarga (Figura 45.b) y esta utilización no es uniforme en todo el dominio del cátodo.

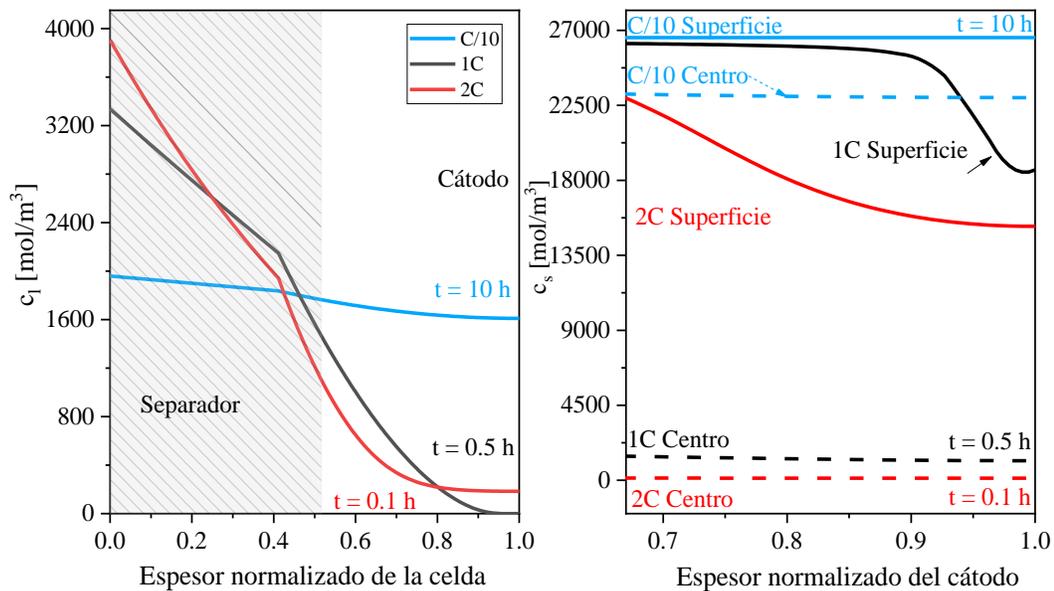


Figura 45. Resultados de los perfiles de concentración del litio en el electrolito a través de la celda (inciso a) y distribución de la concentración del litio en las partículas sólidas (inciso b). Al final del proceso de descarga para el electrodo de 300 y tamaño de partícula de 17 μm . Simulaciones a C/10, 1C (17.4 [mA]) y 2C

En resumen, en este apartado fue posible dar una mejor descripción de los factores que afectan a la capacidad para los electrodos elaborados en el laboratorio. Para el espesor de 100 μm las pérdidas se asocian a limitaciones por difusión en fase sólida, para el electrodo de 200 μm las pérdidas se asocian a limitaciones en la fase del electrolito (caída óhmica) y de transporte de masa, para el electrodo de 300 μm las pérdidas por caída óhmica y de transporte de masa se vuelven más críticas. Cuando el espesor del electrodo aumenta, es imprescindible tomar en cuenta la resistencia de contacto entre el electrodo y colector de corriente, la distribución de aditivos, la aglomeración de partículas, en otras palabras, los procesos de fabricación del electrodo que afectan el transporte tanto en la fase sólida como en la fase líquida. Lo que afecta directamente en el ajuste a altas velocidades.

En este trabajo se establecieron los materiales y parámetros de diseño para alcanzar los niveles energéticos y de densidad de potencia de una BIL de VANT.

- Los resultados teóricos relacionados con la ponderación cualitativa de los materiales de la BIL permitieron establecer al NMC como material catódico, al grafito como material del ánodo, un electrolito orgánico compuesto de una sal de litio (1 M LiPF_6 en EC: DMC), un separador de Celgard. Así como los colectores de corriente; cobre para en ánodo y aluminio para el cátodo.
- La ponderación cuantitativa mostró que el factor de impacto más importante para un aumento en la densidad de energía y densidad de potencia de un VANT es la carga catódica, por el contrario, un aumento en los espesores de los colectores de corriente es el factor de impacto más importante para una disminución de la densidad de energía y densidad de potencia.
- Es posible alcanzar la densidad de energía y densidad de potencia con una carga de material activo de $30 \text{ mg}_{\text{MA}}/\text{cm}^2$, con espesores de los colectores de corriente de 6 y 13 μm para el cobre y el aluminio, respectivamente. Un espesor del separador de 20 μm y porosidades 0.2 y 0.25 para el cátodo y ánodo, respectivamente.

- Los resultados experimentales mostraron que el proceso de calandrado modifica la superficie de los electrodos, ayudando a tener un control del espesor y de la porosidad. Además de que se tiene una mejor distribución de la aglomeración de partículas en los electrodos.
- A nivel experimental un electrodo de 200 μm presentó mejores características de densidad de energía a un nivel de potencia moderado. Sin embargo, con este espesor y su carga catódica ($4.0 \text{ mg}_{\text{MA}}/\text{cm}^2$) no fue posible alcanzar los requerimientos de la BIL de VANT, el cual requiere de una carga de MA de $30 \text{ mg}_{\text{MA}}/\text{cm}^2$; por lo que la implementación de técnicas como el control de tamaño de partícula, así como el manejo del calandrado serían una solución útil en la preparación de estos tipos de electrodos.
- A partir de simulaciones se determinó que la disminución de la capacidad para electrodos de bajo espesor (100 μm) se debe a difusión del transporte del litio en las partículas, para electrodos de alto espesor (200 y 300 μm) la disminución de la capacidad se debe a la resistencia interna inducida por la caída óhmica en el electrolito por el agotamiento del litio y procesos de transferencia de masa.

Capítulo 7. Conclusiones generales y perspectivas

Debido a que la BIL de VANT requiere de una carga de material activo alta ($30 \text{ mg}_{\text{MA}}/\text{cm}^2$) para cumplir con los requisitos de densidad de energía y densidad de potencia, el uso de electrodos por ejemplo de $200 \text{ }\mu\text{m}$ en la BIL, presentaría ventajas con respecto a los electrodos de 100 y $300 \text{ }\mu\text{m}$.

Considerando los problemas de pérdida de capacidad por caída óhmica, un aumento en la concentración del litio en el electrolito pudiera ser una solución. No obstante, con un espesor de $200 \text{ }\mu\text{m}$ y su carga catódica experimental ($4.0 \text{ mg}_{\text{MA}}/\text{cm}^2$) no es posible cumplir con los requerimientos energéticos del VANT, por lo que se necesita la implementación de nuevas técnicas de control del espesor. Dentro de esas técnicas una mejora en el proceso de calandrado permitiría un mayor contacto entre el electrodo y colector de corriente impactando directamente en la porosidad y distribución de las partículas aglomeradas.

Para este último punto, se evaluó el desempeño de una CIL a partir de un modelo matemático, donde fue posible dar una descripción de los fenómenos de transporte limitantes de la capacidad durante los procesos de descarga. Siendo la caída óhmica (en la solución) y los fenómenos de transporte de masa los más significativos. Además, se observó que un pequeño aumento en el tamaño de partícula producía disminuciones significativas en la capacidad, por lo tanto, la importancia de fabricar electrodos donde el tamaño de partícula sea una variable de control, sería una solución útil y de bajo costo en la preparación de electrodos, además que de manera experimental resulta ser complejo controlar otras variables como la porosidad, inclusive el espesor o la distribución de aditivos.

Perspectivas

- Mejorar el programa realizado la hoja de cálculo de Excel utilizando algún lenguaje de programación como Python, con la finalidad incluir las limitaciones prácticas, así como de fenómenos de transporte, para el diseño de cualquier batería.
- Medición de porosidad utilizando métodos de reconstrucción de imágenes a partir de MEB. Medición de la conductividad electrónica por el método de Kelvin y coeficiente de difusión por espectroscopía de impedancia electroquímica [70] [71]. Además, el uso de correlaciones para describir los procesos de transporte en función del espesor. Con la finalidad de tener una mejor descripción de las simulaciones.
- Variación de tamaño de partícula por un proceso de molienda, a través de pretratamientos del MA en un molino de bolas a diferentes revoluciones por minuto (7, 8, 10, 12 y 100 rpm) [72].

Bibliografía

- [1] I. Ben-Barak, Y. Kamir, S. Menkin, M. Goor, I. Shekhtman, T. Ripenbein, E. Galun, D. Golodnitsky y E. Peled, «Drop-on-demand 3D printing of lithium iron phosphate cathodes,» *Journal of the electrochemical society*, vol. 166, pp. A5059-A5064, 2019.
- [2] T. Campi, S. Cruciani, F. Maradei y M. Feliziani, «Innovate design of drone landing gear used as a receiving coil in wireless charging application,» *Journal energies*, vol. 12, pp. 1-20, 2019.
- [3] M. Singh, J. Kaiser y H. Hahn, «Effect of porosity on the thick electrodes for high energy density lithium ion batteries for stationary applications,» *Journal batteries*, vol. 2, pp. 1-11, 2016.
- [4] E. Hosseinzadeh, M. James y P. Jennings, «Electrochemical-thermal modelling and optimisation of lithium-ion battery design parameters using analysis of variance,» *Journal energies*, vol. 10, pp. 1-22, 2017.
- [5] E. Hosseinzadeh, J. Marco y P. Jennings, «The impact of multi-layered porosity distribution on the performance of a lithium ion battery,» *Applied mathematical modelling*, vol. 61, pp. 107-123, 2018.
- [6] M. Yoshio, R. J. Brodd y A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries*, New York: Springer, 2009.
- [7] A. Changes y J. Swiantowska, *Lithium process chemistry; resources, extraction, batteries, and recycling*, Amsterdam: Book Aid, 2015.
- [8] A. Falconi, *Electrochemical li-Ion battery modeling for electric vehicles*, Francia: Communauté université grenoble alpes., 2017.
- [9] M. Winter y R. Brodd, «What are batteries, fuel cell and supercapacitors?,» *Chemical reviews*, vol. 104, pp. 4245-4269, 2004.

