

Caracterización experimental y teórica del comportamiento electroquímico, fenómenos de transporte y cinéticos de una celda de almacenamiento de Energía de Ion Litio con un cátodo de LiFePO_4 .

Tesis que presenta

M.C. Ilda Olivia Santos Mendoza

Para obtener el grado de

Doctora en Ciencias (Ingeniería Química)



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Caracterización experimental y teórica del comportamiento electroquímico, fenómenos de transporte y cinéticos de una celda de almacenamiento de Energía de Ion Litio con un cátodo de LiFePO_4

Tesis que presenta:

M. C. Ilda Olivia Santos Mendoza

Matrícula 2113802889

Para obtener el grado de Doctora en Ciencias (Ingeniería Química)

Directores:

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza

Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas

JURADOS:

Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia (UAM-I)

Dr. Jesús Álvarez Calderón (UAM-I)

Dr. Jorge Ramírez Muñoz (UAM-I)

Dr. Enrique Quiroga González (BUAP)

Dr. Fernando Felipe Rivera Iturbe (CIDETEC)

Iztapalapa, Ciudad de México, Mayo de 2020.

Las cosas no mandan..

A ella
Que siempre estuvo para mi en su presente y sigue estando en el mío.

A todas ellas que con sus acciones demuestran que ser valiente siempre tiene su recompensa.
Que han decidido ser libres y ejemplo de muchas.
A ustedes mujeres.

En tiempos del CoViD se presentó esta tesis. Con todas las complicaciones y reflexiones que fueran necesarias para mostrarnos las cosas que no se ven todos los días a simple vista. Y eso no impidió que muchas personas me acompañaran desde donde estuvieron. Gracias.

Agradecimientos

A los miembros del jurado quienes con sus acertados comentarios y sugerencias enriquecieron el contenido técnico y mejoraron la calidad final del trabajo.

Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia, (UAM-I)

Dr. Jesús Álvarez Calderón, (UAM-I)

Dr. Jorge Ramírez Muñoz, (UAM-I)

Dr. Enrique Quiroga González (BUAP)

Dr. Fernando Felipe Rivera Iturbe (CIDETEC)

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado como beca de estudios para la realización de este trabajo.

Al Dr. Carlos Omar Castillo Araiza por ser aceptar dirigir este proyecto que estuvo lleno de retos y aprendizaje para ambos. Gracias por acompañarme hasta el último momento y no permitir que el ánimo decayera, particularmente por su amistad y siempre tener tiempo y disposición para conversar y compartir su aprendizaje personal.

Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas, por todos los conocimientos que compartió conmigo, y su valiosa labor como director de este trabajo. Gracias por los momentos de discusión que ayudaron a identificar las áreas de oportunidad en este proyecto.

Dr. Ignacio González Martínez, por todo el apoyo durante el desarrollo de este proyecto de investigación y por compartir su emoción por la ciencia además de sus consejos pasión por la vida.

Al Dr. Gustavo Aparicio Mauricio por su valiosa colaboración para la solución de de este proyecto por compartir sus conocimientos y experiencia que ayudaron mucho para poder llevar a buen término este proyecto y además gracias por su amistad porque eso permitió hacer mas llevadero los momentos angustiantes de falsos positivos en los resultados.

A todos mis compañeros del grupohm por ser además mis amigos ya que con ellos inicié esta aventura en los temas de electroquímica. Gracias por ser esas personas cuyo ejemplo de trabajo, perseverancia y valentía me motivan siempre. Gracias a Alice, Cony, Marce, Luciano, Josúe (chico chubbie) y Greg. Porque en los momentos más difíciles de este proceso estuvieron siempre para ser mi contención y apoyo.

A mis compañeros del laboratorio de ingeniería de reacciones muchos de ellos mis amigos por estar siempre con una actitud de apoyo y crear las mejores condiciones de trabajo y convivencia. Gerardo, Moisés, Tania, Alexis, Camacho, Beto, Brianda, Itza, Ems, y Fer. Son todos un ejemplo de unión de grupo y colaboración.

A mí familia, porque siempre me hacen sentir su cariño y apoyo a pesar de la situaciones complejas. Gracias por ser siempre mi motivación y ejemplos. Las cosas buenas siempre se reflejan y se transmiten y me queda claro que aún me queda mucho por aprender de ustedes.

Gracias a todos los que directa e indirectamente han estado presentes. Gracias por compartir el café, el mezcal y el vino, pero sobre todo el tiempo y las pláticas que ayudan a balancear los muchos aspectos de nuestras vidas.

Índice general

1	Introducción	1
1.1	Motivación	1
1.2	Generalidades	2
1.2.1	Celdas de almacenamiento	2
1.2.2	Material activo y aditivos para los electrodos	4
1.2.3	Capacidad y potencial de una celda de energía	5
1.2.4	Curvas de carga y descarga	7
1.2.5	C-rate, estabilidad y reversibilidad de los electrodos	8
1.3	Organización de la tesis	9
2	Antecedentes	11
2.1	Intercalación del Li^+ en la estructura del material activo	11
2.2	Modelado matemático de la descarga de las celdas de almacenamiento	12
2.3	Cinética Electroquímica y modelos para describir la intercalación de Li^+	17
2.4	Difusión de Li^+ en la fase sólida del cátodo	20
3	Objetivos	22
3.1	Hipótesis	23
3.2	Objetivos	23
3.2.1	Objetivo general	23
3.2.2	Objetivos específicos	23
4	Caracterización experimental	25
4.1	Metodología	26
4.1.1	Preparación de los electrodos y de la solución electrolítica	26
4.1.2	Propiedades texturales, fisorción y área BET	27
4.1.3	Ensamble y operación	27
4.1.4	Difusión en la fase sólida	29
4.2	Resultados y discusiones	30
4.2.1	Morfología y propiedades físicas	30
4.2.2	Estabilidad de los electrodos	33
4.2.3	Carga y descarga de las celdas	34

4.2.4	Curvas de capacidad máxima	37
4.2.5	Coefficientes de difusión	39
4.2.6	Capacidad de la celda a condiciones combinadas de carga y descarga	42
5	Modelado de una celda de almacenamiento de Li⁺	47
5.1	Sistema a modelar	49
5.2	Conceptualización de la celda	49
5.3	Modelo pseudo heterogéneo	51
5.3.1	Fundamentos	51
5.3.2	Modelo para describir el proceso de descarga de la celda	56
5.3.3	Cinética de (des)intercalación del Li ⁺	59
5.3.4	Parámetros del modelo	63
5.3.5	Solución numérica	65
5.4	Resultados	66
5.4.1	Sensibilidad del modelo a los parámetros de transporte y cinéticos	66
5.4.2	Descripción de las curvas de descarga	71
5.4.3	Simulación dinámica	73
6	Conclusiones	76
7	Perspectivas	78
8	Referencias	79
	Anexo A Derivación del modelo de medio efectivo a partir de las ecuaciones locales	90

Índice de figuras

1	Conceptual representation of semi-cell system in a $\text{Li}^\circ/1\text{M LiPF}_6$ configuration in 1:1:1 EC:DMC:EMC/ LiFePO_4 /CSP:PVDF to model the composite porous cathode, where L_c is the electrode thickness and L_s is the thickness of the separator.	xiv
2	a) Maximum capacity and b) efficiency for the discharging process as function of the C-rate for an electrode for 60/20:20 (green), 86/07:07 (red) y 94/03:03 (blue) LiFePO_4 / CSP:PVDF.	xvii
3	Charge and discharge combined experiments for E2-86/07:07 LiFePO_4 /CSP:PVDF. a) constant charge-variable discharge and b) variable discharge-constant charge.	xviii
4	Conceptual representation of semi-cell system in a $\text{Li}^\circ/1\text{M LiPF}_6$ configuration in 1:1:1 EC:DMC:EMC/ LiFePO_4 /CSP:PVDF to model the composite porous cathode, where L_c is the electrode thickness and LS is the thickness of the separator.	xix
5	Description of experimental data for electrodes a) E1-60/20:20 (green), b) E2-86/07:07 (red) and c) E3-94/03:03 (blue) LiFePO_4 /CSP:PVDF and d) in terms of the battery efficiency.	xx
6	a) Effectiveness factor as a function of the composition of the active material and additives in the electrode and the discharge rates and b) dynamic simulations for the E2-86/07:07.	xxi
1.1	Representación de una celda de almacenamiento con electrodos porosos durante los procesos de carga y descarga. Los procesos de transporte e intercalación durante la carga se muestran en color naranja y los de descarga se muestran en color verde . 4 .	3
1.2	Potencial estándar de la celda y capacidad específica de los principales materiales utilizados como material activo en ánodos (verde) y cátodos (rojo y azul) de las celdas de Ion –Litio [43]	6
1.3	Curvas de carga y descarga de una celda de LiFePO_4 como material activo en el cátodo y litio metálico en el ánodo a baja velocidad (línea verde) y alta velocidad (línea roja).	8
1.4	Principales mecanismos de degradación; pérdida de contacto y formación de capas pasivas de los electrodos durante la carga y/o descarga que provocan la disminución de la capacidad a lo largo de varios ciclos.	9
2.1	Modelos para describir la intercalación del Li^+ en LiFePO_4 y el cambio de estructura a) Núcleo decreciente, b) Mosaico y c) dominó cascada.	11

2.2	a) Caracterización "in situ" del llenado de partículas de material activo durante la operación de la celda. b) V vs Li ^o a diferentes estados de carga electroquímica de la celda, y c) Estado de carga de diferentes partículas con respecto al estado de carga de la celda. Adaptada de [8]	13
2.3	Comparación de los órdenes de magnitud entre una partícula de material activo y un electrodo compuesto.	15
2.4	Distribución de las resistencias a) intra partícula b) inter-partículas.	16
4.1	Imágenes de SEM para los electrodos a tres composiciones de LiFePO ₄ /CSP:PVDF a) E1-60/20:20 b) E2-86/07:07 y c) E3-94/03:03.	31
4.2	a) Isotermas de adsorción y desorción y b) distribución de tamaño de poro para los tres electrodos E1-60/20:20 (verde), E2-86/07:07 (rojo) y E3-94/03:03 (blue) LiFePO ₄ / CSP:PVDF	32
4.3	Voltamperometrías cíclicas obtenidas durante el proceso de estabilización del primer al quinto ciclo que se comparan para los tres electrodos a) E1-60/20:20 (verde), b) E2-86/07:07 (rojo), c) E3-94/03:03 (blue) LiFePO ₄ /CSP:PVDF y d) capacidad de las últimas CV.	33
4.4	Curvas de carga y descarga a diferentes velocidades para tres electrodos diferentes, a) E1-60/20:20, b) E2-86/07:07, c) E3-94/03:03 LiFePO ₄ /CSP:PVDF y d) gráfica de capacidad respecto a ciclos.	35
4.5	Eficiencia de los electrodos E1-60/20:20 (verde), E2-86/07:07 (rojo) y E3-94/03:03 (azul) LiFePO ₄ /CSP:PVDF tomando como referencia la capacidad teórica del LiFePO ₄	36
4.6	Representación de la inserción de Li ⁺ en el material activo adaptadas de 109 en función de la distribución de los aditivos a) exceso de aditivos b) adecuada distribución y c) aditivos insuficientes.	36
4.7	Representación de la inserción de Li ⁺ en el material activo adaptadas de 109 en función de la distribución de los aditivos a) exceso de aditivos b) adecuada distribución y c) aditivos insuficientes.	38
4.8	Puntos de evaluación por EIS para una descarga a 0.1C para un electrodo de 86/07:07 LiFePO ₄ /CSP:PVDF	40
4.9	Diagramas de Nyquist de un espectro de impedancia para una celda de configuración de dos electrodos para a) E1-60/20:20, b) E2-86/07:07 y b) E3-94/03:03 LiFePO ₄ /CSP:PVDF.	41
4.10	Coefficientes de difusión para tres electrodos diferentes a) con respecto a la fracción de litio intercalado, b) con respecto al E vs Li ^o , c) a diferentes C-Rate, d) Resumen de los coeficientes de difusión reportados en la literatura.	42
4.11	Primer ciclo de carga y descarga para un electrodo de 86/07:07 LiFePO ₄ /CSP: PVDF con protocolo de a) carga constante-descarga variable y b) descarga variable-carga contante.	44

4.12 Segundo ciclo de carga y descarga para un electrodo de 86/07:07 LiFePO ₄ /CSP:PVDF con protocolo de a) carga constante-descarga variable y b) descarga variable-carga contante.	45
4.13 Representación de a) vaciado completo de la fase sólida a velocidades de carga bajas y b) vaciado parcial de la fase sólida a velocidades de carga altas.	46
5.1 Representación del sistema de la semi celda de configuración Li ^o / 1M LiPF ₆ en 1:1:1 EC:DMC:EMC/LiFePO ₄ /CSP:PVDF a modelar con la conceptualización del cátodo poroso compuesto a las diferentes escalas.	49
5.2 Coordenada de reacción para la reacción de intercalación de Li ⁺ en FePO ₄ /LiFePO ₄	60
5.3 Respuesta de sensibilidad del modelo a parámetros de transporte: coeficiente de difusión superficial efectiva de la fase sólida, coeficiente de difusión de la fase líquida y conductividad electrónica efectiva durante la descarga de un electrodo de LiFePO ₄ /CSP:PVDF (86/07:07) considerando una corriente constante equivalente a 0.1 C.	67
5.4 Influencia del factor pre exponencial de la constante de intercalación para la descarga de un electrodo de LiFePO ₄ /CSP:PVDF (86/07:07) considerando una corriente constante a 0.1 C.	68
5.5 Influencia de la fracción de la fase sólida en la descarga de un electrodo de LiFePO ₄ /CSP:PVDF (86/07:07) considerando una corriente constante a 0.1 C.	68
5.6 Influencia del coeficiente de transporte interfacial durante la descarga de un electrodo de LiFePO ₄ /CSP:PVDF (86/07:07) considerando una corriente constante a 0.1 C.	69
5.7 Influencia del factor de efectividad durante la descarga de un electrodo de LiFePO ₄ /CSP:PVDF (86/07:07) considerando una corriente constante a 0.1 C.	70
5.8 Vista esquemática de la sección transversal y el transporte de Li ⁺ en las direcciones cristalográficas en el material activo.	71
5.9 Valores del coeficiente de actividad para los electrodos E1-60/20:20 (verde), E2-86/07:07 (rojo) y E3-94/03:03 (azul) de LiFePO ₄ /CSP:PVDF a diferentes velocidades de descarga	72
5.10 Ajuste de datos experimentales para los electrodos a) E1-60/20:20 (verde), b) E2-86/07:07 (rojo) y E3-94/03:03 (azul) LiFePO ₄ /CSP:PVDF y d) comparación en términos de la efectividad a diferentes velocidades.	73
5.11 Simulación dinámica para un electrodo, E2-86/07:07 LiFePO ₄ /CSP:PVDF cambiando la velocidad de ciclado durante la descarga de la celda.	75
A.1 (a) Representación de la celda de almacenamiento con un (b) electrodo poroso compuesto por LiFePO ₄ /Csp:PVDF y una solución electrolítica 1M de LiPF ₆ en un 1:1:1 EC:DMC:EMC. (c) Un elemento de volumen representativo de un electrodo compuesto poroso. La geometría se toma como pseudo unidimensional. (d) Elemento de volumen equivalente con poros rectos que también se conoce como modelo de Levie.	91