- [10] J. O. Besenhard, Handbook of battery materials, New York: WILEY-VCH, 1990.
- [11] «Mavic air,» dji, [En línea]. Available: <https://www.dji.com/mx/mavic-air>. [Último acceso: 14 10 2020].
- [12] «AliExpress,» [En línea]. Available: <https://id.aliexpress.com/item/32856263508.html>. [Último acceso: Octubre 2020].
- [13] H. Arunachalam, *A new multiscale modeling framework for lithium-ion battery dynamics: theory experiments, and comparative study with the Doyle-Fuller-Newman model*, South Carolina: Clemson University, 2017.
- [14] Y. Koo Lee, «The effect of active material, conductive additives, and binder in cathode composite electrode on battery performance,» *Energies*, vol. 12, pp. 1-19, 2019.
- [15] G. Guzmán, J. Vazquez-Arenas, G. Ramos-Sánchez, M. Bautista-Ramírez y I. González, «Improved performance of LiFePO₄ cathode for Li-ion batteries through percolation studies,» *Electrochimica Acta*, vol. 247, pp. 451-459, 2017.
- [16] J.-M. Tarascon, «Key challenges in future li-battery research,» *The royal society*, vol. 368, pp. 3227-3241, 2010.
- [17] H.-M. xie , R.-S. Wang, J.-R. Ying, L.-Y. Zhang, A. F. Jalbout, H.-Y. Yu, G.-L. Yang, X.-M. Pan y Z.-M. Su, «Optimized LiFePO₄-Polyacene cathode material for lithium-ion batteries,» *Advanced materials*, vol. 18, pp. 2609-2613, 2006.
- [18] T. Pan, J. Alvarado, J. Zhu, Y. Yue, H. L. Xin, D. Nordlund, F. Lin y M. M. Doeff, «Structural degradation of layered cathode materials in lithium-Ion batteries induced by ball milling,» *Journal of the electrochemical society*, vol. 166, pp. A1964-A1971, 2019.
- [19] M. Stein IV, C. Fan Chen, M. Mullings, D. Jaime, A. Zaleski, P. P. Mukherjee y C. P. Rhodes, «Probing the effect of high energy ball milling on the structure and properties of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ cathodes for li-ion batteries,» *Journal of electrochemical energy conversion and storage*, vol. 13, pp. 1-10, 2016.

- [20] J. B. Goodenough y Y. Kim, «Challenges for Rechargeable Li Batteries,» *Chemistry of materials*, vol. 22, pp. 587-603, 2010.
- [21] M. Singh, J. Kaiser y H. Hahn, «Thick electrodes for high energy lithium ion batteries,» *Journal of the electrochemical society*, vol. 162, pp. A1196-A1201, 2015.
- [22] M. Doyle y J. Newman, «Comparasion of modeling predictions with experimental data from plastic lithium ion cells,» *Journal of the electrochemical society*, vol. 143, pp. 1890-1902, 1996.
- [23] M. Doyle, T. F. Fuller y J. Newman, «Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell,» *Journal electrochemical society*, vol. 6, pp. 1526-1533, 1993.
- [24] W. Du, A. Gupta, X. Zhang, A. M. Sastry y W. Shyy, «Effect of cycling rate, particle size and transport properties on lithium-ion cathode performance,» *International journal of heat and mass transfer*, vol. 53, p. 3552–3561, 2010.
- [25] D. Werlich, *Why customizing lithium-ion batteries?*, Germany: Customcells Tailor made energy storage solutions, 2018.
- [26] K. Baes, M. Kolk, C. Florence, M. Adnan y I. Yuma , «Future of batteries.,» [En línea]. Available: https://www.adlittle.com/sites/default/files/viewpoints/adl_future_of_batteries-min.pdf. [Último acceso: 18 Diciembre 2019].
- [27] B. Garcia, S. Lavallée, G. Perron, C. Michot y M. Armand, «Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte,» *Electrochimica acta*, vol. 49, p. 4583–4588, 2004.
- [28] M. Watanabe, T. Endo, A. Nishimoto, K. Miura y M. Yanagida, «High ionic conductivity and electrode interface properties of polymer electrolytes based on high molecular weight branched polyether,» *Journal of power sources*, Vols. %1 de %281-82, pp. 786-789, 1999.

- [29] I. Ganesh, «The electrochemical conversion of carbon dioxide to carbon monoxide over nanomaterial based cathodic systems: Measures to take to apply this laboratory process industrially,» de *Applications of nanomaterials: Advances and key technologies*, India, Woodhead publishing, 2018, pp. 83-131.
- [30] N. Nitta, F. Wu, J. Lee Tae y G. Yushin, «Li-ion battery materials: present and future,» *Materials today*, vol. 18, pp. 252-264, 2015.
- [31] D. Liu, W. Zhu, C. Kim, M. Cho, A. Guerfi, S. Delp, J. Allen, T. Jow y K. Zaghib, «High-energy lithium-ion battery using substituted LiCoPO₄: From coin type to 1 Ah cell,» *Journal of power sources*, vol. 388, pp. 52-56, 2018.
- [32] A. J.L, J. T.R y W. J, «Improved cycle life of Fe-substituted LiCoPO₄,» *Journal of power sources*, vol. 196, pp. 8656-8661, 2011.
- [33] «Alibaba.com,» [En línea]. Available: <https://www.alibaba.com/>. [Último acceso: Diciembre 2019].
- [34] J. Wolfenstine, J. Read y J. Allen, «Effect of carbon on the electronic conductivity and discharge capacity LiCoPO₄,» *Journal of power sources*, vol. 163, pp. 1070-1073, 2007.
- [35] F. Dehghan, H. Mohanmmadi-Manesh y M. Mohsen Loghavi, «Investigation of lithium-ion diffusion in LiCoPO₄ cathode material by molecular dynamics simulation,» *Journal of structural chemistry*, vol. 5, pp. 727-735, 2019.
- [36] C. M. Julien, A. Mauger y O. M. Hussain, «Sputtered LiCoO₂ cathode materials for all-solid-state thin-film microbatteries,» *Journal materials*, vol. 12, pp. 1-26, 2019.
- [37] A.-I. Stan y D.-I. Stroe, «Lithium ion battery chemistries from renewable energy storage to automotive and back-up power applications - an overview,» *International conference on optimization of electrical and electronic equipment*, n° 978-1-4799-5183-3, pp. 713-720, 2014.
- [38] Y. Wang, H. Li, P. He, E. Hosono y H. Zhou, «Nano active materials for lithium-ion

- batteries,» *The Royal Society of Chemistry*, vol. 2, pp. 1294-1305, 2010.
- [39] S. Yang, D. O. Schmidt, A. Khetan, F. Schrader, S. Jakobi, M. Homberger, M. Noyong, A. Paulus, H. Kungl, R. A. Eichel, H. Pitsch y U. Simon, «Electrochemical and electronic charge transport properties of Ni-doped LiMn_2O_4 spinel obtained from polyol-mediated synthesis,» *Journal materials*, vol. 11, pp. 1-19, 2018.
- [40] Z. Chen, R. Zhao, P. Du, H. Hu, T. Wang, L. Zhu y H. Chen, «Polyhedral $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with excellent electrochemical properties for lithium-ion batteries,» *Journal of materials chemistry*, vol. 2, pp. 12835-12848, 2014.
- [41] C. Liu, R. Massé, X. Nan y G. Cao, «A promising cathode for li-ion batteries: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,» *Energy storage materials*, vol. 4, pp. 15-58, 2016.
- [42] C. Julien, A. Mauger, K. Zaghbi y H. Groult, «Optimization of layered cathode materials for lithium-ion batteries,» *Journal materials*, vol. 9, pp. 1-26, 2016.
- [43] X. Zhang, Z. Chen, B. Schwarz, F. Sigel, H. Ehrenberg, K. An, Z. Zhang, Q. Zhang, Y. Li y J. Li, «Kinetic characteristics up to 4.8 V of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for high voltage lithium-ion batteries,» *Electrochimica acta*, vol. 227, pp. 152-161, 2017.
- [44] R. Kumar Chauhan y K. Chauhan, «Lithium-ion batteries as distributed energy storage systems for microgrids,» de *Distributed energy resources in microgrids*, London Wall, Academic Press, 2019, pp. 144-166.
- [45] R. Amin, D. B. Ravnsbaek y Y. M. Chiang, «Characterization of electronic and ionic transport in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA),» *Journal of the electrochemical society*, vol. 162, pp. 1163-1169, 2015.
- [46] B. Zhu, X. Wang, P. Yao, J. Li y J. Zhu, «Towards high energy density lithium battery anodes: silicon and lithium,» *The royal society of chemistry*, vol. 10, pp. 7132-7148, 2019.
- [47] K. E. Aifantis, S. A. Hackney y K. R. Vasant, High Energy Density Lithium

Batteries: Materials, engineering, applications, Federal Republic of Germany: WILEY-VCH, 2010.

- [48] J. Hou, S. Qu, M. Yang y J. Zhang, «Materials and electrode engineering of high capacity anodes in lithium ion batteries,» *Journal of power sources*, vol. 450, pp. 1-16, 2020.
- [49] Y. Domi, H. Usui, K. Yamaguchi, S. Yodoya y H. Sakaguchi, «Silicon-based anodes with long cycle life for lithium-ion batteries achieved by significant suppression of their volume expansion in ionic-liquid electrolyte,» *Applied materials & interfaces*, vol. 11, pp. 2950-2960, 2019.
- [50] A. Seongki, K. Takahiro, N. Hiroli, Y. Tokihinko, M. Toshiyuki y O. Testsuya, «Tin addition for mechanical and electronic improvement of electrodeposited Si-O-C composite anode for lithium-ion battery,» *Journal of power sources*, vol. 437, pp. 1-6, 2019.
- [51] G. Wang, J. Ahn, J. Yao, S. Bewlay y H. Liu, «Nanostructured Si-C composite anodes for lithium-ion batteries,» *Electrochemistry communications*, vol. 6, pp. 689-692, 2004.
- [52] X. Liu, X. Zhu y D. Pan, «Solutions for the problems of silicon-carbon anode materials for lithium-ion batteries,» *Royal society open science*, vol. 5, pp. 1-20, 2018.
- [53] X. Liu, X. Zhu y D. Pan, «Solutions for the problems of silicon-carbon anode materials for lithium-ion batteries,» *Royal society open science*, vol. 5, pp. 1-22, 2018.
- [54] «Battery university,» [En línea]. Available: https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion. [Último acceso: Febrero 2020].
- [55] B. B. Vikram, B. K. Vijaya, A. G. Tewodros, D. L. Seeta, L. B. Madhavi, R. M. Sushma, S. K y V. V, «Structural and electrical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,» *Results in physics*, vol. 9, pp. 284-289, 2018.

- [56] C. T. Love, «Thermomechanical analysis and durability of commercial micro-porous polymer Li-ion battery separators,» *Journal of power sources*, vol. 196, pp. 2905-2912, 2011.
- [57] Q. Wang, L. Feng y J. Sun, «A multi-component additive to improve the thermal stability of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ - based lithium ion batteries,» *Energies*, vol. 9, pp. 1-10, 2016.
- [58] R. Amin, D. Bomholdt Ravnsbæk y Y.-M. Chiang, «Characterization of electronic and ionic transport,» *Journal of the electrochemical society*, vol. 162, pp. A1163-A1169, 2015.
- [59] B. L. Cushing y J. B. Goodenough, «Influence of carbon coating on the performance of a $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ cathode,» *Solid state sciences*, vol. 4, p. 1487–1493, 2002.
- [60] H. Zheng, J. Li, X. Song, G. Liu y V. S. Battaglia, «A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes,» *Electrochimica acta*, vol. 71, p. 258– 265, 2012.
- [61] S. Yu, T. Young Kim, J. Hyun Nam y W. I. Cho, «Model prediction and experiments for the electrode design optimization of LiFePO_4 /Graphite electrodes in high capacity lithium-ion batteries,» *Bulletin of the korean chemical society*, vol. 34, pp. 79-88, 2013.
- [62] J. Newman y K. E. Thomas Alyea, *Electrochemical systems*, New Jersey: Wiley-interscience, 2004.
- [63] E. Martínez Rosas, R. Vazquez Medrano y A. Flores Tlacuahuac, «Modeling and simulation of lithium ion batteries,» *Computers and chemical engineering*, vol. 35, pp. 1937-1948, 2011.
- [64] W. Lai y F. Ciucci, «Mathematical modeling of porous battery electrodes- revisit of Newman's model,» *Electrochimica acta*, vol. 56, p. 4369–4377, 2011.
- [65] «Batteries & Fuel Cells Module Application Library Manual,» COMSOL 5.3, [En

línea]. Available: <https://www.comsol.eu/battery-design-module>. [Último acceso: Abril 2020].

- [66] M. Farkhondeh, M. Safari, M. Pritzker, M. Fowler, T. Han, J. Wang y C. Delacourt, «Full-range simulation of a commercial LiFePO₄ electrode accounting for bulk and surface effects: A comparative analysis,» *Journal of the electrochemical society*, vol. 161, pp. A201-A212, 2014.
- [67] M. Xu, B. Reichman y X. Wang, «Modeling the effect of electrode thickness on the performance of lithium-ion batteries with experimental validation,» *Energy*, vol. 186, pp. 1-11, 2019.
- [68] T. Swamy y Y.-M. Chiang, «Electrochemical charge transfer reaction kinetics at the silicon liquid electrolyte interface,» *Journal of the electrochemical society*, vol. 162, pp. A7129-A7134, 2015.
- [69] R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drofenik, M. Bele, S. Pejovnik y J. Jamnik, «The role of carbon black distribution in cathodes for Li ion batteries,» *Journal of power sources*, vol. 119–121, p. 770–773, 2003.
- [70] F. Smits, «Measurement of sheet resistivities with the four point probe,» *The bell system technical journal*, vol. 37, pp. 711-718, 1958.
- [71] Z. Quan Chao, Q. Xiang Yun , X. Shou Dong , Q. Ying Huai y S. Shi Gang , «Diagnosis of electrochemical impedance spectroscopy in lithium-ion batteries,» de *Lithium ion batteries new developments*, China, Intech, 2012, pp. 189-226.
- [72] T. Kozawa, «Lattice deformation of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel cathode for li-ion batteries by ball milling,» *Journal of power sources*, vol. 419, pp. 52-57, 2019.
- [73] I. N. Levine, Principios de fisicoquímica, México, D.F.: McGraw Hill , 2014.
- [74] Y. Wang, J. Roller y R. Maric, «Morphology-controlled one-step synthesis of nanostructured LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ electrodes for li-ion batteries,» *ACS Omega*, vol. 3, pp. 3966-3973, 2018.

- [75] S. Park, H. S. Shin, S. Myung, C. Yoon, K. Amine y Y. Sun, «Synthesis of nanostructured $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ via modified carbonate process,» *American chemical society*, vol. 17, pp. 6-8, 2005.
- [76] C. Yang, Z. Xiaosong, M. Huang, J. Huang y Z. Fang, «Preparation and rate capability of carbon coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material in lithium ion batteries,» *ACS Applied materials & interfaces*, vol. 9, pp. 1-27, 2017.
- [77] C. Valérie, A. Lasia y G. Brisard, «Impedance studies of Li^+ diffusion in nickel manganese cobalt oxide (NMC) during charge/discharge cycles,» *Journal of electroanalytical chemistry*, vol. 875, pp. 1-23, 2020.
- [78] T. DuBeshter, P. K. Sinha, A. Sakars, G. W. Fly y J. Jorne, «Measurement of tortuosity and porosity of porous battery electrodes,» *Journal of the electrochemical society*, vol. 161, pp. A599-A605, 2014.
- [79] N. A. Zacharias, D. R. Nevers, C. Skelton, K. Knackstedt, D. E. Stephenson y D. R. Wheeler, «Direct measurements of effective ionic transport in porous li-ion electrodes,» *Journal of the electrochemical society*, vol. 160, pp. A306-A311, 2013.

Nomenclatura

Latina

Símbolo	Nombre	Unidades
A_i	Producto de actividad de la especie i	
A_{cell}	Área de la celda	m^2
C	Capacidad	$mA h g^{-1}$
D_i	Coefficiente de difusión de la fase i	$m^2 s^{-1}$
E	Voltaje de la celda	V
G	Energía libre de Gibbs	$J mol^{-1}$
H	Entalpía	$J mol^{-1}$
I	Intensidad de corriente	A
L	Longitud total de la celda	μm
M	Peso molecular	$g mol^{-1}$
P	Potencia eléctrica	W
S	Entropía	$J K^{-1}$
T	Temperatura	K
U	Potencial de circuito abierto	V
V	Volumen	m^3
a	Área superficial por unidad de volumen del electrodo poroso	$m^2 m^{-3}$
c	Concentración de Li^+	$mol m^{-3}$
i	Densidad de corriente	$A m^{-2}$
j_{Li}	Flux de Li^+ en la pared de los poros	$A m^{-2}$
k	Conductividad iónica	$S cm^{-1}$
t	Tiempo	h

Griega

Símbolo	Nombre	Unidades
α	Coefficiente de transferencia de carga	
δ	Espesor	μm
ε	Fracción volumen	
η	Sobrepotencial	V
Θ_s	Sitio en el material de inserción	
μ_i	Potencial electroquímico de la especie i	eV
σ	Conductividad electrónica	$S cm^{-1}$
Γ	Energía	Wh
ϕ	Potencial eléctrico	V
Γ_{densidad}	Densidad de energía	$Wh kg^{-1}$
P_{densidad}	Densidad de potencia	$W kg^{-1}$

Superíndices

Símbolo	Nombre
$brugg_n$	Coefficiente de Bruggeman
ef	Parámetros efectivos
o	Estado estándar

Subíndices

Símbolo	Nombre
<i>a</i>	ánodo
<i>c</i>	cátodo
<i>f</i>	Lámina de litio
<i>in</i>	Estado inicial
<i>HUMO</i>	Orbital molecular más alto ocupado
<i>l</i>	Fase líquida
<i>cc</i>	Colector de corriente
<i>des</i>	Descarga
<i>car</i>	Carga
<i>s</i>	Fase sólida
<i>r</i>	reactante
<i>LUMO</i>	Orbital molecular más bajo desocupado
<i>T</i>	Teórico
<i>R</i>	Real
<i>0</i>	Solvente
<i>ref</i>	referencia

Constantes y parámetros

Constante o parámetro	Símbolo	Cantidad	Unidades
Constante de Faraday	F	96485	$C\ mol^{-1}$
Constante de los gases	R	8.314	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

Abreviaciones

BIL Batería Ion Litio

CIL Celda Ion Litio

MA Material Activo

VANT Vehículo Aéreo No Tripulado

Índice de figuras

Figura 1. Representación esquemática de una celda ion litio: ánodo/separador/cátodo. Ejemplo del proceso de descarga; los círculos rojos representan los iones de litio y los círculos negros representan a los electrones. Mientras que las flechas rojas y blancas indican la ruta de los iones y electrones, respectivamente [8].....	10
Figura 2. Características de una BIL para VANT (comercial) [11, 12]......	11
Figura 3. Clasificación de las escalas de longitud de una BIL de VANT, desde el nivel atómico hasta el nivel de la batería.....	12
Figura 4. Proceso de preparación de electrodos (recuadros de color azul), ensamble de celdas (recuadros de color gris) y caracterización electroquímica (recuadro punteado). Las flechas azules indican las entradas y salidas de materiales y sustancias a los diferentes procesos.	21
Figura 5. Sistema experimental para la caracterización electroquímica; celda combi (EL-CELL).....	22
Figura 6. Estrategia propuesta para la validación o rechazo de la hipótesis. Las etapas se dividen en tres: 1) Evaluación cualitativa de los materiales de la celda, 2) Preparación y caracterización de cátodos y 3) Implementación del modelo de Newman et.al [22, 23].	23
Figura 7. Escalas de la BIL de VANT que se consideraron en la evaluación cuantitativa; obtención de la densidad de energía y potencia.	38
Figura 8. Impacto en la densidad de energía cuando se modifica: 1) carga catódica, 2) espesor de los colectores de corriente, 3) espesor del separador y 4) número de electrodos @ C/10 y 5C.....	43
Figura 9. Impacto en la densidad de potencia cuando se modifica: 1) carga catódica, 2) espesor de los colectores de corriente, 3) espesor del separador y 4) número de electrodos @ C/10 y 5C.....	44
Figura 10. Impacto en la densidad de energía, cuando se modifican los materiales del ánodo @ C/10 y 5 C.	45
Figura 11. Impacto en la densidad de potencia, cuando se modifican los materiales del ánodo @ C/10 y 5 C.	45