Índice de tablas

1	Governing equations describing the mass transfer and charge transfer in lithium half-cell configuration.	xv
2	Parameters used for the solution and evaluation of the model.	xvi
2.1	Ecuaciones del modelo P2D para describir la descarga de la celda de almacenamiento	14
5.1	Modelo de medio efectivo para describir el comportamiento electroquímico durante la descarga de la celda para un cátodo de $\text{LiFePO}_4/\text{CSP:PVDF}$	62
5.2	Valores de corriente aplicada y capacidad máxima de sitios activos para la intercalación de Li^+ en los tres electrodos a diferente velocidades de ciclado.	63
5.3	Parámetros utilizados para la solución del modelo	64

Nomenclatura

Υ	Eficiencia de la descarga.
A_D	área bajo las curvas de descarga (W h g^{-1})
A_i	área de referencia (W h g^{-1})
$c_{teorica}$	Concentración teórica ($\text{mol}_{Li^+} m_{LiFePO_4}^3$)
$c_{Li^+}^s$	Concentración en la fase sólida (mol m^{-3})
$c_{Li^+,s}$	Concentración de Li^+ en el separador (mol m^{-3})
$c_{Li^+,c}^s$	Concentración de Li^+ en la fase sólida del cátodo (mol m^{-3})
$c_{Li^+,c}^l$	Concentración de Li^+ en la fase líquida del cátodo (mol m^{-3})
c_i	Concentración de la especie i
c_i^0	Concentración de referencia
$D_{Li^+}^s$	Coefficiente de difusión de Li^+ en el separador ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{efs}^s	Coefficiente de difusión superficial efectivo de Li^+ en la fase solida ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{ef}^l	Coefficiente de difusión efectivo de Li^+ en la fase líquida ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
\tilde{D}_i	Coefficiente de difusividad química de la especie i
e	Carga elemental
E	Potencial de celda (V)
E^0	Potencial de equilibrio (V)
E_{celda}	Potencial de la celda (V)
R	Constante de los gases, ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
T	Temperatura absoluta, (K)
n	número de electrones involucrados en la reacción
F	Contante de Faraday (96485 C mol^{-1})
σ	Coefficiente de Warburg
f_i	Coefficiente de actividad
i_{ap}	Densidad de corriente aplicada (A m^{-2})
\mathbf{i}_l	densidad de corriente de la fase líquida
k_i^o	Contante de intercalación estándar
k_d^o	Constante de des intercalación estándar.
k_i	Constante de intercalación
k_d	Constante de des intercalación
$k_s a_i$	Coefficiente de transporte de masa inter partícula ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
k_B	Constante de Boltzmann
N_i	Flux de la especie i
q_{LiFePO_4}	Sitios ocupados por el Li^+ en el material activo (mol g^{-1})
$q_{Li_yFePO_4}$	Capacidad total de sitios disponibles para la intercalación del Li^+ (mol g^{-1})
$q_{m\acute{a}x}$	Capacidad máxima del electrodo (mol g^{-1})
R_i	Reacción de intercalación de Li^+ en el LiFePO_4 ($\text{mol m}^3 \text{s}^{-1}$)
\tilde{z}_i	Carga de la especie iónica i

$\tilde{\mu}_i$	Potencial electroquímico
μ_i	Potencial químico
μ_i^0	Potencial químico estándar
ϕ^s	Potencial de la fase sólida (V)
ϕ^l	Potencial de la fase líquida (V)
ϕ_s	Potencial del electrolito en el separador (V)
ϕ_c^s	Potencial de la fase sólida del cátodo (V)
ϕ_c^l	Potencial de la fase líquida del cátodo (V)
η_{Ap}	Factor de efectividad en el material activo
σ_i	Conductividad de la especie i
σ_{eff}	Conductividad eléctrica efectiva de la fase sólida (S m ⁻¹)
κ_{eff}	Conductividad iónica efectiva de la fase líquida (S m ⁻¹)
ρ_{Cell}	Densidad del material activo en el electrodo (gma m ⁻³)
ρ_e	Densidad de carga
ρ_{ma}	Densidad del material activo ($g_{LiFePO_4} m^3_{LiFePO_4}$)
α	Factor de simetria
ΔS	Entropía estándar de activación
$\Delta H_{0c}^\#$	Entalpía estándar de activación

Resumen:

El presente trabajo de investigación aborda el análisis teórico y experimental de las interacciones entre los distintos mecanismos de transporte y cinéticos que ocurren durante un proceso de descarga de una celda en una batería de ion Li^+ (LiB, por sus siglas en inglés). Se diseñaron experimentos específicos que consideran la influencia de las condiciones iniciales y de la composición de los distintos elementos la fase sólida del cátodo en el comportamiento de una media celda utilizando Li metálico como ánodo y una solución 1M de LiPF_6 en 1:1:1 EC:DMC:EMC como electrolito. Los experimentos de carga y descarga combinados elucidaron que las condiciones iniciales de ciclado influyen en la respuesta global de la celda. Esto se relacionó con limitaciones de transporte de masa en el material activo teniendo como termino fuente los gradientes de concentración y la cantidad de sitios disponibles para la intercalación, después de un proceso de carga. Se realizó un estudio de transferencia de masa determinando los coeficientes de difusión mediante impedancia. Se identificó, contrario a lo que se reporta en la literatura, que estos coeficientes no caracterizan al transporte difusivo dentro del material activo, sino a la difusión en la superficie de la fase sólida en contacto con el electrolito. Además se identificó que esta difusión está en función de la velocidad de ciclado, y de la composición de los materiales en la fase sólida.

Se modela el comportamiento electroquímico de un cátodo de LiFePO_4 /Carbón súper-p:PVDF durante la descarga de una LIB. El modelo de medio efectivo que se desarrolló se basa en la teoría del electrodo poroso y en los principios de cinética y fenómenos de transporte. No se considera la conceptualización de la partícula del material activo como la fase sólida y la combinación de dos dominios diferentes como es el caso de los modelos desarrollados en la literatura. El modelo que se desarrolla es pseudo heterogéneo, considera dos fases en el electrodo, la fase fluida que contiene al electrolito y la fase sólida que contiene a los tres componentes: LiFePO_4 /Carbón súper-p: PVDF. En las fases fluida y sólida se consideran dos balances, uno para la transferencia de masa y otro para la transferencia de carga. En la fase sólida se considera la intercalación mediante un modelo cinético que hace uso de la aproximación del campo medio, la ley de acción de masas cinética y la teoría del estado de transición. El modelo cinético se formuló como una función de la fracción de sitios disponibles para la intercalación del Li^+ , una variable que depende directamente de la cantidad de material activo en el electrodo y la capacidad específica de almacenamiento (mA h g^{-1}) de la celda y que es propio de cada material activo y de las condiciones de descarga a las que opera la celda. Para la determinar los parámetros de transporte y cinéticos presentes en el modelo, primero se realizó un estudio de sensibilidad. El análisis de estas simulaciones permitió identificar los parámetros que se deben determinar en el modelo por su impacto en la descripción de observaciones macroscópicas. Estos parámetros se estimaron ajustando las curvas de descarga experimentales obtenidas de las distintas composiciones de los electrodos y diferentes velocidades de descarga. Se determinó un único valor para el factor pre-exponencial de la constante el parámetro cinético de intercalación en la fase activa del electrodo. Los valores del coeficiente de transporte interfacial y el factor de efectividad, como se esperaba, son función de la composición de la fase activa y aditivos así como de las velocidades de descarga. El modelo es capaz de describir el comportamiento experimental del proceso, particularmente describió el potencial en función del tiempo de tres electrodos E1-60/20:20, E2-86/07:07 y E3-94/03:03 de LiFePO_4 /Carbón súper-p:PVDF incluso a velocidades altas (5C y 10C).

Experimental and mathematical characterization of electrochemistry, kinetics and transport phenomena involved in a Lithium-ion battery based on a $\text{LiFePO}_4/\text{Csp:PVDF}$ cathode.

PhD: Ilda O. Santos-Mendoza¹

Supervisor: Dr. Carlos Omar Castillo Araiza¹

Supervisor: Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas²

¹Laboratory of Reactor Engineering applied to Chemical and Biological Systems. Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. ²Departamento de Química. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina C.P. 09340, Ciudad de México, México

Abstract

This research work addresses the analysis of the interactions between the different transport and kinetic mechanisms that occur in a half-cell configuration using a $\text{LiFePO}_4/\text{Carbon super-p:PVDF}$ cathode. To gain a deeper understanding of these mechanisms, we developed a non-conventional experimental methodology and a novel effective medium model. First, the experimental protocol accounted for the effect of the composition of the active material and additives (E1-60/20:20, E2-86/07:07 and E3-94/03:03 of $\text{LiFePO}_4/\text{CSP:PVDF}$) on the state of charge, charge or discharge capacity, and efficiency of the lithium-ion half-cell. Second, to evaluate the influence of the initial concentration of Li^+ on transport and kinetic mechanisms, we implemented an experimental protocol accounting for the evaluation of the half cell at constant charge-variable discharge (CC-DV) and variable charge-constant discharge (CV-DC). Then, to obtain information on diffusion transport phenomena in the active material, we established a set of additional experiments determining toward electrochemical impedance spectroscopy (EIS) the diffusion coefficient at different levels of charge and discharge of the lithium-ion half-cell. Finally, experimental information led to the development of an effective pseudo heterogeneous 1D model that avoids the use of the particle conception and the uncertainties related to it, as considered in literature by most of the modeling works applying the well-known Newman's model conception. Experimentation and mathematical modeling allowed the identification of interparticle and intraparticle transport mechanisms as main processes limiting the macroscopic performance of the half-cell. Model output but specifically transport and kinetic parameters provided a qualitative and quantitative understanding of the interaction of the different mechanisms involved in the half cell. The cell model presented numerical and phenomenological confidence to be used in future investigations for the optimization of the discharge process through the obtaining of the optimal discharge rate and composition of the materials contained in the cathode of the half-cell configuration using metallic Li^0 as anode and 1M solution of LiPF_6 in 1:1:1 EC:DMC:EMC as the electrolyte.

Introduction

The increasing energy demand and the current pollution problems derived from the use of fossil fuels have led to the development of alternative power technologies based on renewable resources. The main disadvantage of this type of renewable energy production relates to the intermittency of its sources due to its fluctuating nature, i.e., wind power and solar power. Storage technologies can overcome this drawback when integrated into these technologies, smoothing the intermittency in solar and wind energy generation or shifting intermittent production to periods when the output is demanded the most. Lithium-ion batteries (LiBs) are, nowadays one of the most promising devices for the storage of large amounts of energy ¹. Due to their durability, reversibility, stability, low cost, and their high volumetric energy density, LiBs have, nowadays, been implemented in low and medium capacity electronic devices and, even, in hybrid or electric vehicles ². Nevertheless, yet these storage devices have a low specific storage capacity to be implemented in power technologies for renewable energy generation.

In the last two decades ¹⁻⁷, research has focused on offering a significant improvement in the design of batteries in terms of their specific storage capacity and power without increasing the cost. Most of the contributions have aimed their research at improving the performance of a LIB by implementing new synthesis methods ⁸, proposing new intercalation materials ⁹⁻¹¹, doping the intercalation material with diverse additives ^{12,13} proposing new electrolyte compounds, among others ^{14,15}. Nevertheless, despite the advances in improving the performance of LIBs, experimental developments based on chemical insights have reached a technological limit. A minor part of the investigations has led its research to improve the performance of a LiB by developing methodologies to have a deeper understanding of the relationship between the macroscopic performance of a LIB, its components, and the different kinetic and transport mechanisms involved in it. In the past few decades, both the *in situ*/operando characterization ^{5,16,17} and the multiscale modeling ^{5,18}, from the atomistic to the macroscopic scale, have contributed to this understanding into the cell. Although *in situ*/operando characterization has significantly led to a more profound understanding of the performance of a battery, its utilization requires high-cost facilities being yet inaccessible for most of the researches worldwide. Besides, *in situ*/operando characterization has been normally performed under restricted operating conditions being different from those at which a cell can be exposed in its lifetime ^{4,19}. In terms of modeling, it has been accessible for researches, nevertheless, atomistic calculations have not described properly the synergetic interaction between kinetics and diffusive phenomena into the active phase of the intercalation material ²⁰. On the other hand, although microscopic modeling, using effective medium approximations, has described properly observations in a cell, today's models are based on several questionable pseudo-empirical foundations ^{21,22} leading to the apparent interpretation of the results and, hence, impeding to have a larger understanding of the impact of each transport or intercalation mechanism on the macroscopic performance of the cell in a battery ^{23,24}.

Although there are many challenges, the continuous research of *in situ*/operando characterization and multiscale modelling would, definitely, lead to having a better understanding of the mechanism involved in a cell in a battery, which in turn would lead to its optimization and intensification and, hence, its integration into renewable power technologies in the near future. In the search of this global goal, the present work aims at addressing the analysis of the interactions between the different transport and kinetic mechanisms that occur in a half-cell configuration using a LiFePO₄/CSP: PVDF cathode of a Li⁺ ion half-cell by developing both a non-conventional experimental methodology and a novel effective medium model based on the porous electrode theory but that avoids the use of the particle conception and the uncertainties related to it, as considered in literature by most of the modeling works applying the well-known Newman's battery conception

Methodology

The experimentation accounted for the preparation, characterization, and evaluation of a half-cell configuration using metallic Li^o as anode and 1M solution of LiPF₆ in 1:1:1 EC:DMC:EMC as the electrolyte. Figure 1S displays a schematic representation of the Lithium half-cell configuration evaluated during this research. Different compositions of the active material and additives along with dynamic experiments varying the initial concentration of intercalated Li⁺, were evaluated to elucidate the impact of transport phenomena on the intercalation kinetics and, hence, on the performance of the cathode in the half-cell configuration. First, the conventional protocol for charging and discharging a cell was considered for the electrodes with varying composition of the active materials and additives: E1-60/20:20, E2-86/07:07 and E3-94/03:03 of LiFePO₄/CSP: PVDF, at different speeds (0.1-10 C). Then a non-conventional protocol consisting of constant charge-variable discharge (CC-DV) and variable charge-constant discharge (CV-DC) was implemented to evaluate the influence of the initial concentration of Li⁺ in the active material on kinetics and transport phenomena and, thus, on the state of charge, in the charge or discharge capacity, and efficiency of the lithium-ion half-cell. Finally, a set of experiments was designed to obtain information on diffusion transport phenomena in the active material by the determination of the diffusion coefficient toward electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at different levels of charge and discharge of the lithium-ion half-cell. For all cases, experimental reproducibility was guaranteed by implementing a stabilization protocol based on the cyclic voltammetry technique.