Figura 12. Parámetros que impactan en la densidad de energía y densidad de potencia en una BIL de VANT.	47
Figura 13. Imágenes de MEB del cátodo de NMC con 100 μm de espesor a 1500 aumentos; a) no calandrado y b) calandrado.	50
Figura 14. Imágenes de MEB del cátodo de NMC con 100 μm de espesor, superficie plana del electrodo sin calandrar (inciso a) y determinación de la porosidad (color rojo de la micrografía, inciso b).....	51
Figura 15. Imágenes de MEB del cátodo de NMC con 100 μm de espesor, superficie plana del electrodo calandrado (inciso a) y determinación de la porosidad (color rojo de la micrografía, inciso b).....	52
Figura 16. Perfiles de descarga del cátodo de NMC con un espesor de 100 μm a distintas velocidades de descarga; C/10, C/5, 1C y 2C. En un intervalo de voltaje de 3.0-4.3 V.	53
Figura 17. Perfiles de descarga del cátodo de NMC con un espesor de 200 μm a distintas velocidades de descarga; C/10, C/5, 1C y 2C. En un intervalo de voltaje de 3.0-4.3 V.	55
Figura 18. Perfiles de descarga del cátodo de NMC con un espesor de 300 μm a distintas velocidades de descarga; C/10, C/5, 1C y 2C. En un intervalo de voltaje de 3.0-4.3 V.	55
Figura 19. Porcentaje de capacidad obtenida al final de la descarga para los cátodos de NMC con diferente espesor 100, 200 y 300 μm a distintas velocidades de descarga; C/10, C/5, 1C y 2C.	56
Figura 20. Perfiles de descarga a la misma c-rate, 2C del cátodo de NMC a distintos espesores 100 μm , 200 μm y 300 μm	57
Figura 21. Capacidad total de los cátodos de NMC con espesores de 100 μm (representada por guiones), 200 μm (representada por puntos), y 300 μm (representada con líneas continuas). A velocidades de C/10 y 2C.	58
Figura 22. Comparación de los gráficos de Ragone (energía y potencia, por kg de MA) para tres cátodos con diferente espesor 100 μm , 200 μm y 300 μm a diferentes velocidades de descarga C/10, C/5,1C y 2C.....	59
Figura 23. Comparación de los gráficos de Ragone (energía y potencia, por kg de electrodo) para tres cátodos con diferente espesor 100 μm , 200 μm y 300 μm a diferentes velocidades de descarga C/10, C/5,1C y 2C.....	60

Figura 24. Potencial de circuito abierto del LiNiMnCoO ₂ en función del estado de carga relativo al litio una velocidad de descarga de C/60.	62
Figura 25. Representación esquemática de una CIL (pseudo-2D) para el sistema: Li/ LiPF ₆ en 1:2 EC: DMC %v/v y p(VdF-HFP) / Li _y NiMnCoO ₂ . La corriente en la fase sólida se transporta por electrones y en la fase líquida por iones.	64
Figura 26. Geometría 1D usada en COMSOL, consta de 2 dominios; separador y cátodo (δs , δc , respectivamente), los puntos azules corresponden a las partículas de material activo en el cátodo. Los puntos rojos (x=1, 2, 3) a las condiciones de frontera.	74
Figura 27. Respuesta del voltaje-tiempo durante la descarga, del sistema Li-NMC. Simulaciones a velocidades de C/60, C/10, C/5, 1C y 2C. Utilizando una corriente aplicada de 1.94 mA correspondiente a 1C.	78
Figura 28. Respuesta del voltaje-tiempo durante la descarga, del sistema Li-NMC. Simulaciones a velocidades de C/60, C/10, C/5, 1C y 2C. Utilizando una corriente aplicada de 5.8 mA correspondiente a 1C.	79
Figura 29. Perfiles de descarga, del sistema Li-NMC, simuladas a velocidades de C/60, C/10, C/5, 1C y 2C. Utilizando una corriente aplicada de 5.8 mA correspondiente a 1C. ..	80
Figura 30. Perfiles de descarga, del sistema Li-NMC. Simulaciones a diferentes valores de densidad de corriente de intercambio, $i_{0, \text{ref}} = 5, 15, 20$ y 25 A/m^2 . A velocidades de C/10, 1C (5.8 mA) y 2C.	82
Figura 31. Perfiles de descarga, del sistema Li-NMC. Simulaciones a diferentes valores de conductividad electrónica, $\sigma_c [\text{S/m}] = 1 \times 10^{-4}, 1 \times 10^{-3}, 1 \times 10^{-2}, 1 \times 10^{-1}, 1 \times 10^0, 1 \times 10^1, 1 \times 10^2$. A velocidades de C/10, 1C (5.8 mA) y 2C.	83
Figura 32. Distribución de la concentración del litio en las partículas sólidas durante el proceso de descarga. Simulaciones a $\sigma_c [\text{S/m}] = 1 \times 10^{-3}$ y 20 para dos velocidades de descarga, C/10 y 1C (5.8 mA). Las líneas continuas y discontinuas corresponden a la concentración en la superficie y centro de las partículas, respectivamente.	85
Figura 33. Perfiles de descarga, del sistema Li-NMC. Simulaciones para diferentes valores de coeficiente de difusión, $D_s [\text{m}^2/\text{s}] = 5 \times 10^{-13}, 5 \times 10^{-14}, 5 \times 10^{-15}, 5 \times 10^{-16}$. A velocidades de C/10, 1C (5.8 mA) y 2C.	86

Figura 34. Porcentaje de capacidad al finalizar el proceso de descarga, para diferentes valores de coeficiente de difusión, $D_s[\text{m}^2/\text{s}] = 5 \times 10^{-13}, 5 \times 10^{-14}, 5 \times 10^{-15}, 5 \times 10^{-16}$. A velocidades de C/10, 1C (5.8 mA) y 2C.....	87
Figura 35. Distribución de la concentración del litio en las partículas sólidas durante el proceso de descarga. Simulaciones a una velocidad de 1C (5.8 mA) y dos coeficientes de difusión, $D_s[\text{m}^2/\text{s}] = 5 \times 10^{-15}$ y 5×10^{-14} . Las líneas continuas y discontinuas corresponden a la concentración en la superficie y centro de las partículas, respectivamente.....	88
Figura 36. Perfiles de descarga, del Sistema Li-NMC. Simulaciones a diferentes valores de conductividad, $\sigma_c[\text{S/m}] = 1 \times 10^{-4}, 1 \times 10^{-3}, 1 \times 10^{-2}, 1 \times 10^{-1}, 1 \times 10^0, 1 \times 10^1, 1 \times 10^2$ y dos coeficientes de difusión $D_s[\text{m}^2/\text{s}] = 5 \times 10^{-15}$ y 5×10^{-14} . Para una velocidad de descarga de 1C (5.8 mA) y densidad de corriente de intercambio de $i_{0, \text{ref}} = 25 \text{ A/m}^2$	89
Figura 37. Respuesta del voltaje-tiempo durante la descarga (inciso a) y perfiles de descarga (inciso b) ambos a velocidades de descarga de C/10, 1C y 2C para el sistema Li-NMC, con cátodo de $100 \mu\text{m}$. Las líneas continuas son los resultados de la simulación y las líneas discontinuas son los datos experimentales.	90
Figura 38. Resultados de los perfiles de concentración de iones litio en el electrolito a través de la celda (inciso a) y distribución de la concentración del litio en las partículas sólidas (inciso b). Al final del proceso de descarga para el electrodo de $100 \mu\text{m}$. Simulaciones a C/10, 1C (5.8 [mA]) y 2C.	92
Figura 39. Respuesta del voltaje-tiempo durante la descarga (inciso a) y perfiles de descarga (inciso b) ambos a velocidades de descarga de C/10, 1C y 2C para el sistema Li-NMC, con cátodo de $200 \mu\text{m}$. Las líneas continuas son los resultados de la simulación y las líneas discontinuas son los datos experimentales.	93
Figura 40. Perfiles de descarga a velocidades de C/10, 1C y 2C para el sistema Li-NMC, con cátodo de $200 \mu\text{m}$ y tamaños de partículas de 13, 14 y $15 \mu\text{m}$. Las líneas continuas son los resultados de la simulación y las líneas discontinuas son los datos experimentales.	95
Figura 41. Resultados de los perfiles de concentración de iones litio en el electrolito a través de la celda (inciso a) y distribución de la concentración del litio en las partículas	

sólidas (inciso b). Al final del proceso de descarga para el electrodo de 200 μm y tamaño de partícula de 13 μm . Simulaciones a C/10, 1C (11.6 [mA]) y 2C.....	96
Figura 42. Respuesta del voltaje-tiempo durante la descarga (inciso a) y perfiles de descarga (inciso b) ambos a velocidades de descarga de C/10, 1C y 2C para el sistema Li-NMC, con cátodo de 300 μm . Las líneas continuas son los resultados de la simulación y las líneas discontinuas son los datos experimentales.	98
Figura 43. Resultados de los perfiles de concentración del litio en el electrolito a través de la celda (inciso a) y distribución de la concentración del litio en las partículas sólidas (inciso b). Al final del proceso de descarga para el electrodo de 300 μm . Simulaciones a C/10, 1C (17.4 [mA]) y 2C.....	98
Figura 44. Perfiles de descarga a velocidades de C/10, 1C y 2C para el sistema Li-NMC, con cátodo de 300 μm , tamaño de partícula de 17 y 18 μm y coeficiente de Bruggeman de 1.8. Las líneas continuas son los resultados de la simulación y las líneas discontinuas son los datos experimentales.	99
Figura 45. Resultados de los perfiles de concentración del litio en el electrolito a través de la celda (inciso a) y distribución de la concentración del litio en las partículas sólidas (inciso b). Al final del proceso de descarga para el electrodo de 300 y tamaño de partícula de 17 μm . Simulaciones a C/10, 1C (17.4 [mA]) y 2C.....	100
Figura 46. Cálculo de densidad de energía y densidad de potencia utilizando Excel.	128
Figura 47. Comparación de los perfiles de descarga teóricos y experimentales, inciso a). Errores porcentuales de la simulación, inciso b). Para el caso de estudio 1; $D_s[\text{m}^2/\text{s}]=1\times 10^{-14}$, $i_{0,\text{ref}}[\text{A}/\text{m}^2]=19$, $\sigma_c[\text{S}/\text{m}]=1\times 10^{-2}$ y $r_s[\mu\text{m}]=10$	138
Figura 48. Comparación de los perfiles de descarga teóricos y experimentales, a) Caso de estudio 2: $D_s[\text{m}^2/\text{s}]=1\times 10^{-14}$, $i_{0,\text{ref}}[\text{A}/\text{m}^2]=19$, $\sigma_c[\text{S}/\text{m}]=1\times 10^2$ y $r_s[\mu\text{m}]=10$, b) Caso de estudio 3: $D_s[\text{m}^2/\text{s}]=1\times 10^{-14}$, $i_{0,\text{ref}}[\text{A}/\text{m}^2]=19$, $\sigma_c[\text{S}/\text{m}]=14$ y $r_s[\mu\text{m}]=10$, c) Caso de estudio 4: $D_s[\text{m}^2/\text{s}]=1\times 10^{-14}$, $i_{0,\text{ref}}[\text{A}/\text{m}^2]=19$, $\sigma_c[\text{S}/\text{m}]=14$ y $r_s[\mu\text{m}]=12$	139
Figura 49. Comparación de los perfiles de descarga teóricos y experimentales, inciso a). Errores porcentuales de la simulación, inciso b). Para el caso de estudio 5; $D_s[\text{m}^2/\text{s}]=1\times 10^{-14}$, $i_{0,\text{ref}}[\text{A}/\text{m}^2]=28$, $\sigma_c[\text{S}/\text{m}]=14$ y $r_s[\mu\text{m}]=12$	141

Índice de tablas

Tabla 1. Valoración cualitativa para electrolitos en BIL [20] [27] [28].	28
Tabla 2. Valoración cualitativa de materiales comerciales para cátodos en BIL.	31
Tabla 3. Valoración cualitativa de los principales materiales comerciales para ánodos en BIL.	34
Tabla 4. Valoración cualitativa de materiales para colectores de corriente en BIL [33].	35
Tabla 5. Valoración cualitativa de materiales para separadores en BIL [56].	36
Tabla 6. Características geométricas de los electrodos.	39
Tabla 7. Densidad de energía y potencia @ C/10, para materiales catódicos utilizando ánodo de grafito.	41
Tabla 8. Densidad de energía y potencia @ 5C, para materiales catódicos utilizando ánodo de grafito.	41
Tabla 9. Resumen de los parámetros que se utilizaron en los casos de estudios, para la identificación de parámetros que impactan en la densidad de energía y potencia, en una BIL de VANT.	42
Tabla 10. Evaluación cuantitativa modificando los parámetros con mayor impacto en la densidad de energía y densidad de potencia.	46
Tabla 11. Propiedades físicas de cátodos de NMC variando el espesor.	48
Tabla 12. Resumen del modelo matemático y condiciones de frontera (ver figura 25).	72
Tabla 13. Condiciones iniciales de las cuatro variables del modelo de media celda.	73
Tabla 14. Parámetros termodinámicos, cinéticos y de transporte.	75
Tabla 15. Condiciones de operación para el NMC como cátodo de BIL.	129
Tabla 16. Valores de los parámetros de ajuste, cinco casos de estudio.	137

A. Anexo A

A.1 Generalidades de las baterías

Potencial de la celda

El almacenamiento de energía y las características de potencia de los sistemas de conversión de energía electroquímica se derivan de formulaciones termodinámicas y cinéticas para reacciones químicas adaptadas a las reacciones electroquímicas. Primero, se tratan las consideraciones termodinámicas básicas [9] [73]. La energía libre de Gibbs se define como el cambio de la energía liberada por la reacción, menos el cambio de la entropía por la temperatura.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{A.1})$$

Así mismo, la energía libre de Gibbs a condiciones estándar se define como:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{A.2})$$

Debido a que ΔG representa la energía útil neta disponible de una reacción dada, en términos eléctricos, la energía eléctrica disponible neta de una reacción electroquímica está definida por:

$$\Delta G = -nFE_{cell} \quad (\text{A.3})$$

Y la energía libre de Gibbs a condiciones estándar:

$$\Delta G^\circ = -nFE_{cell}^\circ \quad (\text{A.4})$$

Donde: F es la constante de Faraday y E_{cell} es el voltaje de la celda, éste último es la fuerza electromotriz (fem) de la reacción en la celda.

Los cálculos termodinámicos habituales sobre el efecto de la temperatura, la presión, etc., se aplican directamente a las reacciones electroquímicas. Los procesos espontáneos tienen una energía libre negativa y una fem positiva con la reacción escrita de manera reversible. La isoterma de Van Hoff identifica la relación de energía libre para reacciones químicas en el seno de una solución como:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln\left(\frac{A_p}{A_r}\right) \quad (\text{A.5})$$

Donde: A_p es el producto de actividad de los productos; A_r es el producto de actividad de los reactantes.

Al sustituir la ecuación A.3 y A.4 en A.5 se obtiene.

$$-nFE_{cell} = -nFE_{cell}^\circ + RT \ln\left(\frac{A_p}{A_r}\right) \quad (\text{A.6})$$

Al dividir por nF la ecuación A.6 y multiplicando por -1. Se obtiene la ecuación de Nernst.

$$E_{cell} = E_{cell}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{A_p}{A_r}\right) \quad (\text{A.7})$$

Aplicando a baterías

El voltaje de celda de una batería se calcula con la siguiente expresión:

$$E = E_c - E_a \quad (\text{A.8})$$

La diferencia de estos potenciales es el potencial estándar de celda o voltaje de celda. El cátodo tiene un potencial de reducción (E_c) más alto que el ánodo (E_a) [47].

La energía de una batería en términos de la capacidad específica de los electrodos y el voltaje de la celda es:

$$\Gamma = (I \cdot E) \cdot t \quad (\text{A.9})$$

Al sustituir la ecuación A.8, obtenemos:

$$\Gamma = P \cdot t = I \cdot (E_c - E_a) \cdot t \quad (\text{A.10})$$

Donde: $\Gamma [=] \text{W} \cdot \text{h}$ es la energía, $P [=] \text{W}$ es la potencia eléctrica, $t [=] \text{h}$ es el tiempo, $I [=] \text{A}$ es la corriente y $E [=] \text{V}$ es el voltaje de la celda.

De acuerdo con la ecuación A.10, la energía es directamente proporcional al voltaje de la celda. El cual tiene que ser alto si se buscan altas densidades de energía. La potencia, por ejemplo, se ve influenciada por la corriente eléctrica e indica qué tan rápido se llevan a cabo los procesos óxido redox.

Capacidad

La capacidad de la batería corresponde a la cantidad de carga eléctrica que puede acumularse durante la carga en el material activo y liberarse durante la descarga de manera reversible. Partiendo de la unidad de carga eléctrica (Culombio) se puede obtener la capacidad de una batería de la siguiente manera:

$$C = I \cdot t \quad (\text{A.11})$$

Para sistemas de baja capacidad de carga se calcula en $\text{mA} \cdot \text{h}$. No obstante, la capacidad depende en gran medida de la composición química del material activo, siendo éste el reactivo limitante. Y representa la capacidad máxima que puede alcanzar la celda (Capacidad teórica, C_T) [47] [22].

$$C_T = \frac{n \cdot F}{M} \quad (\text{A.12})$$

Donde: n es el número de electrones involucrados en la reacción global, F la constante de Faraday y $M [=] \text{gmol}^{-1}$ es el peso molecular.

A.2 Cálculo de la densidad de potencia y energía

La Figura 46 muestra el procedimiento de manera general en que se realizaron los cálculos de la densidad de energía y densidad de potencia. Se tomó la decisión de trabajar en Excel debido a las ventajas que ofrece para almacenar y manipular una gran cantidad base de datos.

Los datos de entrada se dividen en 4:

1) **Química de los materiales:** Material del cátodo, ánodo. Donde para cada material se tienen las características de capacidad teórica y capacidades reales (experimentales) para ésta última a velocidades de carga y descarga de C/10 y 5C. Usando como electrolito 1M LiPF_6 en EC:DMC(1:1).

2) **Geometría de la celda:** Área de los electrodos, se consideró que los colectores de corriente están recubiertos de material activo por ambos lados, el número de electrodos y la carga catódica.

3) **Aditivos y propiedades físicas de los electrodos:** Se tomó en cuenta la cantidad de aditivos y espesores de los colectores de corriente y separador. Así como las porosidades del cátodo, ánodo y separador.

4) **Datos de operación:** Se calculó la densidad de potencia y energía a una velocidad baja (C/10) y una velocidad alta (5C), no obstante, existe la posibilidad de modificar a otras velocidades como 1C, y 10 C. Esta información se obtuvo de la literatura, a partir de datos experimentales. La conexión serie/paralelo de las celdas permitió obtener salidas de voltaje y capacidad deseadas, respectivamente