The theoretical part accounted for the development of an effective medium mathematical model which was based on the porous electrode theory, electrochemical kinetic fundamentals, and reactor engineering fundamentals. The model was only developed for the half-cell discharging process since its description fulfilled the objective of this work which aimed at gaining knowledge of the interaction of the different mechanisms involved during the operation of the battery. Nevertheless, the procedure followed herein can be extrapolated to describe the charging process. The model, named here in as pseudo-heterogeneous 1D model, considered two phases in the electrode, the fluid phase containing the electrolyte and the solid phase containing the intercalation material and additives: LiFePO₄/CSP:PVDF. Every phase considered the corresponding governing equations for describing mass transfer and charge transfer. In the solid phase, intercalation kinetics made use of the mean-field approximation, the law of kinetic mass action, and the theory of the state of transition. It is worth stressing that the kinetic model related to the fraction of sites available for Li⁺ intercalation, a variable that depends on the amount of active material contained in the electrode and its specific storage capacity (mA h g⁻¹) which in turns is specific for each active material and the operating conditions applied during the cell charge and discharge processes. Experiments were, in this sense, designed to determine the specific storage capacity (mA h g⁻¹) of the half-cell as a function of the operating C-rate, allowing the determination of the maximum capacity of active sites available for the intercalation of Li⁺ per gram of LiFePO₄ (mol_{Li⁺}g_{LFP}⁻¹). This kinetic approach provided a novel conceptualization of the Li⁺ ion intercalation reaction in the active phase, removing the empiric limitations contained in the state-of-the-art battery kinetic models. Table 1S presents the governing equations describing the mass transfer and charge transfer in lithium half-cell configuration.

To determine the transport and kinetic parameters involved in the cell model the following reasoning took place. The sensitivity of the model to the different transport and effective kinetic parameters was first performed. The analysis of simulations allowed the identification of those parameters significantly affecting the description of macroscopic observations, the cell potential as

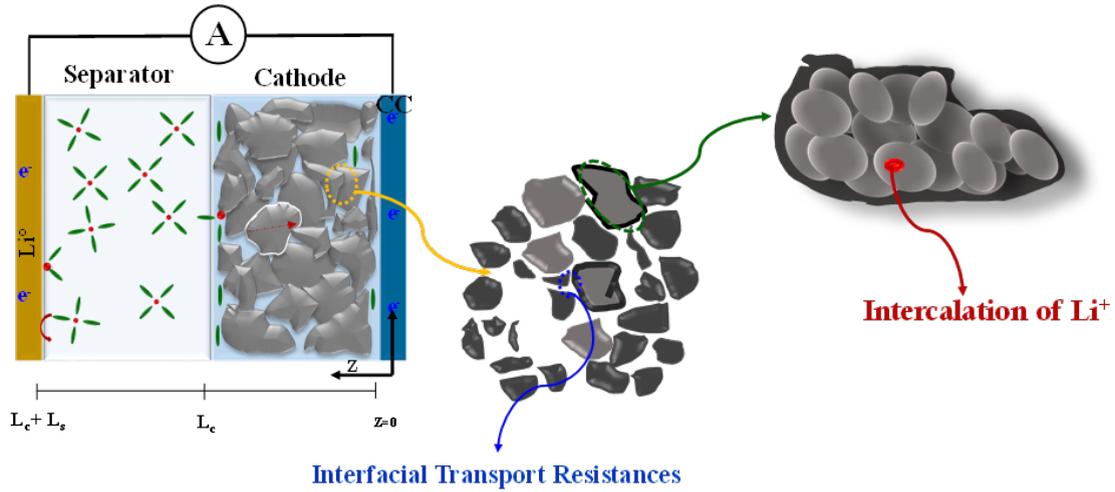


Figure 1: Conceptual representation of semi-cell system in a $\text{Li}^\circ/1\text{M LiPF}_6$ configuration in 1:1:1 EC:DMC:EMC/ LiFePO_4 /CSP:PVDF to model the composite porous cathode, where L_c is the electrode thickness and L_s is the thickness of the separator.

a function of the discharge time. Then, parameters affecting the sensitivity of the macroscopic cell response were determined by using specific experiments, varying the composition of the solid phase in terms of LiFePO_4 / Carbon super-p:PVDF and varying the discharge rates, designed for having larger certainty on their determination by parameter estimation; while the remaining parameters were obtained out of literature. Table 2S displays the value of the parameters involved in the model given in Table 1S.

Table 1: Governing equations describing the mass transfer and charge transfer in lithium half-cell configuration.

Cathode Model		
Solid phase of cathode	z=0	z=L_c
$\varepsilon_s \frac{\partial c_{Li^+,c}^s}{\partial t} = \varepsilon_s D_{efs,c}^s \frac{\partial^2 c_{Li^+,c}^s}{\partial z^2} + \varepsilon_s k_s a_i \left(c_{Li^+,c}^l - c_{Li^+,c}^s \right) + \eta_{Ap} R_i$ $\frac{\partial}{\partial z} \left(\sigma_{eff} \frac{\partial \phi_c^s}{\partial z} \right) = F \eta_{Ap} R_i$ $t = 0, c_{Li^+,c}^s = c_{Li^+,c,ss}^s; \phi_c^s = \phi_{c,ss}^s$	$\frac{\partial c_{Li^+,c}^s}{\partial z} = 0$ $\sigma_{eff} \frac{\partial \phi_c^s}{\partial z} = i_{ap}$	$D_{Li^+} \frac{\partial c_{Li^+}}{\partial z^2} = D_{efs,c}^s \frac{\partial c_{Li^+,c}^s}{\partial z^2}$ $\frac{\partial \phi_c^s}{\partial z} = 0$
Liquid phase of cathode	z=0	z=L_c
$\varepsilon_l \frac{\partial c_{Li^+,c}^l}{\partial t} = \varepsilon_l D_{ef,c}^l \frac{\partial^2 c_{Li^+,c}^l}{\partial z^2} - \varepsilon_s k_s a_i \left(c_{Li^+,c}^l - c_{Li^+,c}^s \right)$ $\frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_{eff} \frac{\partial \phi_c^l}{\partial z} \right) + \frac{2RT}{F} (1 - t_+) \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_{eff} \frac{\partial \ln c_{Li^+,c}^l}{\partial z} \right) = zF \left[\varepsilon_s k_s a_i \left(c_{Li^+,c}^l - c_{Li^+,c}^s \right) \right]$ $t = 0, c_{Li^+,c}^l = c_{Li^+,c,ss}^l; \phi_c^l = \phi_{c,ss}^l$	$\frac{\partial c_{Li^+,c}^l}{\partial z} = 0$ $\frac{\partial \phi_c^l}{\partial z} = 0$	$D_{Li^+} \frac{\partial c_{Li^+}}{\partial z^2} = D_{ef,c}^l \frac{\partial c_{Li^+,c}^l}{\partial z^2}$ $\kappa_{Li^+} \frac{\partial \phi_s}{\partial z} = \kappa_{eff} \frac{\partial \phi_c^l}{\partial z}$
Separator	z=0	z=L_c+L_s
$\frac{\partial c_{Li^+,s}}{\partial t} = D_{Li^+}^s \frac{\partial^2 c_{Li^+,s}}{\partial z^2}$ $\left(\kappa_{Li^+} \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial z^2} \right) + \frac{2RT}{F} (1 - t_+) \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_{Li^+} \frac{\partial \ln c_{Li^+,s}}{\partial z} \right) = 0$ $t = 0, c_{Li^+,s} = c_{Li^+,s,ss}; \phi_s = \phi_{s,ss}$	$c_{Li^+} = c_{Li^+,c}^l$ $\phi_s = \phi_c^l$	$D_{Li^+} \frac{\partial c_{Li^+}}{\partial z} = \frac{(1 - t_+^o) i_{ap}}{F}$ $\kappa_{Li^+} \frac{\partial \phi_s}{\partial z} = 0; \phi_s = 0$
Kinetic		
<p>The reaction of intercalation R_i is defined by:</p> $R_i = \rho_{Cell} \frac{dq_{Li_y FePO_4}}{dt} = k_i c_{Li^+}^s (q_{max,c} - q_{Li_y FePO_4}) - k_d q_{Li FePO_4}$ $t = 0 \quad q_{Li_y FePO_4} = 0$	<p>Where:</p> $k_i = k_i^o \exp \left(\frac{-\alpha F (E - E^0)}{RT} \right)$ $k_d = k_d^o \exp \left(\frac{(1 - \alpha) F (E - E^0)}{RT} \right)$	

Table 2: Parameters used for the solution and evaluation of the model.

Symbol	Parameters for the model LiFePO ₄ /C-super p-PVDF		
	Units	Value	Source
L_c	m	1×10^{-5}	Experimental device
L_s	m	6.0×10^{-6}	Experimental device
A	m ²	2.54×10^{-2}	Experimental device
ε_ℓ	m ⁻³	0.6-0.2	Adapted from literature ³⁰⁻³²
ε_s	m _ℓ ³ m _E ⁻³	0.4-0.8	Adapted from literature ³⁰⁻³²
t_+		0.363	From literature ³³
σ_{eff}	S m ⁻¹	$9.1 \times 10^1 - 9.5 \times 10^3$	This work
κ_{eff}	S m ⁻¹	1.1	From literature ³³
a_i	m ⁻¹	0.045	Experimental characterization
q_T	mol kg ⁻¹	6.3389	Estimated for LiFePO ₄
D_{efs}^s	m ² s ⁻¹	$3.6 \times 10^{-18} - 6 \times 10^{-12}$	Experimental and literature
D_{ef}^ℓ	m ² s ⁻¹	$3.6 \times 10^{-11} - 6 \times 10^{-18}$	From literature
$k_s a_i$	h ⁻¹	5-50	This work
k_i°	m _s ³ g ⁻¹ (mol h m _c ²) ⁻¹	5.9134×10^4	Estimated in this work
$i_{applied}$	mA	0.1417 at 1C	Operating condition for E1-60/20:20 electrode
q_{max}	mol g ⁻¹	$5.29 \times 10^{-3} - 2.14 \times 10^{-3}$	Operating condition for E1-60/20:20 electrode
$i_{applied}$	mA	0.418 at 1C	Operating condition for E2-86/07:07 electrode
q_{max}	mol g ⁻¹	$5.70 \times 10^{-3} - 2.14 \times 10^{-3}$	Operating condition for E2-86/07:07 electrode
$i_{applied}$	mA	0.5129 at 1C	Operating condition for E3-94/03:03 electrode
q_{max}	mol g ⁻¹	$5.48 \times 10^{-3} - 2.41 \times 10^{-3}$	Operating condition for E3-94/03:03 electrode

Results

Experimental analysis.

Based on the protocol aimed at confirming the reproducibility of the experimentation, the cell stabilized after the second cycle in the cyclic voltammetry. In different words, two cycles out of five were enough to stabilize the mechanisms -formation of passive layers or the wettability of the solid phase-involved during the start-up of the lithium cell evaluating different solid-phase composition at different charging and discharging rates. Results varying the solid phase composition in the cathode gave information on its effect on the macroscopic performance of the cell as a consequence of its effect on interfacial transport phenomena and kinetic intercalation mechanisms, vide Figure 2S.

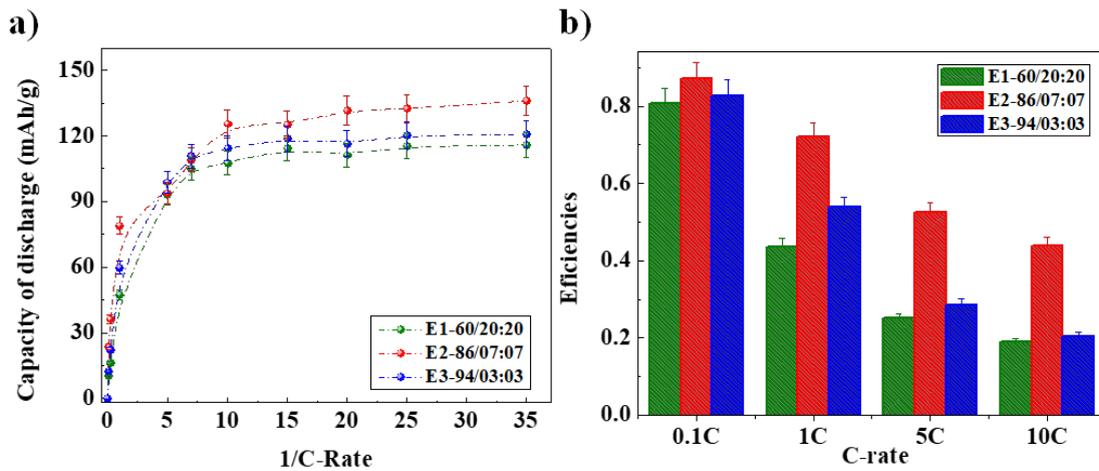


Figure 2: a) Maximum capacity and b) efficiency for the discharging process as function of the C-rate for an electrode for 60/20:20 (green), 86/07:07 (red) y 94/03:03 (blue) LiFePO₄/ CSP:PVDF.

Specific storage capacity varied from 53.9 to 150 mA h g⁻¹ for the composition of E1-60/20:20, from 55 to 158 mA h g⁻¹ for composition of E2-86/07:07, and from 60.4 to 148 mA h g⁻¹ for the composition of E3-94/03:03. The efficiency of the cell, considering the theoretical capacity of the electrode as the reference, varied from 0.19 to 0.80 for E1-60/20:20, from 0.44 to 0.87 for E2-86/07:07, and from 0.20 to 0.82 for E3-94/03:03. The influence of the composition of the solid phase on the cell efficiency indicated how the lower the additive amount the lower the conduction of electrons at the solid interface, no favoring kinetics and mass and charge transport into the active material; besides, the larger the additive amount the larger the conduction of electrons at the solid interface but the lower the interfacial transport of Li⁺ into the active material limiting the intercalation kinetic rate. Based on this methodology, the E2-86/07:07 presented the highest efficiency within the cells evaluated. To have the optimal composition of active material and additives, the development of a medium effective model including this type of experiments varying the composition of the material involved in the cathode is mandatory. However, this type of model, to the best of our knowledge, has not yet been developed in the open literature. For the E2-86/07:07, a relationship of the storage capacity regarding the discharging C-rate was also established, obtaining that its storage capacity ranged from 2.14x10⁻³ mol_{Li}⁺ g_{LFP}⁻¹ at 10C to 5.70x10⁻³ mol_{Li}⁺ g_{LFP}⁻¹ at 0.1C. This information, as mentioned in the methodology, feeds the thermodynamic parameter involved in the kinetic model that accounts for the maximum storage capacity of the active material in the solid phase.

The combined charging and discharging experiments elucidated that the initial cycling conditions influenced the macroscopic response of the cell, vide Figure 3S. The storage capacity of Li^+ in the active material during the discharging process was favored at a slower charging rate, 0.1C, having a specific storage capacity of $140 \text{ mA h g}^{-1} \pm 0.5$ at different discharging rates, 0.1C-10C. At these conditions, cell potential profiles maintained a similar behavior indicating that kinetics and transport phenomena impacted in similar magnitude the macroscopic performance of the cell. On the other hand, when the charging rate varied from 0.1C to 10C, and the cell was, in all experiments, discharged at a slow rate, 0.1C, the specific storage capacity of the cell was negatively affected. In this scenario, a charging rate of 10 C led to a specific storage capacity of 109 mA h g^{-1} , while a charging rate of 0.1 C led to a storage capacity of $152.4 \text{ mA h g}^{-1}$. This nonconventional experiment elucidated the effect of the initial concentration of Li^+ in the active material in the solid phase on the kinetic and intraparticle transport phenomena, and hence, on the macroscopic response of the cell in terms of its potential. Particularly, diffusional mass transport resistances in the active material due to concentration gradients rather than electronic conduction in it limits the availability of active sites for the intercalation and, thus, the macroscopic performance of the cell.

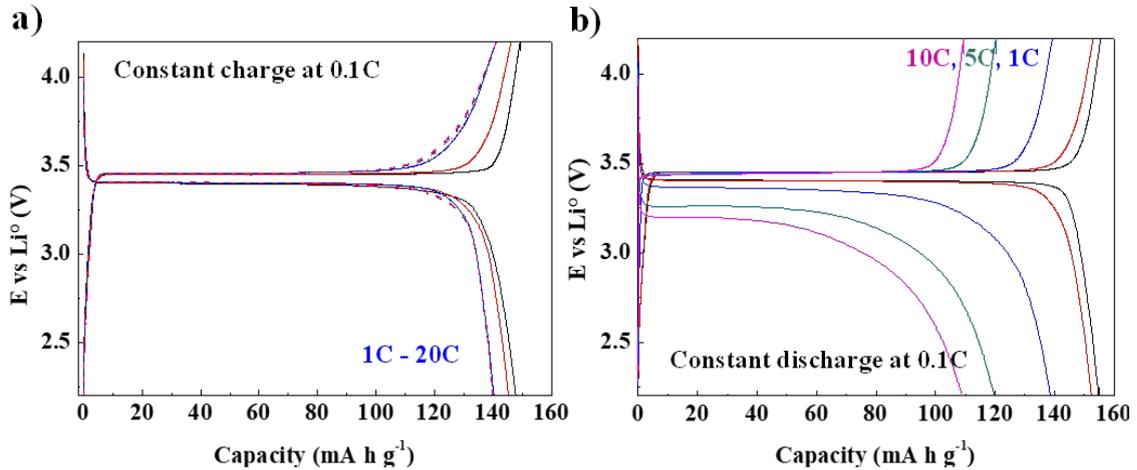


Figure 3: Charge and discharge combined experiments for E2-86/07:07 $\text{LiFePO}_4/\text{CSP:PVDF}$. a) constant charge-variable discharge and b) variable discharge-constant charge.

Experiments analyzing diffusion into the cell, vide Figure 4S, provided inferences on the apparent impact of diffusion phenomena into the solid phase at different state of charge (SOC). Diffusion coefficients, determined out of EIS at different charging and discharging states of the lithium-ion half-cell, ranged from 1×10^{-12} to $4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at studied operating conditions, being in the magnitude order reported in the literature³²⁻³⁴ for LiFePO_4 (1×10^{-16} to $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). The diffusion coefficient depended on the cycling rate (C-rate) and the composition of the materials in the solid phase. The slightly largest values of the diffusion coefficients, in general, related to the electrode E2-86/07:07. For this electrode, at the specific discharge rate of 0.1, the value of diffusion coefficient varied at different states of discharge, i.e., different fractions of sites occupied by Li^+ in the active material, having values of $1.739 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at a Li^+ fraction of 0.67 and $1.249 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at a Li^+ fraction of 0.91. According to the literature³¹, intraparticle diffusion limits intercalation kinetics at a Li^+ fraction larger than ca. 0.90; nevertheless, this result is not in agreement with our observations since differences in the diffusion coefficient at different SOC and C-rate were minimum.

To this end, although the magnitude of the diffusion coefficient slightly varied at different Li^+

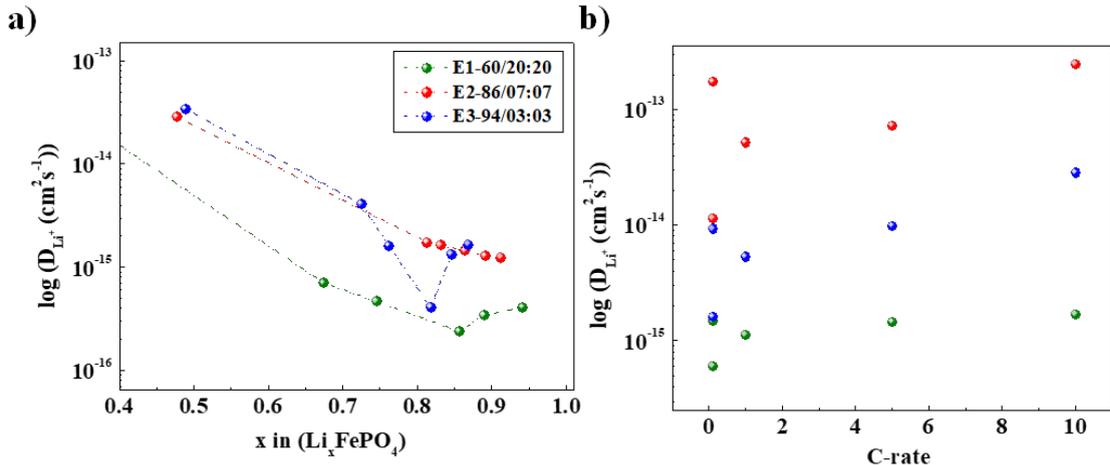


Figure 4: Conceptual representation of semi-cell system in a $\text{Li}^\circ/1\text{M LiPF}_6$ configuration in 1:1:1 EC:DMC:EMC/ LiFePO_4 /CSP:PVDF to model the composite porous cathode, where L_c is the electrode thickness and L_s is the thickness of the separator.

fractions in the active material, it cannot be conclusive since several inconsistencies have been observed in its determination as stated elsewhere³³. First, since a solid-state diffusion involves the atomistic scale, this parameter should be obtained by atomistic calculations rather than by using macroscopic observations obtained out of conventional characterization techniques, EIS, CV, or GITT^{19,32–34}. Second, atomistic calculations or macroscopic responses have not self-assured to be in diffusive control minimizing the impact of electronic conduction and intercalation kinetic resistances. Then, since this solid-state effective coefficient should be an intrinsic property of the active material, it should not depend on the operating conditions, including the state of charge or discharge, or the charging or discharging rate. In other words, the mass transfer flux into the active material should be the response variable being affected by operating conditions rather than the solid-state diffusion coefficient, as identified out of charge and discharge combined experiments. Finally, diffusion coefficients obtained out of *ab-initio* calculations are several magnitude orders different to those parameters obtained by experimentation. Therefore, diffusion coefficients seem to characterize diffusive transport at the solid phase interface rather than the intraparticle diffusion mechanism where atomistic phenomena are dominant. It somehow explains why the battery models reported in the literature^{25,27,35} without including the addition of empirical terms or parameters, are no sensitivity to the diffusion coefficient.

Theoretical analysis.

The pseudo heterogeneous 2D model developed in this research, from its novel conception to the determination of the parameters characterizing the kinetics and transport phenomena, described the macroscopic response of the three electrodes –E1-60/20:20, E2-86/07:07, and E3-94/03:03– at different C-rates (0.1C, 1C, 5C, and 10C), vide Figure 5S. An analysis of characteristic times and sensitivity of the model to its terms accounting for diffusive transport and charge limitations in the fluid phase showed a null effect of these mechanisms on the macroscopic response of the lithium-ion half-cell (results not shown here). Besides, transport and kinetic phenomena at the interface and inside the solid phase were identified as the dominant mechanisms affecting the macroscopic response of the cell at all operating conditions evaluated herein (results not shown here). The performance of the cell depended on the synergy of active material and additives and discharge rate, which in turn influenced electron conduction but also the concentration of Li^+ at the solid

phase interface which strongly impacted the intercalation kinetics and mass transfer flux into the active material.

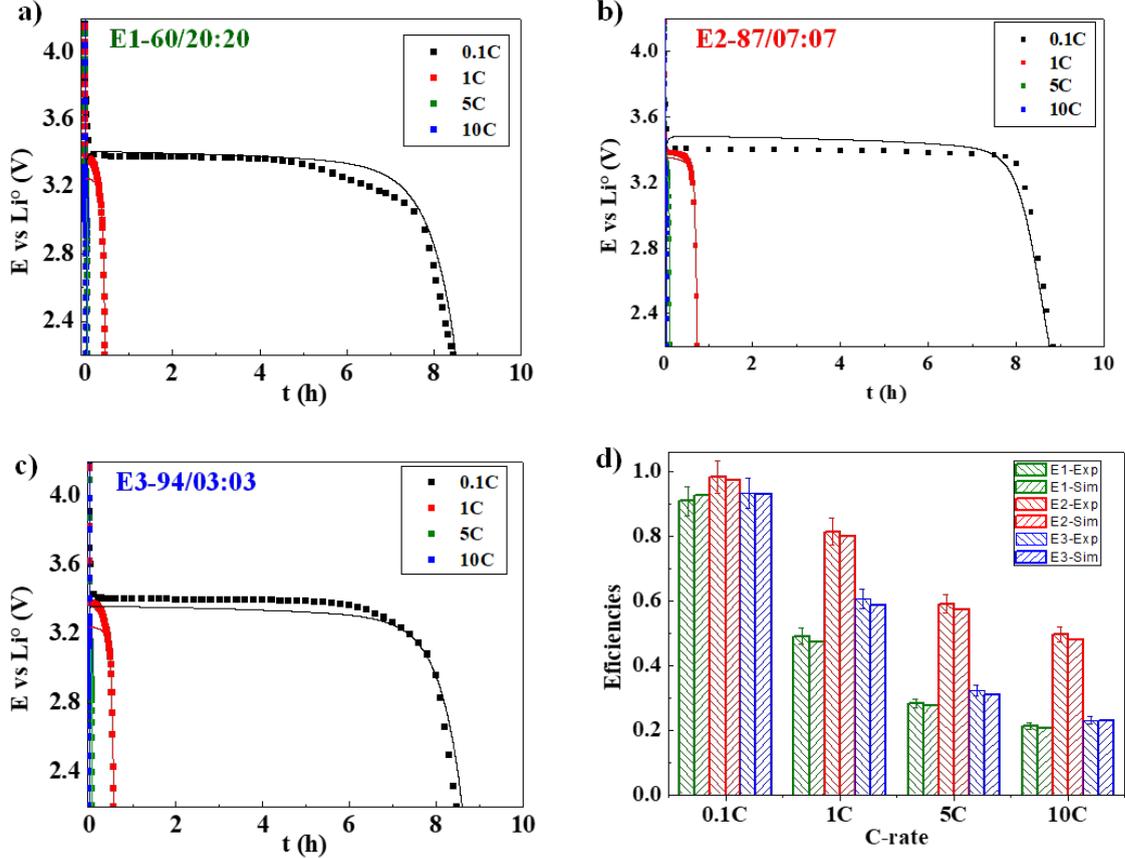


Figure 5: Description of experimental data for electrodes a) E1-60/20:20 (green), b) E2-86/07:07 (red) and c) E3-94/03:03 (blue) LiFePO₄/CSP:PVDF and d) in terms of the battery efficiency.

The kinetic constant, an effectiveness factor considering mass and transport resistances in the active material, and an interfacial mass transfer coefficient were identified as the essential parameters giving information on the mechanistic impact of the corresponding phenomena on the macroscopic response of the cell. Since these parameters were determined out of experiments varying the composition of the active material and additives in the solid phase and discharge rates, they presented phenomenological and statistical confidence. The pre-exponential factor of the kinetic constant presented a unique value, $5.9134 \times 10^{-4} \text{ m}_s^3 \text{ g}^{-1} (\text{mol h m}_c^3)^{-1}$, which is characteristic of the active material, being independent of the operating conditions. On the other side, the interfacial transport coefficient but essentially, the effectiveness factor, as expected, depended on both the composition of the active material and additives in the electrode and the discharge rates, vide Figure 6Sa. In the case of the effectiveness factor, this parameter ranged from 1 to 5 for E1-60/20:20, from 1 to 3 E2-86/07:07 and from 0.77 to 4 E3-94/03:03 at discharge rates of 0.1C to 10C, respectively. As suspected, the larger the effective factor, the larger the resistances in the active material but the lower the fraction of active sites available for the intercalation. A value of the effectiveness factor close to 1 suggested an adequate operation of the cell, obtaining in this situation, the largest specific storage capacity and the largest efficiency of the cell. On the other location, values of the effectiveness factor lower than 1 suggested intraparticle charge transport resistances due to a limited charge transport at the solid phase interphase.

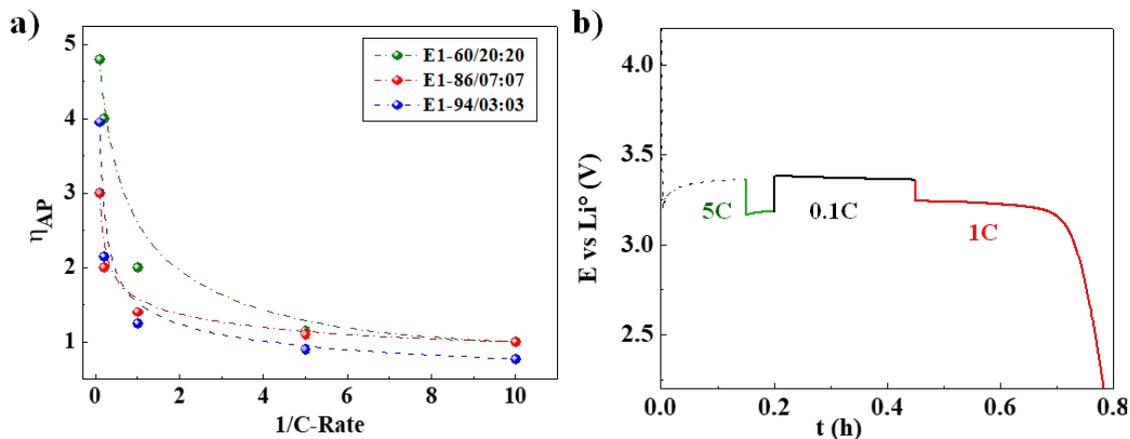


Figure 6: a) Effectiveness factor as a function of the composition of the active material and additives in the electrode and the discharge rates and b) dynamic simulations for the E2-86/07:07.

Finally, the cell model was examined evaluating its performance simulating the dynamic operation of the half-cell, vide Figure 6Sb. In these simulations, the discharging rate was dynamically varied while the charging rate was maintained in a fixed (constant) value. The model captured the effect of dynamic operating conditions on the kinetics related to the fraction of Li^+ in the active material and on the intraparticle transport resistances, obtaining, as supposed, responses of the potential of the cell with physical sense in terms of its efficiency.

Concluding remarks

Mathematical description, based on a novel cell model conception, and experimental evaluation of a lithium ion half-cell at different operating conditions, including the variation of charging and discharging rates, the initial concentration of Li^+ in the active material, and the composition of the active material and additives in the solid phase, allowed the identification of interparticle and intraparticle transport mechanisms as main processes limiting the macroscopic performance of the half-cell. Model output but specifically transport and kinetic parameters provided a qualitative and quantitative understanding of the interaction of the different mechanisms involved in the half cell. The cell model presented numerical and phenomenological confidence to be used in the optimization of the discharge process through the obtaining of the optimal discharge rate and composition of the materials contained in the cathode of the half-cell configuration using a foil of metallic lithium as anode and 1M solution of $LiPF_6$ in 1:1:1 EC:DMC:EMC as the electrolyte. Moreover, the methodology implemented in this contribution can be used in the near future to characterize transport and kinetic processes during the cell charging and to characterize other promising materials to be implemented in LIBs. Finally, it is expected that this kind of analysis allows the optimization but the intensification of LIBs to be integrated into renewable power technologies further.