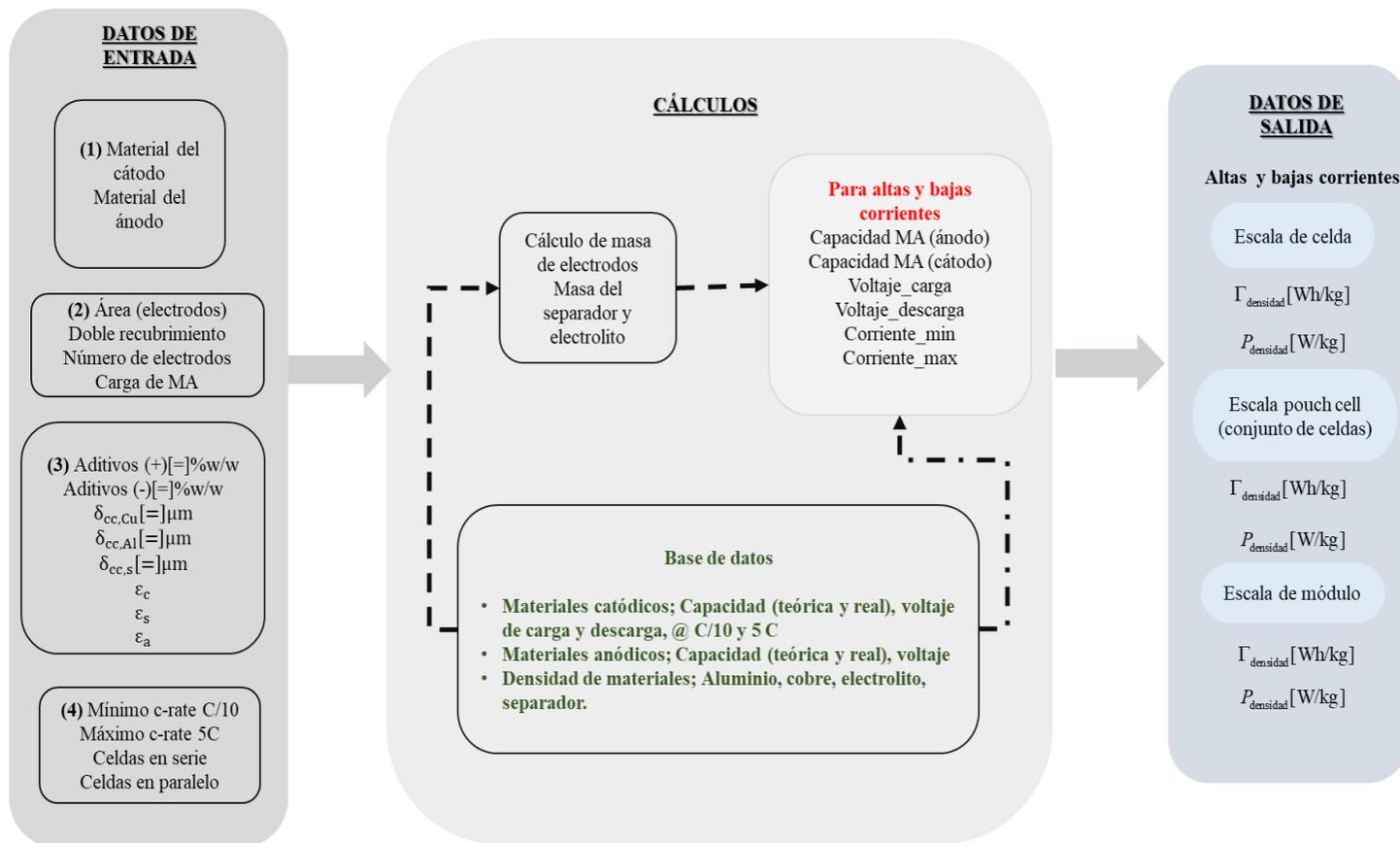


Figura 46. Cálculo de densidad de energía y densidad de potencia utilizando Excel.

Funciones como, [BUSCARV\(Valor_buscado, matriz_tabla, indicador_columnas, \[rango\]\)](#) y [=@SI](#), permiten al usuario modificar los datos de entrada partir de la búsqueda de propiedades en la base de datos.

A.3 Condiciones de operación a nivel laboratorio para los ensambles de celda

En la Tabla 15 se presentan algunas condiciones experimentales que se reportan en la literatura para preparación de cátodos de NMC.

Tabla 15. Condiciones de operación para el NMC como cátodo de BIL

Composición [%w]	Electrolito	Secado de electrodo		Ventana potencial [V]	Capacidad inicial de descarga [mAh/ g]	Capacidad de retención después de ciclos de carga/ descarga [%]	Rate capability [mAh/ g]	Ref.
		Tiempo	Temperatura					
		[h]	[°C]					
90/5/5	1 M LiPF ₆ -EC/DMC (1:1 v/v)	12	80 (a vacío)	2.0-4.2	147 a 0.1C	98.27% después de 65 ciclos a 0.1C	No reportado	[57]
No reportado	1 M LiPF ₆ -EC/DMC (1:1 v/v)	No reportado	No reportado	3-4.5	171.9 a 0.5C	93.6% después de 100 ciclos a 0.5 C	123 a 5C	[74]
80/10/10	1 M LiPF ₆ -EC/DMC (1:1 v/v)	No reportado	No reportado	2.8-4.4	173 a 20 mA g ⁻¹	94% después de 50 ciclos a 20 mA g ⁻¹	140 a 5C	[75]
85/5/15	1 M	10	100	2.5-4.5	175.7 a 0.5	72.4%	101.7 a	[76]

NMC/CSP/PTE	LiPF ₆ - EC/DMC (1:1 v/v)		(a vacío)		C	después de 100 ciclos a 1C	5C	
93/3/4	1 M	No			131 a 1C	93.89%	No	[77]
NMC/CSP/PVDF	LiPF ₆ - EC/DMC (3:7 v/v)	reportado	No reportado	3-4.2		después de 50 ciclos q 1C	reportado	

Se ha reportado que el $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) presenta una capacidad de 160 mAh/g en un intervalo de potencial de 2.5-4.4 V y 200 mAh/g en un intervalo de potencial de 2.8-4.6 V. Los estados de oxidación predominantes de los iones Ni, Co, Mn son +2, +3, +4, respectivamente. El proceso de carga/descarga ocurre con diferentes estados de oxidación: El $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ en el intervalo de $0 \leq x \leq 2/3$ y para el par $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ en el intervalo de $2/3 \leq x \leq 1$. Mientras que los iones Mn^{4+} son electroquímicamente inactivos, pero juegan un papel importante estabilizando el electrodo. Se ha reportado la liberación de oxígeno cuando se tienen voltaje de cortes altos, debido a la reacción con el electrolito orgánico [42] [57]. Las pruebas en el presente trabajo se realizan con una composición 80:10:10 (MA: CSP: PVDF) en un intervalo de potencial de 3.0-4.3 V.

A.4 Procesos faradaicos y de transferencia de masa

I. Transporte de masa

Debido a que en las baterías las concentraciones de la sal utilizadas son generalmente grandes $> 1M$. Los procesos de transporte en el electrolito deben de tratarse utilizando la teoría de solución concentrada (Doyle et al., 1993). El balance de materia se deduce de la teoría de solución concentrada [23]. Donde el flujo total de iones litio incluye los efectos de difusión y migración y se considera a la velocidad del solvente como la velocidad de referencia.

$$\mathbf{N}_{\text{Flux total}} = -D \underbrace{\left(1 - \frac{d \ln c_0}{d \ln c_l}\right)}_{\text{Difusión}} \nabla c_l + \frac{\mathbf{i}_l t_+^0}{F} \quad (\text{A.13})$$

Migración

Donde: $D[=]m^2s^{-1}$ es el coeficiente de difusión de iones Li en el electrolito y $c_0[=]mol\ m^{-3}$ es la concentración del solvente. La variación entre la concentración del solvente y la concentración del litio en el electrolito ($d \ln c_0 / d \ln c_l$) se desprecia, debido a la falta de datos experimentales.

El balance general de masa es:

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{N} + R \quad (\text{A.14})$$

El término de reacción, considerando disociación equimolar (1:1), que ocurre en el electrodo se expresa como [22]:

$$R = a(1 - t_+^0) j_{Li} \quad (\text{A.15})$$

Donde: $a[=]m^2m^{-3}$ es el área superficial por unidad de volumen del electrodo poroso.

Sustituyendo A.13 y A.15 en A.14

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = \underbrace{D \left(1 - \frac{d \ln c_0}{d \ln c_l}\right)}_{\text{Difusión}} \nabla^2 c_l + \underbrace{\frac{\mathbf{i}_l \nabla \cdot \mathbf{t}_+^0}{F}}_{\text{Migración}} + \underbrace{a(1 - t_+^0) j_{Li}}_{\text{Reacción}} \quad (\text{A.16})$$

Acumulación

La ecuación A.16 es únicamente válida para la región del separador, en la cual solo existe electrolito. Mientras que, para el electrodo, se incluye el término de porosidad.

II. Proceso Faradaico

Leyes de Faraday

La velocidad de las reacciones electroquímicas en los electrodos se caracteriza por la densidad de corriente. En términos de la ley de Faraday esto es:

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_l = F a j_{Li} \quad (\text{A.17})$$

Densidad de corriente Velocidad de reacción

Las variables asociadas a este proceso son: flux de Li^+ en la pared de los poros a través de la interfase electrolito/sólido $j_{Li} [=] \text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, densidad de corriente $\mathbf{i} [=] \text{Am}^{-2}$, así como la constante de Faraday $F [=] 96487 \text{C mol}^{-1}$ y el área específica $a [=] \text{m}^2 \text{m}^{-3}$. Considerando que la densidad de corriente se conserva en la fase sólida y líquida (electroneutralidad), la divergencia de la densidad de corriente total es cero.

$$\nabla \cdot (\mathbf{i}_l + \mathbf{i}_s) = 0 \quad (\text{A.18})$$

Donde:

$$\mathbf{i}_l + \mathbf{i}_s = I_{app} \quad (\text{A.19})$$

Donde: $I_{app} [=] \text{Am}^{-2}$ es la densidad de corriente superficial. Lo que indica la ecuación A.19 es que la densidad de corriente total es uniforme y fluye a través de la fase líquida (\mathbf{i}_l) o través del material de inserción (\mathbf{i}_s). Por lo tanto, la relación de flux de iones litio para cada fase (electrodo y electrolito) se define como:

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_s = -F a j_{Li} \quad (\text{A.20})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_l = F a j_{Li} \quad (\text{A.21})$$

Los signos invertidos se deben a que los iones de litio se transfieren de una fase a otra; conservación de masa.

Ley de Ohm

En un proceso de carga y descarga el movimiento de cargas eléctricas implica un flujo de electrones en los electrodos y conductores eléctricos que cierran el circuito entre el ánodo y el cátodo. Mientras que en el electrolito las cargas se mueven en forma de iones.

El potencial electrodo (ϕ_s) se calcula por la ley de Ohm:

$$\mathbf{i}_s = -\sigma \nabla \phi_s \quad (\text{A.22})$$

Donde: $\sigma [=] S m^{-1}$ es la conductividad electrónica, $\phi_s [=] V$ es el potencial del cátodo. No obstante, en la fase líquida la ley de Ohm no es válida ya que se tiene la presencia de gradientes de concentración, por lo tanto, se utiliza la ley de Ohm modificada que explica el efecto de la concentración de iones litio y la temperatura sobre la corriente ($\mathbf{i}_l [=] A m^{-2}$) y el potencial $\phi_l [=] V$.

$$\mathbf{i}_l = -k \nabla \phi_l + \frac{2kRT}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial c_l} \right) (1 - t_+^0) \nabla \ln c_l \quad (\text{A.23})$$

Donde: $k [=] S m^{-1}$ es la conductividad del electrolito, $f_{\pm} [=] mol m^{-3}$ la actividad de la sal en el electrolito, t_+^0 el número de transporte y $c_l [=] mol m^{-3}$ es la concentración de iones litio en el electrolito.