Acknowledgements.

We would like to acknowledge Electrochemical Laboratory and the Dr. Ignacio Martinez for providing the equipment and comments for the experimental characterization. I. Santos Mendoza thanks to CONACYT for the PhD grant, to Laboratory of Reactor Engineering applied to Chemical and Biological and to Universidad Aut3noma Metropolitana for the support to this work.

Nomenclature

A	Electrode geometric area (m)
a_i	Interfacial contact area (m^{-1})
$c_{Li^+}^s$	Concentration of Li^+ in the solid phase (mol m^{-3})
$c_{Li^+,s}$	Concentration in the separator (mol m^{-3})
$c_{Li^+,c}^s$	Concentration of Li^+ in the solid phase of cathode (mol m^{-3})
$c_{Li^+,c}^l$	Concentration of Li^+ in the liquid phase of cathode (mol m^{-3})
$D_{Li^+}^s$	Diffusion coefficient of Li^+ in the separator ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{efs}^s	Diffusion coefficient superficial effective of Li^+ in the solid phase ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{ef}^l	Diffusion coefficient superficial effective of Li^+ in the liquid phase ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
E^0	Equilibrium potential (V)
E_{celda}	Potential of cell (V)
R	Ideal gas constant, ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
T	Temperature, (K)
F	Faraday constant (96485 C mol^{-1})
i_{ap}	Applied current density (A m^{-2})
k_i	Constant of intercalation
k_d	Constant of des-intercalation
$k_s a_i$	Interfacial transport coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
k_B	Boltzmann constant
q_{LiFePO_4}	Sites occupied by Li^+ in the active material (mol g^{-1})
$q_{\text{Li}_y\text{FePO}_4}$	Total capacity of available sites for collation of the Li^+ (mol g^{-1})
q_{max}	Maximum electrode capacity (mol g^{-1})
R_i	Intercalation reaction of Li^+ in the LiFePO_4 ($\text{mol m}^3 \text{s}^{-1}$)
ε_l	Liquid phase fraction
ε_s	Solid phase fraction
$\tilde{\mu}_i$	Electrochemical potential
ϕ^s	Potential in the solid phase (V)
ϕ^l	Potential in the liquid phase (V)
ϕ_s	Potential del electrolito en el separador (V)
ϕ_c^s	Potential in the solid phase in the cathode (V)
ϕ_c^l	Potential in the liquid phase in the cathode (V)
η_{Ap}	Effectiveness factor
σ_{eff}	Effective electrical conductivity of the solid phase (S m^{-1})
κ_{eff}	Effective ionic conductivity of the liquid phase (S m^{-1})
ρ_{Cell}	Density of the active material on the electrode (gma m^{-3})
α	Symmetry factor

References

1. Tomaszewska, A. et al. Lithium-ion battery fast charging: A review. *eTransportation* 1, 100011 (2019).
2. Scrosati, B. & Garche, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *J. Power Sources* 195, 2419–2430 (2010).
3. Zubi, G., Dufo-López, R., Carvalho, M. & Pasaoglu, G. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 89, 292–308 (2018).
4. Dong, K. et al. Non-destructive characterization of lithium deposition at the Li/separator and Li/carbon matrix interregion by synchrotron X-ray tomography. *Nano Energy* 62, 11–19 (2019).
5. Franco, A. A. et al. Boosting Rechargeable Batteries R&D by Multiscale Modeling: Myth or Reality? *Chem. Rev.* 119, 4569–4627 (2019).
6. Li, M., Lu, J., Chen, Z. & Amine, K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* 30, 1800561 (2018).
7. Nayak, P. K. et al. Review on Challenges and Recent Advances in the Electrochemical Performance of High Capacity Li- and Mn-Rich Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 8, 1702397 (2018).
8. Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. & Yushin, G. Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today* 18, 252–264 (2015).
9. Wood, M. et al. Chemical stability and long-term cell performance of low-cobalt, Ni-Rich cathodes prepared by aqueous processing for high-energy Li-Ion batteries. *Energy Storage Mater.* 24, 188–197 (2020).
10. Zhang, X. et al. Carbon coated nano-sized $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ porous microsphere cathode material for Li-ion batteries. *J. Power Sources* 448, 227438 (2020).
11. Cho, S.-J., Chung, C.-C., Podowitz-Thomas, S. & Jones, J. L. Understanding the lithium deficient $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ (x. *Mater. Chem. Phys.* 228, 32–36 (2019).
12. Andersson, A. S., Thomas, J. O., Kalska, B. & Haggstrom, L. Thermal Stability of LiFePO_4 Based Cathodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* 3, 66–68 (2000).
13. Bruce, P. G., Scrosati, B. & Tarascon, J.-M. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.* 47, 2930–2946 (2008).
14. Qi, X. et al. Understanding the influence of conductive carbon additives surface area on the rate performance of LiFePO_4 cathodes for lithium ion batteries. *Carbon N. Y.* 64, 334–340 (2013).
15. Zhao, H., Yang, M.-H., He, D. & Bai, J. Enhanced dielectric performance of polyvinylidene fluoride composites with an all-carbon hybrid architecture: vertically aligned carbon nanotube arrays on graphite nanoplatelets. *J. Mater. Chem. C* 4, 8911–8919 (2016).
16. Li, Y. et al. Dichotomy in the Lithiation Pathway of Ellipsoidal and Platelet LiFePO_4 Particles Revealed through Nanoscale Operando State-of-Charge Imaging. *Adv. Funct. Mater.* 25, 3677–3687 (2015).

17. Lim, J. et al. Origin and hysteresis of lithium compositional spatiodynamics within battery primary particles. *Science* (80-.). 353, 566–571 (2016).
18. Farkhondeh, M., Pritzker, M., Fowler, M., Safari, M. & Delacourt, C. Mesoscopic modeling of Li insertion in phase-separating electrode materials: application to lithium iron phosphate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 22555–22565 (2014).
19. Zhu, Y. & Wang, C. Strain accommodation and potential hysteresis of LiFePO₄ cathodes during lithium ion insertion/extraction. *J. Power Sources* 196, 1442–1448 (2011).
20. Zhou, X., Huang, J., Pan, Z. & Ouyang, M. Impedance characterization of lithium-ion batteries aging under high-temperature cycling: Importance of electrolyte-phase diffusion. *J. Power Sources* 426, 216–222 (2019).
21. Islam, M. S., Driscoll, D. J., Fisher, C. A. J. & Slater, P. R. Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the LiFePO₄ Olivine-Type Battery Material. *Chem. Mater.* 17, 5085–5092 (2005).
22. Delacourt, C. & Safari, M. Analysis of lithium deinsertion/insertion in Li_yFePO₄ with a simple mathematical model. *Electrochim. Acta* (2011). doi:10.1016/j.electacta.2011.03.030
23. Arora, P., Doyle, M. & White, R. E. Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 146, 3543–3553 (1999).
24. Ciucci, F. & Lai, W. Derivation of Micro/Macro Lithium Battery Models from Homogenization. *Transp. Porous Media* 88, 249–270 (2011).
25. Doyle, M., Newman, J., Gozdz, A. S., Schmutz, C. N. & Tarascon, J. Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* 143, 1890–1903 (1996).
26. Safari, M. & Delacourt, C. Mathematical Modeling of Lithium Iron Phosphate Electrode: Galvanostatic Charge/Discharge and Path Dependence. *J. Electrochem. Soc.* 158, A63–A73 (2011).
27. Farkhondeh, M. & Delacourt, C. Mathematical Modeling of Commercial LiFePO₄ Electrodes Based on Variable Solid-State Diffusivity. *J. Electrochem. Soc.* 159, A177–A192 (2011).
28. Srinivasan, V. & Wang, C. Y. Analysis of Electrochemical and Thermal Behavior of Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* 150, A98–A106 (2003).
29. Jokar, A., Rajabloo, B., Désilets, M. & Lacroix, M. Review of simplified Pseudo-two-Dimensional models of lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 327, 44–55 (2016).
30. Park, M., Zhang, X., Chung, M., Less, G. B. & Sastry, A. M. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *J. Power Sources* 195, 7904–7929 (2010).
31. Prosini, P. P. Modeling the Voltage Profile for LiFePO₄. *J. Electrochem. Soc.* 152, A1925–A1929 (2005).
32. Tang, K., Yu, X., Sun, J., Li, H. & Huang, X. Kinetic analysis on LiFePO₄ thin films by CV, GITT, and EIS. *Electrochim. Acta* 56, 4869–4875 (2011).

33. Santos-Mendoza, I. O., Vázquez-Arenas, J., González, I., Ramos-Sánchez, G. & Castillo-Araiza, C. O. Revisiting Electrochemical Techniques to Characterize the Solid-State Diffusion Mechanism in Lithium-Ion Batteries. *Int. J. Chem. React. Eng.* 17, (2019).
34. Deiss, E. Spurious chemical diffusion coefficients of Li⁺ in electrode materials evaluated with GITT. *Electrochim. Acta* 50, 2927–2932 (2005).
35. Doyle, M. Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. *J. Electrochem. Soc.* 140, 1526 (1993).

Chapter 1

Introducción

1.1 Motivación

La creciente demanda energética y los actuales problemas de contaminación derivados del uso de combustibles fósiles han llevado a la búsqueda de fuentes alternas de generación de energía con el fin de suplir la demanda y minimizar el impacto ambiental. Entre las alternativas de fuentes de generación de energía limpias, destacan las fuentes renovables; la mareomotriz, geotérmica, eólica, solar de las cuales México tiene un gran potencial en producción por su ubicación geográfica [1]. La principal desventaja de este tipo de generación de energía sigue siendo la intermitencia de sus fuentes, por lo que se requieren de dispositivos de almacenamiento de energía para ofrecer una solución integral, ya que al implementarse en la red de distribución eléctrica, se potencializaría su utilización abatiendo costos con el almacenamiento de energía en periodos altos de generación

Las baterías de ion litio (LiB) son uno de los dispositivos que se proyectan para el almacenamiento de grandes cantidades de energía por su durabilidad, reversibilidad, estabilidad, bajo costo y por su alta densidad de energía volumétrica [2]. Actualmente estas baterías se han implementado en dispositivos electrónicos de baja y mediana capacidad favoreciendo su portabilidad; y recientemente se han implementado en vehículos híbridos o eléctricos [3].

La investigación en baterías hoy en día se enfoca en ofrecer una mejora significativa en términos de capacidad de almacenamiento y potencia específicos sin aumentar el costo para poder competir con las aplicaciones actuales como los combustibles fósiles. Para ello diversas líneas de investigación se desarrollan en paralelo para proponer nuevos materiales de intercalación o mejoras de los materiales existentes, mediante dopado, método de síntesis o mezclas de materiales activos con propiedades diferentes, para maximizar la capacidad y potencial de las celdas [4,5] o nuevos métodos de síntesis [6].

No obstante, esto no se ha logrado, lo que indica que este tipo de estudios experimentales basados en la intuición química o en la propuesta de aproximaciones pseudo-heurísticas utilizando técnicas

de caracterización convencionales ha llegado a un límite. Una menor parte de las investigaciones, considera que la optimización e intensificación de las LiBs se basa en configuración de las celdas y de operación [2], y el modelamiento multi-escala [7] experimentales o teóricos, que permitan tener un mayor entendimiento de la relación entre los componentes, y su estructura, con los distintos mecanismos de transporte e intercalación en una celda lo cual permitirá el diseño de materiales aditivos que impacten positivamente en el funcionamiento de las celdas.

Experimentalmente, la propuesta de mejora en los componentes de la celda en una batería se han enfocado en relacionar su funcionamiento macroscópico con una caracterización in-situ y/o in-operando del material de intercalación [8–10]; mientras que teóricamente se ha utilizado el modelado a distintos niveles desde la escala atómica hasta la escala macroscópica, como herramienta para entender el comportamiento de los distintos mecanismos involucrados en estos dispositivos. Sin embargo, la caracterización in-situ y/o in-operando, además de ser todavía inalcanzable para varios laboratorios, se realiza bajo condiciones restringidas y/o diferentes a la que una celda está expuesta en su tiempo de vida [11,12].

Por otro lado, en términos de modelado en los estudios a la escala atómica todavía no se tiene la capacidad para describir la interacción entre los fenómenos cinéticos y difusivos en la fase activa del material de intercalación [13], mientras que, en la escala microscópica utilizando ecuaciones de medio efectivo, los modelos que se han desarrollado presentan limitaciones ya que se basan en aproximaciones pseudo-empíricas que aparentemente no respetan la hipótesis del continuo, y fundamentos cinéticos y de transporte [14,15]. Además consideran la reacción de intercalación en la fase sólida y que los procesos de transporte se llevan de manera indistinta en ambas fases; sólida y líquida del electrodo por lo que no permiten elucidar el impacto de cada mecanismo de transporte o intercalación en el funcionamiento macroscópico de la celda en una batería [16,17]. De tal forma que la complejidad del sistema, el análisis de los procesos fisicoquímicos y fenómenos de transporte asociados a una celda de almacenamiento requiere de una visión multidisciplinaria que integre la información de las diferentes escalas, diseño y análisis de datos experimentales y desarrollo de modelos que permita elucidar los diversos mecanismos involucrados para poder llevar a cabo la optimización e intensificación de esta clase de dispositivos.

1.2 Generalidades

1.2.1 Celdas de almacenamiento

Una celda de almacenamiento de ion litio se compone por dos colectores de corriente sobre los cuales se depositan una mezcla de materiales que forman el electrodo que incluyen un material de intercalación y dos materiales extras como aditivos para mejorar las propiedades de transporte y estabilidad mecánica. Entre los electrodos se encuentra un separador que impide el contacto de los electrodos y sobre el cuál se deposita una solución electrolítica de una concentración 1M de LiPF_6

en una mezcla de solventes orgánicos en proporción volumétrica 1:1:1 de etilen carbonato (EC), dimetil carbonato (DMC), etil-metil carbonato (EMC); que también se encuentra en los poros del electrodo. Los colectores de corriente se conectan a una fuente de poder que controla la corriente que se aplica y las condiciones de operación.

El funcionamiento de cualquier celda de almacenamiento de energía eléctrica requiere de una reacción de oxidación-reducción, para el caso de las baterías de litio esta reacción conlleva una intercalación del ion litio (Li^+) para balancear el exceso de carga que se produce cuando ocurre la reducción/oxidación del metal de transición u oxígeno de la estructura del material activo lo que permite la liberación de electrones que se transportan a través de los colectores de corriente. Para que esta reacción tenga lugar distintos mecanismos de transporte a nivel de la celda están involucrados [14,18]. En la figura 1.1 se ilustran los procesos de carga en color naranja y de descarga en color verde. Cuando se realiza el proceso de descarga, los Li^+ se mueven desde el ánodo a través del electrolito hasta el cátodo, donde están involucrados los siguientes mecanismos: 1) Reacción de oxidación de la estructura del material activo del ánodo, 2) transferencia de masa y carga en la fase sólida del ánodo, 3) solvatación del Li^+ en la interfase de la fase sólida/líquida del ánodo, 4) difusión y migración a través del electrolito en el separador, 5) transporte a través del electrolito en el cátodo, 6) transferencia de masa y carga en la interfase electrolito/sólido del cátodo, 7) desolvatación e inserción del Li^+ en la fase sólida, 8) difusión-intercalación del Li^+ acoplado con la conductividad electrónica en el material activo. En el proceso de carga los iones Li^+ se mueven desde el cátodo a través del electrolito hasta el ánodo siguiendo la misma secuencia de pasos descrita para la carga.