El producto punto del operador nabla aplicado a las ecuaciones A.22 y A.23:

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_s = \nabla \cdot (-\sigma \nabla \phi_s) \quad (\text{A.24})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_l = \nabla \cdot \left(-k \nabla \phi_l + \frac{2kRT}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial c_l} \right) (1 - t_+^0) \nabla \ln c_l \right) \quad (\text{A.25})$$

Y sustituyendo las ecuaciones A.20 y A.21 en A.24 y A.25 se obtienen las expresiones que relacionan el potencial local de cada fase con el flux de iones litio.

$$-\sigma \nabla^2 \phi_s = -Faj_{Li} \quad (\text{A.26})$$

$$-k \nabla^2 \phi_l + \frac{2kRT}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial c_l} \right) (1 - t_+^0) \nabla^2 \ln c_l = Faj_{Li} \quad (\text{A.27})$$

La ecuación A.26 es válida sólo en el electrodo, por tanto, la conductividad debe ser descrita en términos de propiedades efectivas. Para la fase en solución, la ecuación A.27, es válida tanto para el separador como en los poros del electrodo. El coeficiente de actividad molar en electrolito (f_{\pm}) es un valor constante debido a la falta de datos experimentales [63].

A.5 Coeficiente de Bruggeman

Las partículas de carbono en el cátodo proporcionan vías electrónicas, pero también pueden obstruir los poros que son las vías para los iones. La tortuosidad y la porosidad afectan la trayectoria de difusión de los electrodos: cuanto mayor es la tortuosidad más lenta es la difusión de iones de litio en el electrolito, para la misma porosidad [8]. Las teorías de medios efectivos tienen como objetivo absorber la complejidad local en coeficientes de transporte efectivos.

Para el mismo volumen de referencia, la porosidad se define como el volumen de los poros que están llenos de electrolito en relación con el volumen total en fase sólida.

$$\varepsilon_s + \varepsilon_l = 1 \quad (\text{A.28})$$

$$\varepsilon_l = \frac{V_l}{V} = \frac{V_l}{V_l + V_s} [=] \frac{\text{Volumen lleno de electrolito}}{\text{Volumen total}} \quad (\text{A.29})$$

Una de las posibles definiciones de la tortuosidad es la relación entre la distancia L_0 y la trayectoria efectiva de los iones L realizado durante la difusión:

$$\tau = \frac{L}{L_0} [=] \frac{\text{Longitud de la ruta efectiva}}{\text{Longitud del volumen de control}} \quad (\text{A.30})$$

Para las baterías, la tortuosidad de los electrodos controla la difusión de iones de litio y el transporte óhmico a través de los poros de los electrodos [78]:

A menudo se usa una relación de tipo Bruggeman, que permite extraer parámetros de transporte efectivos para un medio poroso, basado en el conocimiento de su porosidad.

$$\tau = \varepsilon_l^{1-brugg_n} \quad (\text{A.31})$$

Donde $brugg_n$ es el coeficiente de Bruggeman. Para un sistema compuesto por una fase conductora continua como el electrolito líquido, mezclado con partículas esféricas de tamaño uniforme, se ha demostrado empíricamente que este parámetro tiene el valor de 1.5 [5] [79]. Con lo anterior es posible obtener los parámetros efectivos en términos de la porosidad.

$$k^{ef} = \frac{\varepsilon_l \cdot k}{\tau} = \varepsilon_l^{brugg_n} \cdot k \quad (\text{A.32})$$

$$\sigma^{ef} = \frac{\varepsilon_s \cdot \sigma}{\tau} = \varepsilon_s^{brugg_n} \cdot \sigma \quad (\text{A.33})$$

$$D^{ef} = \frac{\varepsilon_l \cdot D}{\tau} = \varepsilon_l^{brugg_n} \cdot D \quad (\text{A.34})$$

Donde: los términos, k , σ , D son parámetros intrínsecos, medibles en el laboratorio. Y los términos k^{ef} , σ^{ef} , D^{ef} son parámetros efectivos.

A.6 Casos de estudio para describir los resultados experimentales.

Se analizaron cinco casos de estudio, para el ajuste de las simulaciones a los resultados obtenidos para el electrodo de 100 μm . Los parámetros que se modificaron fueron, la densidad de corriente de intercambio, la conductividad electrónica y el radio de partícula. El coeficiente de difusión también fue un parámetro de ajuste, pero éste se mantuvo constante en todos los casos. La Tabla 16, muestra los valores que se utilizaron, los demás parámetros permanecieron constantes (Tabla 14). Todas las simulaciones se hicieron a tres diferentes velocidades C/10, 1C y 2C.

Tabla 16. Valores de los parámetros de ajuste, cinco casos de estudio.

Casos de estudio para los ajustes de las simulaciones		Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5
D_s	[m^2/s]	1×10^{-14}				
$i_{0, \text{ref}}$	[A/m^2]	19	19	19	19	28
σ_c	[S/m]	1×10^{-2}	1×10^2	14	14	14
r_s	[μm]	10	10	10	12	12

En la Figura 47.a se muestran las curvas de descarga para el caso 1. El error porcentual, se calculó como el cociente del error absoluto (diferencia entre el valor simulado y el valor experimental) y el valor experimental, Figura 47.b. Los resultados de la simulación están dentro del $\pm 15\%$ del valor real de la capacidad y $\pm 9\%$ del valor real del voltaje. Si bien hay una buena predicción de los resultados experimentales no es posible describir de manera razonable el comportamiento de la CIL. Se realizaron 4 ajustes más, correspondientes a los casos de estudio 2, 3, 4 y 5.

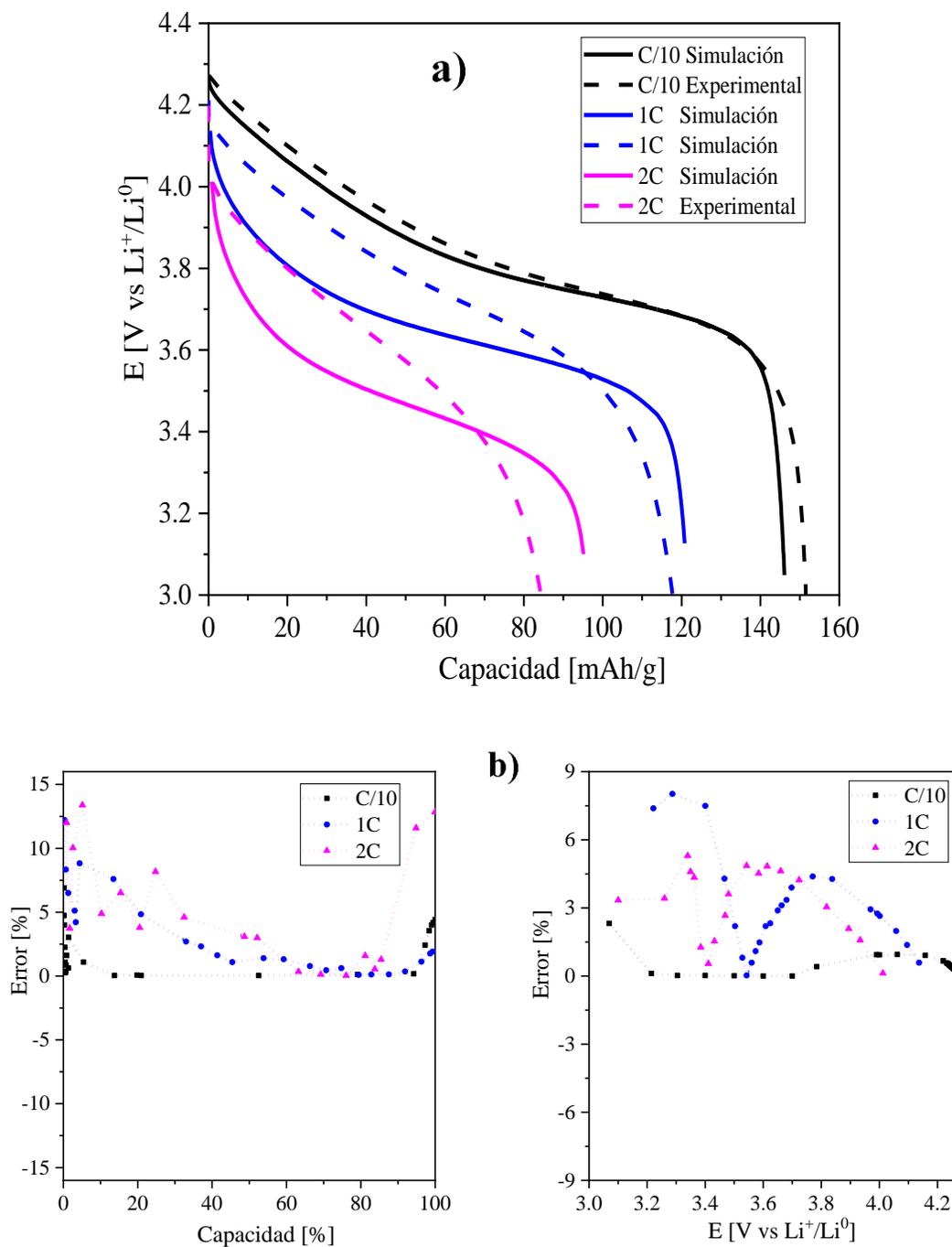


Figura 47. Comparación de los perfiles de descarga teóricos y experimentales, inciso a). Errores porcentuales de la simulación, inciso b). Para el caso de estudio 1; $D_s[\text{m}^2/\text{s}] = 1 \times 10^{-14}$, $i_{0,\text{ref}}[\text{A}/\text{m}^2] = 19$, $\sigma_c[\text{S}/\text{m}] = 1 \times 10^{-2}$ y $r_s[\mu\text{m}] = 10$.

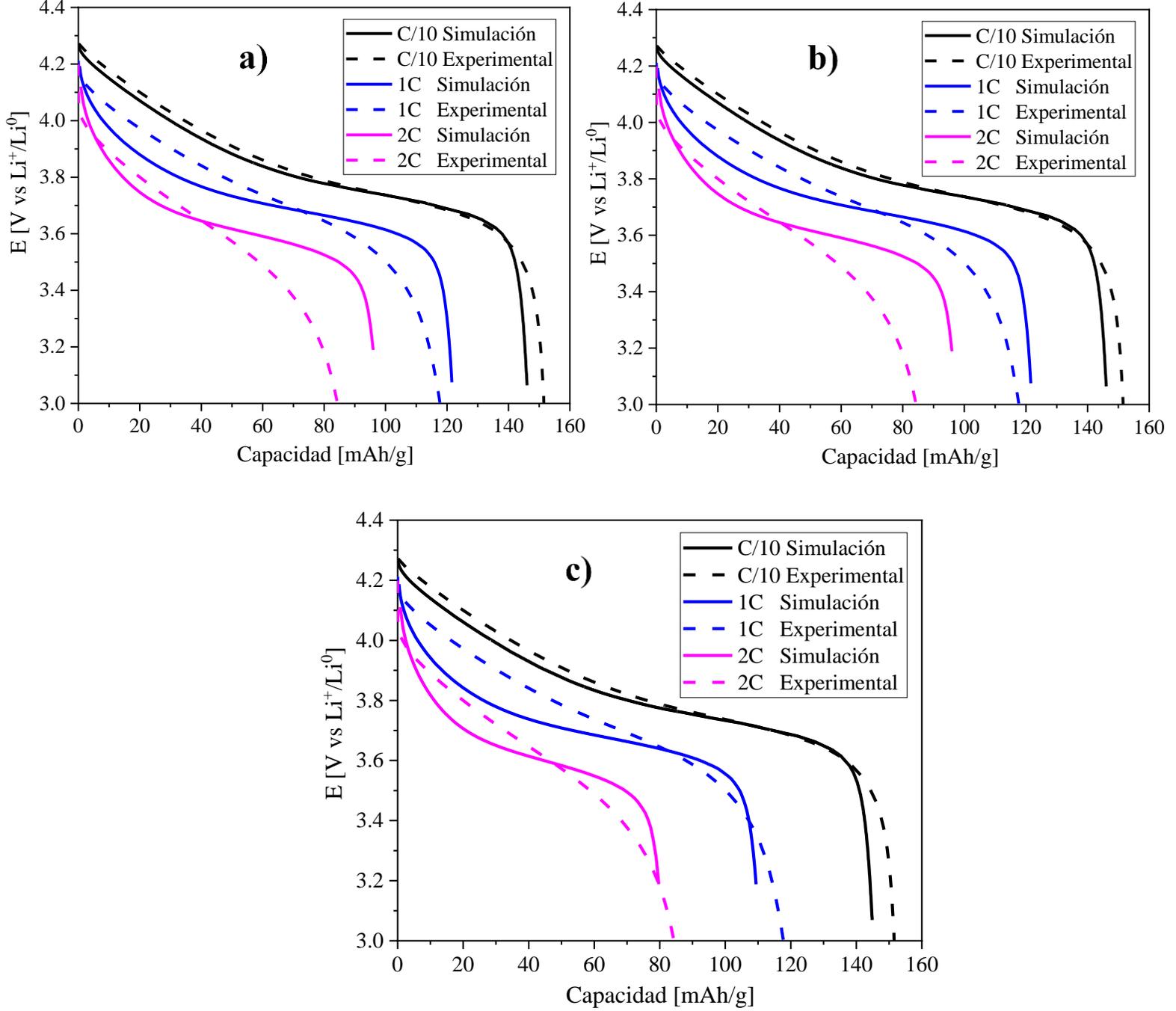


Figura 48. Comparación de los perfiles de descarga teóricos y experimentales, a) Caso de estudio 2: $D_s[\text{m}^2/\text{s}] = 1 \times 10^{-14}$, $i_{0,\text{ref}}[\text{A}/\text{m}^2] = 19$, $\sigma_c[\text{S}/\text{m}] = 1 \times 10^2$ y $r_s[\mu\text{m}] = 10$, b) Caso de estudio 3: $D_s[\text{m}^2/\text{s}] = 1 \times 10^{-14}$, $i_{0,\text{ref}}[\text{A}/\text{m}^2] = 19$, $\sigma_c[\text{S}/\text{m}] = 14$ y $r_s[\mu\text{m}] = 10$, c) Caso de estudio 4: $D_s[\text{m}^2/\text{s}] = 1 \times 10^{-14}$, $i_{0,\text{ref}}[\text{A}/\text{m}^2] = 19$, $\sigma_c[\text{S}/\text{m}] = 14$ y $r_s[\mu\text{m}] = 12$.

Como se muestra en la figura 48.a un aumento en la conductividad hace que las curvas a velocidades de 1C y 2C, se desplacen hacia valores más altos de potencial, sin embargo, la capacidad teórica es mayor que la del experimento. Cuando se usó un valor menor de conductividad, Figura 48.b, no se tuvo un efecto significativo en la capacidad y el voltaje. Posteriormente se modificó el tamaño de partícula, anteriormente se mencionó que, a mayor tamaño de partícula, la longitud de difusión del ion litio es mayor [19]. Por esta razón al aumentar el tamaño de partícula la capacidad se ve disminuida, Figura 48.c. Como se observa hay una mejor concordancia de los resultados teóricos y experimentales, sin embargo, el voltaje de corte todavía está muy alejado del experimento.

Finalmente, se modificó la densidad de corriente de intercambio, que como se observó el análisis de sensibilidad paramétrica (sección 6.2.2) un aumento en este valor impacta directamente en el potencial de la celda. Los resultados obtenidos para el caso 5 se presentan en la Figura 49.a El error porcentual, Figura 49.b. está dentro del $\pm 10\%$ del valor real de capacidad y $\pm 5\%$ del valor real del voltaje. Este último caso, fue el caso base que se utilizó para dar una descripción de los resultados experimentales.

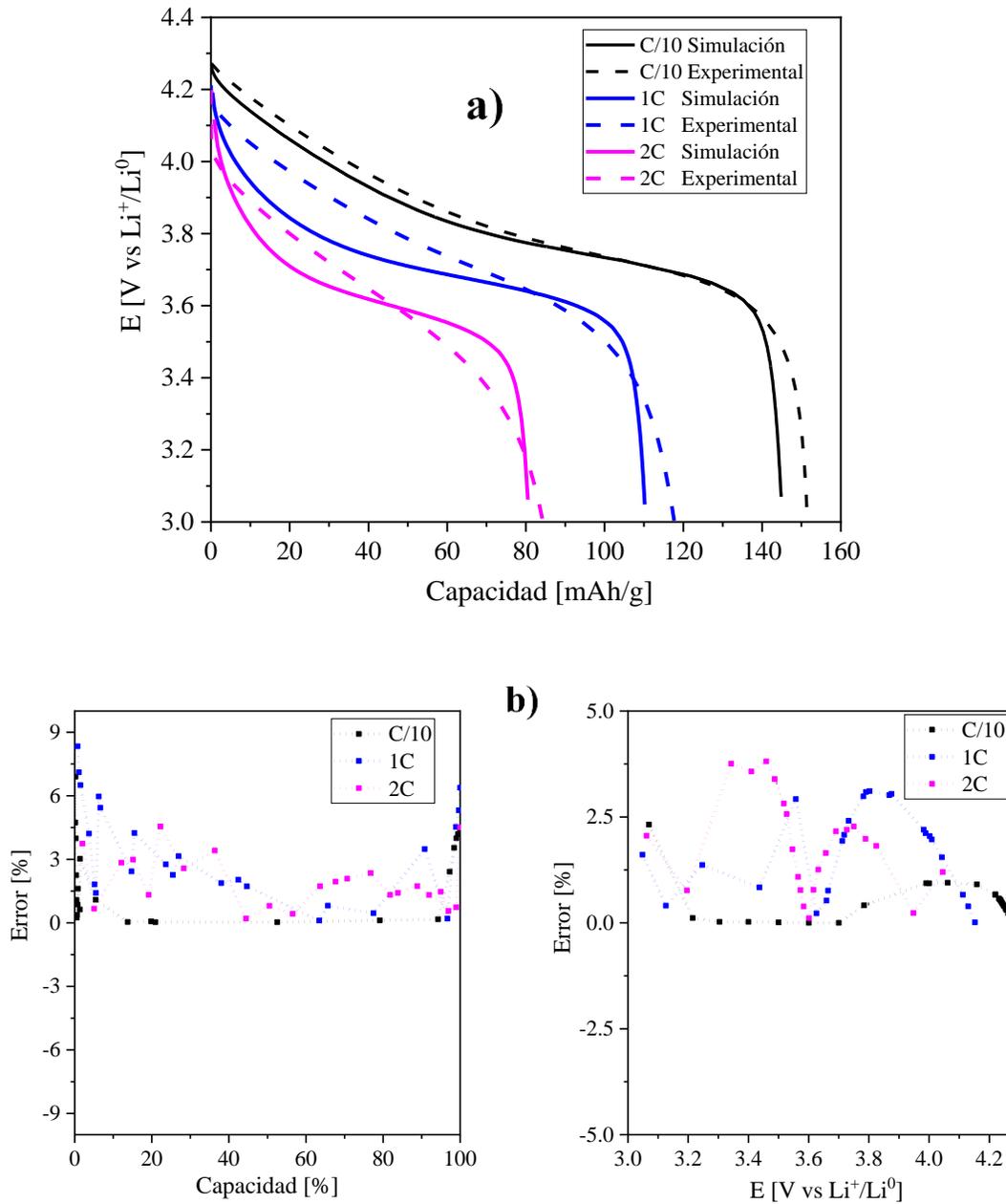


Figura 49. Comparación de los perfiles de descarga teóricos y experimentales, inciso a). Errores porcentuales de la simulación, inciso b). Para el caso de estudio 5; $D_s[\text{m}^2/\text{s}] = 1 \times 10^{-14}$, $i_{0,\text{ref}}[\text{A}/\text{m}^2] = 28$, $\sigma_c[\text{S}/\text{m}] = 14$ y $r_s[\mu\text{m}] = 12$.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00146

Matrícula: 2183802371

Efecto de las propiedades de materiales y parámetros de diseño de los electrodos de baterías ion litio de alta densidad de energía.



Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 10:00 horas del día 21 del mes de julio del año 2021 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE
DR. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTINEZ
DR. MARIO GONZALO VIZCARRA MENDOZA

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: MARICRUZ BAUTISTA RAMIREZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

MARICRUZ BAUTISTA RAMIREZ
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALÍA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE

VOCAL

DR. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTINEZ

SECRETARIO

DR. MARIO GONZALO VIZCARRA MENDOZA

El presente documento cuenta con la firma –autógrafa, escaneada o digital, según corresponda- del funcionario universitario competente, que certifica que las firmas que aparecen en esta acta – Temporal, digital o dictamen- son auténticas y las mismas que usan los c.c. profesores mencionados en ella