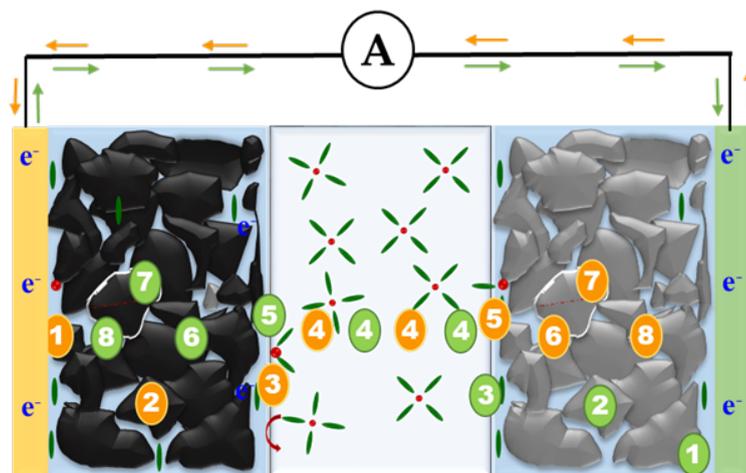


Figure 1.1: Representación de una celda de almacenamiento con electrodos porosos durante los procesos de carga y descarga. Los procesos de transporte e intercalación durante la carga se muestran en color naranja y los de descarga se muestran en color verde. 4

Es importante mencionar que en ánodos hechos a base de carbón, la (de) solvatación del Li^+ puede dar paso a una descomposición de los solventes del electrolito en la superficie de la fase sólida lo cual provoca que se depositen compuestos en la superficie de la fase sólida formando una capa estable que se conoce como interfase electrolítica sólida (Solid Electrolyte Interphase, SEI por sus

siglas en inglés) para el ánodo [19,20] e Interfase Electrolítica Catódica para el cátodo (Cathodic Electrolyte Interphase, CEI por sus siglas en inglés) [21] aunque esta última no es tan común como la primera. A pesar de que esta capa disminuye gradualmente la capacidad de los electrodos [22], también protege de la exfoliación del material activo y detiene la degradación impidiendo el paso de más moléculas de solvente [23,24] sin embargo en el cátodo no es tan importante como la que se forma en el ánodo por lo que generalmente se desprecia.

1.2.2 Material activo y aditivos para los electrodos

El comportamiento electroquímico de una celda de almacenamiento depende de muchos factores como la velocidad de carga y descarga [14,25,26] los componentes de los electrodos [27–29], propiedades como espesor y porosidad [26,30] así como de la química de los materiales [6,31,32]. Diversos materiales se han propuesto para el almacenamiento de energía, dichos materiales requieren cumplir con ciertas características como una capacidad de almacenamiento alta, reversibilidad, estabilidad, bajo costo y baja toxicidad; estas características dependen esencialmente de la estructura química de los materiales activos y de su interacción con los aditivos y la solución electrolítica. El LiFePO_4 es uno de los materiales activos que cumplen con estas características, por lo que en las siguientes líneas se presentan generalidades sobre su estructura química.

El LiFePO_4 presenta una estructura tipo que consiste en un marco polioxianiónico que contiene octaedros de LiO_6 y FeO_6 octaedros y tetraedros de PO_4 [31,33,34]. En esta estructura, se tienen fuertes enlaces covalentes P–O en los polianiones $(\text{PO}_4)^{3-}$ que estabilizan el oxígeno cuando está completamente cargado y evita la liberación de O_2 en estados de carga elevados. Los iones de Fe^{2+} divalentes ocupan el octaedro compartido en la esquina de la estructura cristalina. El P^{5+} se encuentra en sitios tetraédricos, y el Li^+ reside en cadenas de octaedros de borde compartido. Los octaedros de FeO_6 compartidos en la esquina de LiFePO_4 están separados por los átomos de oxígeno del anión PO_4^{3-} de tal forma que no se puede formar una red continua de FeO_6 , que da como resultado una conductividad electrónica pobre del LiFePO_4 . A temperatura ambiente, la conductividad electrónica del LiFePO_4 se encuentra en un rango 10^{-9} a 10^{-10} S cm^{-1} , la cual es baja comparada con otros materiales activos como el LiCoO_2 (10^{-3} S cm^{-1}) y LiMn_2O_4 (2×10^{-5} a 5×10^{-5} S cm^{-1}) [35].

Debido a la baja conductividad electrónica del LiFePO_4 , el uso de este material como electrodo de almacenamiento requiere de un aditivo que mejore el transporte de los electrones a los sitios donde sucede la reacción. El papel del aglomerante (binder) no sólo es el de unir el material activo y el conductor electrónico sino que juega un papel esencial en la unión entre la fase sólida y el colector de corriente, es decir, es el responsable de la integridad mecánica del composite. Por lo tanto, el material que se use como aglomerante debe cumplir con características de estabilidad electroquímica, seguridad, bajo costo y si es posible una adecuada conductividad iónica y electrónica [27]. Por otro lado, existen varios materiales a base de carbón que se han propuesto para utilizarse como aditivos conductores electrónicos como el carbón black, nano tubos de carbono, carbón activado, el

carbón mesoporoso y el grafeno 36. Los materiales más utilizados como aditivos en cátodos son el Carbón súper conductor (CSP) como conductor electrónico y el Polivinilo de di fluoruro (PVDF) para favorecer la integridad mecánica.

La solución electrolítica por su parte, se obtiene al disolver una sal de litio en una mezcla de solventes orgánicos, mismos que, a diferencia de los electrolitos acuosos, permiten trabajar en una ventana de potencial amplia sin que se lleven a cabo reacciones secundarias que minimicen la capacidad y potencia de la celda [37,38]. Existen diversos solventes que se utilizan para formular el electrolito, entre los que se incluyen el etilen-carbonato (EC), dimetil-carbonato (DMC), propilen-carbonato (PC), dietil-carbonato (DEC) y etil metil carbonato (EMC). La sal de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) destaca con respecto a otras sales de litio por su menor impacto ambiental, menor formación de la capa SEI, la mejor solubilidad y principalmente a que es menos corrosivo para los materiales que se utilizan como colector de corriente [38–40].

Trabajos recientes han demostrado que la cantidad de aditivos, carbón súper conductor y aglomerante, influyen en la respuesta de la celda, ya que la cantidad adecuada de estos aditivos puede mejorar la capacidad de la batería en términos de la densidad volumétrica o másica [41,42]. Lo anterior implica que mejorar el comportamiento y capacidad de los electrodos no solo depende del material activo sino también de la composición de los aditivos en los electrodos. En ese sentido, para implementar este tipo de dispositivos para aplicaciones a escalas mayores requiere entender no solo el comportamiento químico de los materiales activos sino su interacción con los aditivos, sin embargo esto es algo que se ha discutido como un aspecto secundario en la literatura.

1.2.3 Capacidad y potencial de una celda de energía

La figura 1.2 se presentan los principales materiales de intercalación utilizados en el ánodo y cátodo en función de su potencial estándar con respecto al litio metálico y capacidad específica de almacenamiento [43]. Entre los materiales anódicos se encuentra el grafito el cuál a pesar de tener una capacidad de 400 A h g^{-1} baja comparada con otros materiales ($400\text{-}800 \text{ A h g}^{-1}$) es uno de los más utilizados por su estabilidad y potencial estándar [6,43]. Por otro lado, los materiales de intercalación catódicos presentan una capacidad mucho menor que los anódicos (menos de 300 A h g^{-1}) por lo que son los responsables de limitar la capacidad de una celda. El potencial estándar de algunos de los materiales activos para el cátodo son superiores a los 4V, sin embargo la estabilidad electroquímica del electrolito no es suficiente para que se pueda operar en estos intervalos de potencial [3,38].

La diferencia de los potenciales estándar de los materiales activos en los electrodos determina el voltaje termodinámico que puede tener una celda.

$$\Delta E_{celda}^o = E_{anodo}^o - E_{catodo}^o \quad (1.1)$$

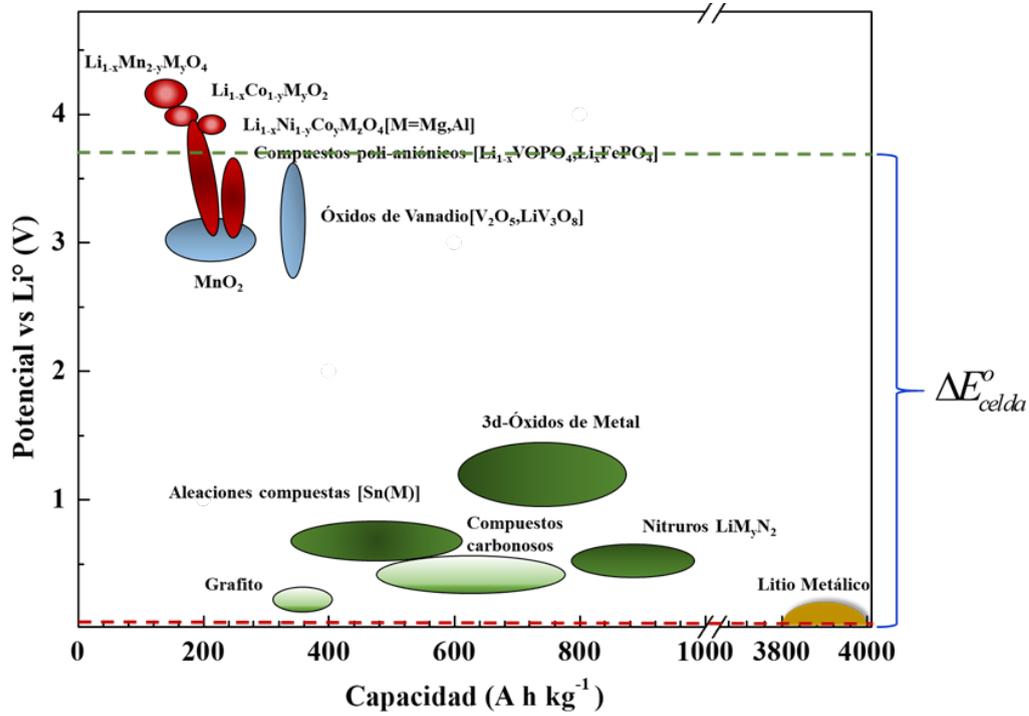


Figure 1.2: Potencial estándar de la celda y capacidad específica de los principales materiales utilizados como material activo en ánodos (verde) y cátodos (rojo y azul) de las celdas de Ion-Litio [43]

Sin embargo, las resistencias debidas al contacto entre los materiales y componentes de la celda, así como las limitaciones al transporte de carga y masa disminuyen el potencial de la celda, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Delta E_{celda}^{real} = \Delta E_{celda}^{o} - [(\eta_{ct})_a + (\eta_{ct})_c] - [(\eta_c)_a + (\eta_c)_c] - iR_i \quad (1.2)$$

El potencial real de la celda ΔE_{celda}^{real} , es igual al potencial de la celda teórico estándar (ΔE_{celda}^{o}) de los materiales activo del ánodo y cátodo menos la resistencias de transporte de carga o polarización por activación del ánodo $(\eta_{ct})_a$ y del cátodo $(\eta_{ct})_c$, menos las resistencias de transporte de masa o polarización por concentración del ánodo $(\eta_c)_a$ y del cátodo $(\eta_c)_c$ menos las resistencias adicionales debidas a los materiales, composición y/o operación (iR_i). La corriente (A) se relaciona con los mecanismos cinéticos es decir, con la velocidad para transportar un Coulomb por unidad de tiempo ($C t^{-1}$). De tal forma que el potencial real de la celda y la corriente de operación determinan la potencia de una celda.

$$P = i \cdot E_{celda}^{real} \quad (1.3)$$

Por otro lado, la capacidad de almacenamiento ($A h g^{-1}$) es función de la cantidad del material

activo en el electrodo. Se obtiene del producto de la corriente aplicada (A), por el tiempo total de la carga (h) o descarga entre la masa del material activo en el electrodo (g).

$$Capacidad = \frac{i_{ap}t}{m_{ma}} \quad (1.4)$$

Sin embargo, la potencia de la celda depende además de la corriente aplicada, del ΔE_{celda}^o , el cual se modifica durante el proceso de carga o descarga debido a la interacción de los distintos mecanismos de transporte e intercalación que tiene lugar en una celda. En este sentido, durante el tiempo que dure la carga o descarga de una celda de almacenamiento de energía se desea mantener constante el ΔE_{celda}^{real} esto implica tener menores resistencias al transporte de masa y carga.

1.2.4 Curvas de carga y descarga

La respuesta que se obtiene del potencial en función del tiempo o de la capacidad por unidad de masa del material activo se conoce como curva de carga o descarga, ver la figura 1.3. Para un cátodo de LiFePO_4 ; que material de interés en esta investigación, estas curvas se caracterizan por presentar tres etapas particulares. Para el caso de la descarga, la primera etapa se distingue por una caída de potencial significativo que se asocia con las pérdidas de capacidad por la activación del sistema y específicamente por las resistencias de contacto entre los componentes de la celda [44], la segunda es una etapa pseudo-estacionaria, donde tanto los mecanismos de transferencia de carga en las fases fluida y sólida como la reacción de intercalación coexisten. La etapa final corresponde a una caída del potencial, que sucede a una velocidad menor que la caída de potencial que se tiene en la primer etapa; esta se ha reportado relacionado a nivel atómico con la transformación de la estructura cristalina del material activo [45,46], con limitaciones difusivas y con los efectos pseudo-capacitivos [44,47]. El efecto de la interacción entre los mecanismos de transporte y cinéticos en estas etapas pueden elucidar cuando se opera la celda a una baja o alta velocidad de carga o descarga (C-rate por su definición en inglés). La línea verde de la figura 1.3 representa el comportamiento característico de una descarga a una C-rate baja, donde la etapa pseudo estacionaria del potencial de la celda se mantiene constante por más tiempo y se presenta una caída de potencial rápido para la etapa final. Por otro lado, la línea roja en la figura 1.3 describe el comportamiento a una C-rate alta si bien el comportamiento mantiene las tres etapas características, la respuesta se ve afectada por la baja eficiencia de ocupación de sitios activos para Li^+ debido al transporte anisotrópico [13,48] y las resistencias al transporte de carga y masa superficiales e interfaciales [47] de tal forma que la capacidad y potencia global de la celda disminuye en comparación con el que se tienen a una C-rate baja.

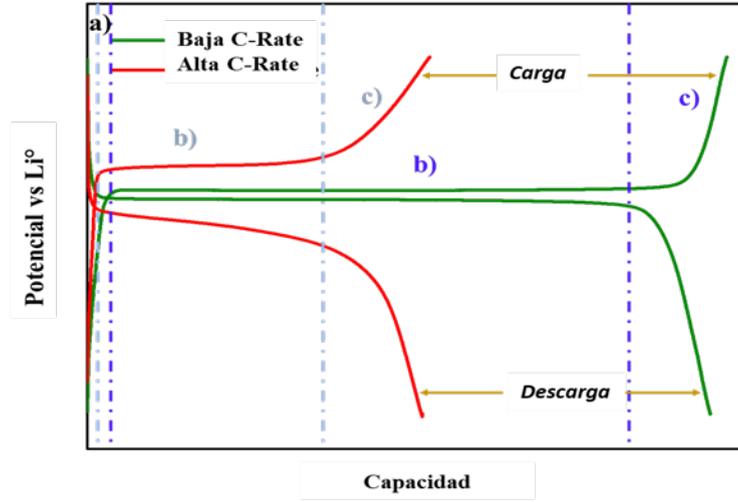


Figure 1.3: Curvas de carga y descarga de una celda de LiFePO_4 como material activo en el cátodo y litio metálico en el ánodo a baja velocidad (línea verde) y alta velocidad (línea roja).

1.2.5 C-rate, estabilidad y reversibilidad de los electrodos

La estabilidad, reversibilidad y capacidad de almacenamiento son las principales propiedades que se utilizan para evaluar materiales utilizados en los electrodos de la celda. La velocidad de carga y descarga se asocia con la cantidad de corriente; C-rate (C) que se aplica a la celda e influye en su respuesta modificando la capacidad de los electrodos. La ecuación 4 se usa para obtener el valor del C-rate, donde $m_E(\text{g})$ es el peso de la masa del electrodo sin considerar el peso del colector de corriente, se multiplica por la fracción de material activo en el electrodo x_{MA} , y por la capacidad teórica del material activo (170 mA h g^{-1} para el caso de LiFePO_4) y se divide entre el tiempo de descarga t (h).

$$C_{rate} = \frac{m_E x_{MA} C_T}{t} \quad (1.5)$$

Como ejemplo, una C-rate de 1C se refiere a la corriente que se requiere aplicar para alcanzar la carga o descarga completa de la celda en un lapso de tiempo de una hora. La reversibilidad de una celda se refiere a la capacidad de poder disponer durante la descarga la misma cantidad de energía almacenada durante la carga, mientras que la estabilidad se refiere a poder mantener la misma capacidad a lo largo de varios ciclos de carga y descarga. La pérdida de estabilidad se asocia a los cambios de estructura de los materiales activos y a los mecanismos de desgaste del electrodo, ya que durante la operación y dependiendo de las condiciones de operación se puede generar cambios de estructura cristalina irreversibles, tener pérdidas de contacto entre los componentes de la celda, exfoliación del electrodo y la formación de la capa SEI ver figura 1.4 [49–51] que puede incrementar con el ciclado.

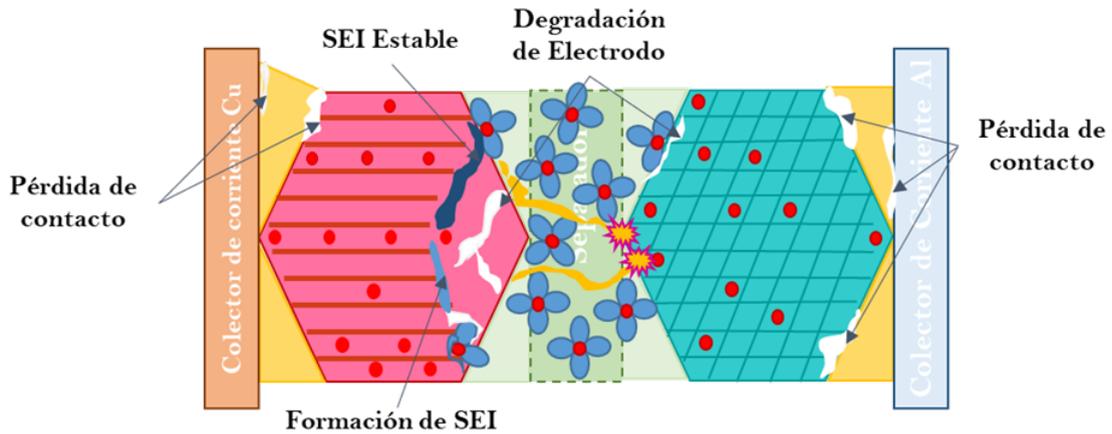


Figure 1.4: Principales mecanismos de degradación; pérdida de contacto y formación de capas pasivas de los electrodos durante la carga y/o descarga que provocan la disminución de la capacidad a lo largo de varios ciclos.

1.3 Organización de la tesis

A lo largo del primer capítulo se han definido los principales conceptos de las celdas de almacenamiento, las principales variables de caracterización y un panorama general de los materiales utilizados. En los siguientes capítulos se resumen los principales resultados obtenidos mediante la propuesta de experimentos específicos y el desarrollo de un modelo y se encuentran en el siguiente orden:

- **Capítulo 2:** En este capítulo se describen los antecedentes de la investigación que se ha desarrollado para sistemas de almacenamiento de energía de Li^+ prestando atención particular a las limitaciones de caracterización teórica y experimental con la que se ha abordado. Se revisan detalles de la caracterización experimental convencional y por técnicas espectroscópicas avanzadas que se reportan en la literatura para entender el funcionamiento de las baterías. Se presentan también los principales modelos que se han utilizado para describir el comportamiento de las celdas considerando la participación del material activo y los aditivos así como las características del modelo más utilizado en la literatura para describir el comportamiento de baterías.
- **Capítulo 3:** Este capítulo destaca los principales retos que se tienen al estudiar las celdas de almacenamiento debido a la difícil caracterización experimental así como los principales fenómenos involucrados durante su operación. Se define la hipótesis y los objetivos del trabajo de investigación que se refiere al estudio del comportamiento electroquímico de una celda de almacenamiento de energía de ion Li^+ con un cátodo de LiFePO_4 con diferentes proporciones de aditivos.
- **Capítulo 4:** Este capítulo se enfoca en describir la propuesta de experimentos específicos, las

metodologías de preparación, ensamble y caracterización, principalmente por técnicas electroquímicas, de las celdas de almacenamiento que se evaluaron en esta investigación. Se proponen tres composiciones diferentes del cátodo: E1-60/20:20, E2-86/07:07 y E3-94/03:03 de LiFePO_4 /Carbón súper-p:PVDF, en una configuración de media celda utilizando Li metálico como ánodo y una solución 1M de LiPF_6 en 1:1:1 EC:DMC:EMC como electrólito. Además de los protocolos convencionales de evaluación a velocidades desde 0.1C hasta 10C se propusieron metodologías para asegurar la reproducibilidad de los datos experimentales, así como protocolo experimental de carga constante-descarga variable (CC-DV) y carga variable-descarga constante (CV-DC).

- **Capítulo 5:** En este capítulo se presenta el desarrollo del modelo matemático para describir el comportamiento electroquímico durante la descarga de la celda tomando en cuenta los resultados experimentales obtenidos. El modelo de medio efectivo considera los fundamentos del electrodo poroso, de fenómenos de transporte y de cinética química y electroquímica, donde su desarrollo se basa en un análisis fenomenológico de la celda. Se presenta un análisis de la sensibilidad del modelo a los parámetros de transporte y cinéticos. Se presentan además los resultados de las simulaciones a condiciones variables de operación, realizando un análisis de tiempos característicos de los distintos mecanismos de transporte y cinéticos involucrados en la operación de la celda.
- **Capítulo 6:** Este capítulo se presentan las conclusiones del trabajo donde se enfatiza la contribución tanto experimental como teórica.
- **Capítulo 7:** Se presentan las perspectivas de trabajo que deja este tema de investigación tanto en su desarrollo experimental como teórico.

Chapter 2

Antecedentes

2.1 Intercalación del Li^+ en la estructura del material activo

Los electrodos convencionales a base de LiFePO_4 , presentan una capacidad teórica de 170 mA h g^{-1} , valor que experimentalmente a velocidades muy bajas de descarga (C-Rate) se puede aproximar a $150\text{-}160 \text{ mA h g}^{-1}$ pero a velocidades altas se obtiene una capacidad muy baja, entre $50\text{-}60 \text{ mA h g}^{-1}$. La pérdida de capacidad es mayor conforme aumenta el C-rate. En la literatura esto se ha relacionado con resistencia al transporte difusivo del Li^+ en la estructura cristalina del material activo del electrodo [44,52–54]. Durante la carga y descarga de una celda, se ha reportado que el LiFePO_4 presenta un cambio de estructura cristalina durante su intercalación teniendo las estructuras del $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ [45,55]. Los modelos de medio efectivo reportados en la literatura, de manera cuestionable, consideran un coeficiente de difusión aparente para cuantificar el efecto de la estructura cristalina, y las resistencias difusivas que se tienen en ella [56–58].

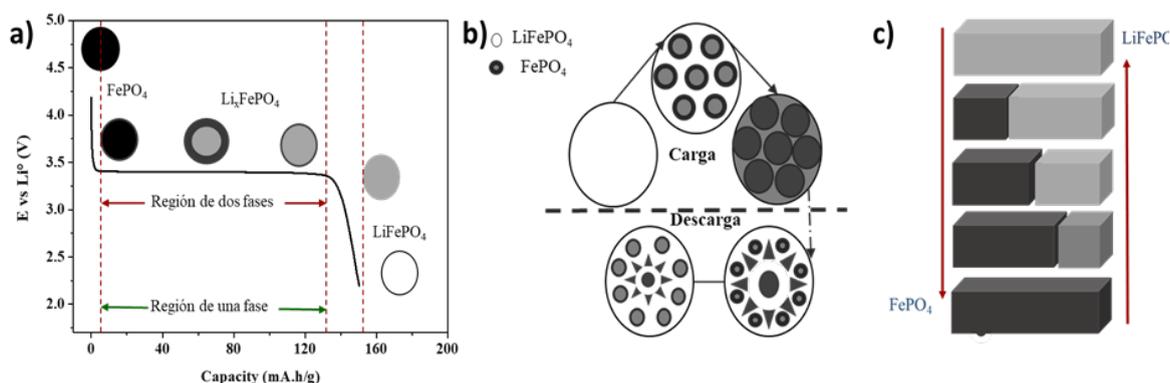


Figure 2.1: Modelos para describir la intercalación del Li^+ en LiFePO_4 y el cambio de estructura a) Núcleo decreciente, b) Mosaico y c) dominó cascada.

De entre los modelos más utilizados para describir el comportamiento intercalación-difusión en el material activo; LiFePO_4 , destacan el modelo de núcleo decreciente [55], el modelo de mosaico [59] y el modelo de dominó cascada [60]. El primer modelo considera la coexistencia de dos zona en equilibrio dentro del material activo que se conceptualiza como esferas, una zona pobre en Li^+ en el núcleo rodeada por una zona rica en Li^+ teniendo como termino fuente el gradiente de concentración. El Li^+ se difunde de la zona de alta concentración a la de baja concentración hasta que el material activo está completamente saturado durante el proceso de descarga de la celda. La interfase que se forma entre la zona pobre y rica en Li^+ se considera como una frontera móvil. Sin embargo, debido al planteamiento del modelo, no es capaz de describir las etapas iniciales y finales del potencial durante la descarga de una celda, además de que desprecia los efectos de la caída óhmica ver figura 2.1a. Por su parte el modelo mosaico, que también conceptualiza al material activo como esferas, propone que la extracción/inserción del Li^+ puede ocurrir en diversos sitios dentro de una misma partícula, formando zonas aisladas dentro del material activo, ver figura 2.1b. Finalmente, el modelo de dominó cascada propone que el llenado de partículas esféricas sigue una secuencia donde las partículas totalmente llenas y totalmente vacías coexisten formando una frontera plana en una sola dirección, ver la figura 2.1c, por lo que se pueden tener zonas en el electrodo con diferentes fracciones Li^+ en Li_xFePO_4 y con partículas totalmente llenas o vacías.

Recientemente, un análisis realizado durante la operación “in situ” de un electrodo ha permitido monitorear los estados intermedios de carga o descarga del LiFePO_4 , con técnicas espectroscópicas de alta sensibilidad [8]. Se puede observar que el llenado de las partículas de material activo depende del tamaño, distribución y C-rate de operación por lo que no es un llenado homogéneo y se forman zonas en las partículas de material activo pobres y ricas en Li^+ muy similar al modelo de mosaico ver figura 2.2a. Sin embargo, la respuesta global de la celda depende de la respuesta que se tenga en las distintas partículas en el electrodo que pueden tener diferentes fracciones de llenado ver figura 2.2b y c dando como resultado que el estado de carga (SOC) de la celda es la respuesta del promedio o global de las partículas que conforman el electrodo por lo que los modelos que se aplican para el llenado de partículas de material activo deben ser considerados pero para describir a nivel del electrodo.

2.2 Modelado matemático de la descarga de las celdas de almacenamiento

Para describir y entender el comportamiento de las baterías, se han propuesto modelos como una herramienta de caracterización de los distintos mecanismos cinéticos, de difusión y de conductividad en las fases sólida (material activo) y líquida (electrolito) que describen el comportamiento de las partículas de material activo en particular y del electrodo en general [61]. Uno de los pioneros en modelar las baterías de ion litio fue el grupo de Newman [62,63]. Este tipo de modelado, denominado como pseudo dos dimensiones (P2D), un modelo pseudo heterogéneo que considera la fase sólida

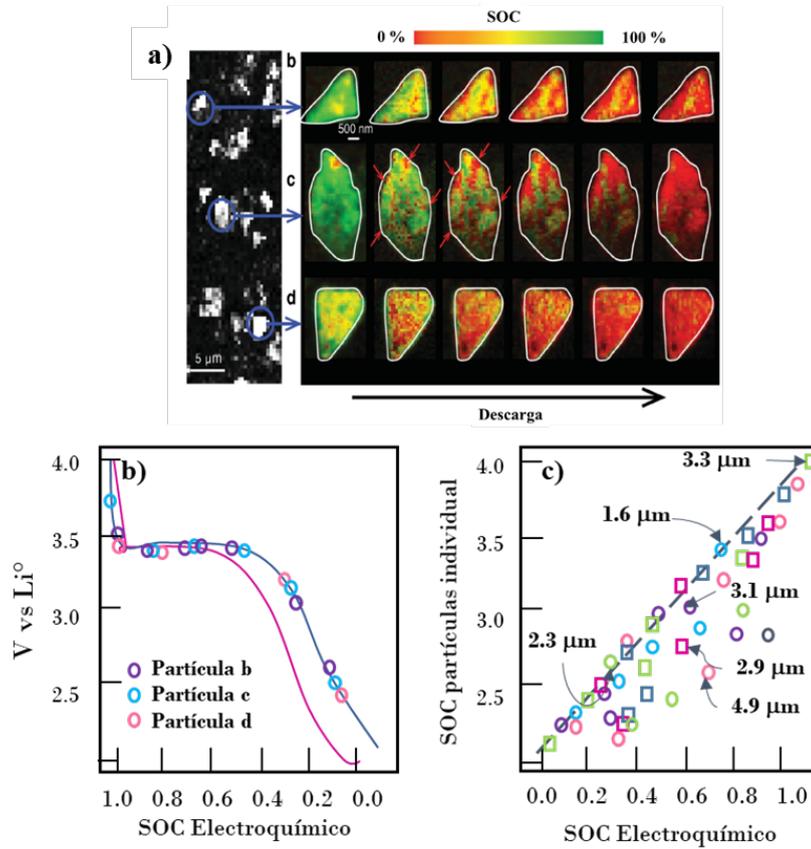


Figure 2.2: a) Caracterización "in situ" del llenado de partículas de material activo durante la operación de la celda. b) V vs Li^0 a diferentes estados de carga electroquímica de la celda, y c) Estado de carga de diferentes partículas con respecto al estado de carga de la celda. Adaptada de [8]

como partículas de material activo no continua y la fase fluida como continua es el más utilizado en la literatura para describir experimentos de la descarga de las celdas de almacenamiento [64]. En la Tabla 1 se presenta dicho modelo, el cual consiste en un sistema de ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden que consideran la transferencia de masa y carga para cada fase, sólida y líquida dentro de un electrodo. El modelo se basa en la teoría del electrodo poroso, en la teoría de solución concentrada para el electrolito y utiliza el modelo cinético de Butler-Volmer modificado para describir la intercalación del Li^+ . La concentración de Li^+ en la fase activa (C_s) en los electrodos se deriva de la Ley de Fick considerando difusión como único mecanismo de transporte en las partículas esféricas del material activo. El potencial en la fase sólida (ϕ_s) se deriva a partir de la ley de Ohm [61,65,66] La concentración en el electrolito binario (C_e) se describe por la teoría de solución concentrada [67] y el potencial de fase líquida (ϕ_e) se calcula usando las leyes de Kirchhoff y Ohm [66].

Table 2.1: Ecuaciones del modelo P2D para describir la descarga de la celda de almacenamiento

No.	Ecuación	Variable
1	$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{D_{Li^+,s}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_s}{\partial r} \right)$	Concentración sólido
2	$\varepsilon_e \frac{\partial C_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{eff,e} \frac{\partial C_e}{\partial x} \right) + a(1 - t_+) J_k$	Concentración líquido
3	$\sigma_{eff} \frac{\partial^2 \varphi_s}{\partial x^2} = a F J_k$	Potencial en fase sólida
4	$-\sigma_{eff} \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} - \kappa_{eff} \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} + \frac{2RT}{F} (1 - t_+) \frac{\partial \ln C_e}{\partial x} = I$	Potencial en fase líquida
5	$J = j_o \left[\exp \left(\frac{0.5F\mu_s}{RT} \right) - \exp \left(\frac{0.5F\mu_s}{RT} \right) \right]$	Cinética de intercalación

El modelo conceptualiza partículas esféricas de material activo como la fase sólida las cuales están en contacto con el electrolito, fase fluida. En la frontera de estas partículas se lleva a cabo la reacción de intercalación. El transporte por difusión de los iones Li^+ en el material activo se considera como el mecanismo limitante para la operación de la celda. Sin embargo, el coeficiente de difusión que caracteriza este mecanismo es un parámetro aparente, que en su valor considera efectos debidos a la conducción del electrón e intercalación, al nivel de la estructura cristalina del material activo. Los valores reportados en la literatura para este coeficiente son del orden de 1×10^{-18} hasta $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [56]. La respuesta a nivel de la estructura cristalina (amstrongs) dentro la partícula, se conecta con la respuesta a nivel de la partícula (20-10 nm) y a nivel de la escala del electrodo (5-20 micros) como se observa en la figura 2.3 lo que permite cuestionar este tipo de modelos desde la perspectiva de la hipótesis del continuo [16,17]. Aunado a esto, el modelo a nivel del electrolito, fase fluida, considera la reacción de intercalación, lo cual también se vuelve cuestionable ya que desprecia todo fenómeno a nivel de la interfase.

Si bien el modelo P2D ha permitido describir el comportamiento de las celdas de Li^+ a diferentes C-rates [54,68], celdas con componentes poliméricos [63] y de celdas con material de intercalación en ambos electrodos [15,22,69], esto se ha conseguido por el uso de aproximaciones empíricas tanto en el desarrollo del modelo cinético de intercalación y aproximaciones heurísticas utilizadas para

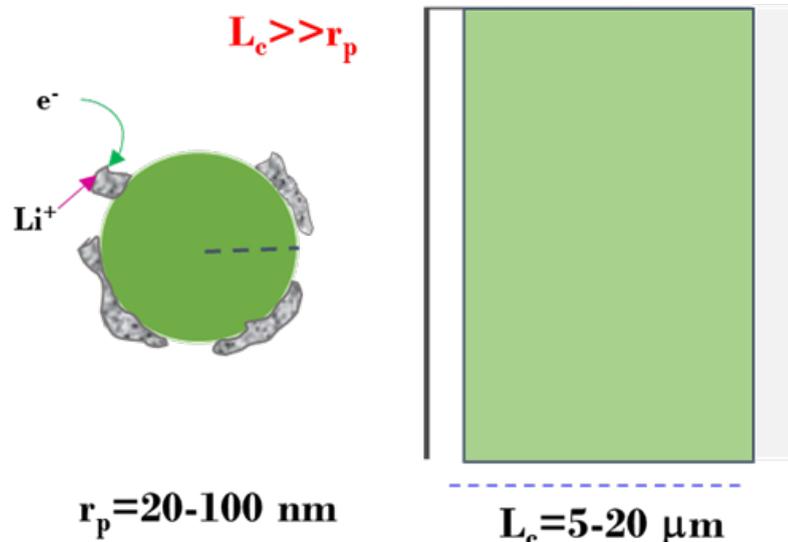


Figure 2.3: Comparación de los órdenes de magnitud entre una partícula de material activo y un electrodo compuesto.

describir la difusión en el material activo. En las aproximaciones propuestas, se han realizado simplificaciones al modelo P2D, con el objetivo de reducir el tiempo de cómputo; entre estas aproximaciones, la que más resalta es la que considera una sola partícula para describir la fase sólida aproximando las propiedades de transporte como efectivas en tiempo y posición, y el uso de polinomios para describir el comportamiento en la fase líquida, lo cual ha permitido describir el comportamiento de celdas solo a velocidades de ciclado iguales o menores a 1C sin poder describir las velocidades altas [70–72].

El efecto de la participación de los aditivos en la fase sólida durante el comportamiento de la celda se ha considerado con el modelo del reactante resistivo (RR) propuesto por Thomas en 2008 [73]. El modelo RR considera el efecto de la distribución del CSP en el comportamiento de la celda, tomando en cuenta la distribución no adecuada de este aditivo como una resistencia al transporte de electrones entre las partículas del material activo. En la figura 2.4a, las letras α y β representan secciones dentro de una partícula de material activo con diferentes resistencias electrónicas y en la figura 2.4b se presentan distintas distribuciones del CSP sobre las partículas del material activo en un electrodo. En esta conceptualización la distribución de este aditivo afecta la conductividad electrónica, dando como resultado un parámetro efectivo que caracteriza el transporte de carga en la fase sólida del material activo [73]. La propuesta del reactante resistivo ha sido retomada por otros investigadores como es el caso de Safari y Delacourt [68] quienes plantean un modelo que considera cuatro grupos de partículas con diferentes conectividades entre ellas. De tal forma que esta clase de modelos solo se han enfocado en considerar la participación del Carbón súper-p despreciando el efecto del aglomerante.

Por otro lado, el modelo de difusividad variable (VSSD) supone al material activo como una

solución binaria o ideal de sitios ocupados (LiS) y sitios vacíos (S) y diferentes tamaños de partículas para analizar bajas tasas de carga/descarga en electrodos de LiFePO_4 [54] despreciando la porosidad del electrodo minimizando las limitaciones al transporte de la fase líquida en los poros del electrodo y las diversas caídas óhmicas a través de la fase sólida debidas al contacto. Para comparar los efectos del transporte en estado sólido en el bulk y la conductividad electrónica se acoplaron los modelos RR y VSSD, los resultados demuestran que ambas contribuciones son significativas en la polarización del electrodo, especialmente a altas C-rates [68] por lo que las resistencias de contacto entre las fases sólida y líquida y entre los componentes juegan un papel importante. En este sentido, a pesar del avance que se ha tenido en el modelamiento de celdas de almacenamiento, uno de los mayores retos en el modelado de electrodos utilizados para almacenamiento de energía es entender el efecto de los componentes de la fase sólida dentro de los electrodos en el comportamiento global de la celda.

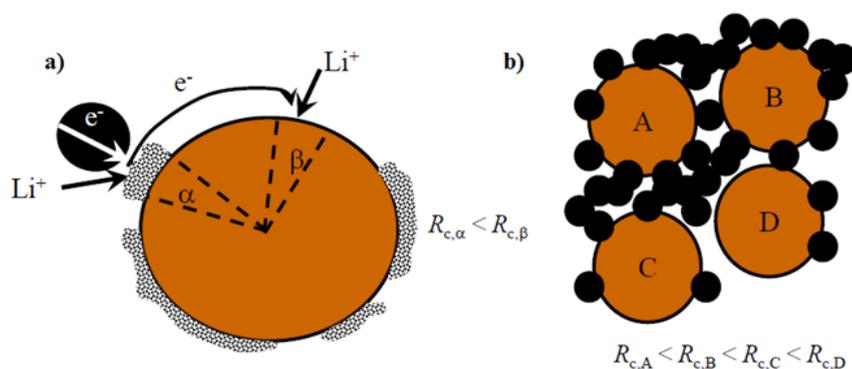


Figure 2.4: Distribución de las resistencias a) intra partícula b) inter-partículas.

Los modelos que se han propuesto hasta hoy en día se enfocan en describir el material activo y no consideran adecuadamente las resistencias al transporte en la interfase, resistencias debidas a la desolvatación del Li^+ , los efectos de la doble capa eléctrica, la participación de los aditivos del electrodo, la cinética de intercalación y además dependen de muchos parámetros de ajuste de los cuales no se tiene certidumbre por ser aparentes. Por tal motivo, estos modelos aún no capturan adecuadamente las caídas óhmicas y la fenomenología del sistema sin el uso de parámetros de ajuste y, en muchos casos describir datos experimentales depende en gran medida de proponer aproximaciones heurísticas para capturar las “no idealidades” en el electrodo. Por otro lado, el desarrollo de modelos multi-escala que incorporaren información fundamental desde la escala atómica por medio del modelamiento ab-initio y simulación molecular, y modelos de cinética elemental para la (des)-intercalación del Li^+ , hasta la escala macroscópica siguiendo la hipótesis del continuo requiere de implementar metodologías experimentales y teóricas que aún no se ha desarrollado en la literatura para el modelamiento de baterías. Sin embargo, no existen propuestas de modelos de medio efectivo que no considere al material activo como el único componente de la fase sólida del electrodo y que evada la discontinuidad de extrapolar la respuesta de una partícula de material activo a la escala del electrodo. Una propuesta de este tipo permitiría obtener información del comportamiento de la descarga de los electrodos en función de su composición y condiciones de operación con el uso

de parámetros efectivos.

2.3 Cinética Electroquímica y modelos para describir la intercalación de Li^+

En sistemas electroquímicos para describir el comportamiento cinético de un electrodo con respecto al potencial y a la concentración, para un electrón en el proceso y asumiendo que la reacción del electrodo es de un solo paso se aborda con la ecuación de Butler-Volmer:

$$j = Fk^0 \left[C_O \exp\left(\frac{\alpha F(E - E^{0'})}{RT}\right) - C_R \exp\left(-\frac{\alpha F(E - E^{0'})}{RT}\right) \right] \quad (2.1)$$

Donde:

j = Densidad de corriente por área de electrodo (A m^{-2})

F = Constante de Faraday (C mol^{-1})

k^0 = Constante de reacción estándar

α = Coeficiente de simetría de reacción

E = Potencial del electrodo (V)

$E^{0'}$ = Potencial formal de un electrodo (V)

C_O = Concentración de la especie oxidada en el bulk (mol m^{-3})

C_R = Concentración de especie reducida en el bulk (mol m^{-3})

En el equilibrio, la concentración del bulk de la solución de las especies O y R son iguales a las de la superficie del electrodo, por lo que el potencial de equilibrio se define por la relación de Nernst:

$$E_{eq} = E^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad (2.2)$$

Donde:

E_{eq} = Potencial de equilibrio (V)

C_O^* = Concentración de la especie oxidada en la superficie del electrodo (mol m^{-3})

C_R^* = Concentración de especie reducida en la superficie del electrodo (mol m^{-3})

Aun cuando la corriente neta es igual a cero en el equilibrio aún se puede tener actividad que se puede expresar en términos de la densidad de corriente de intercambio la cual es igual a la magnitud de la corriente anódica o catódica y proporcional a y para el caso particular donde la densidad de corriente se define como:

$$j_o = Fk^0 C_O^* e^{-\alpha f(E_{eq} - E^{0'})} \quad (2.3)$$

La densidad de corriente se puede describir en términos de la desviación del potencial de equilibrio en lugar del potencial de equilibrio, esto se conoce como el sobre potencial:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2.4)$$

A diferencia de las reacciones en los electrodos, para describir los procesos de intercalación en la estructura cristalina de un material activo no se cuenta con la información de concentración de las especies oxidada y reducida por lo que para describir la intercalación del Li^+ , la mayor parte de las investigaciones en la literatura han considerado una modificación empírica de la ecuación de Butler-Volmer ver ecuación 2.5 [53,63,68,74].

$$j_n = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_s F \eta_s}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_s F \eta_s}{RT}\right) \right] \quad (2.5)$$

Donde la densidad de corriente de intercambio j_0 considera el cambio de concentración del Li^+ en la fase sólida y se modifica de acuerdo a cada sistema para poder describir los datos experimentales considerando la concentración máxima de almacenamiento del material activo c_{max} , la concentración en la fase sólida c_s , y las constantes cinéticas anódicas y catódicas ver las ecuaciones 2.6 [67] y 2.7 [62] o por ejemplo, la propuesta de Mastali [75] (ecuación 2.8) donde la corriente de intercambio se define en función de la concentración en el electrolito c_e .

$$j_0 = F(k_a)^{\alpha_{c1}} (k_c)^{\alpha_{a1}} (c_{max} - c_s)^{\alpha_{c1}} (c_s)^{\alpha_{a1}} \quad (2.6)$$

$$j_0 = Fk(c)^{1/2} (c_{max} - c_s)^{1/2} (c_s)^{1/2} \quad (2.7)$$

$$j_0 = Fk_c c_{max} c_e^{1-\beta} \quad (2.8)$$

Por las condiciones de la reacción de intercalación, para determinar el potencial de equilibrio de la celda, no se puede medir la concentración de las especies oxidada y reducidas por lo que se

considera una función de equilibrio que se obtiene experimentalmente de una curva de descarga muy lenta y se define en función del porcentaje de intercalación del Li^+ en la estructura del material activo [67,74,76] y un término adicional que considera resistencias adicionales que funciona como un parámetro de ajuste para los efectos no considerados en el planteamiento del modelo por el cual se puede describir el comportamiento a velocidades altas de operación de las celdas [14,53,75]. Por lo que el sobre potencial se define como:

$$\eta = \phi^s - \phi^\ell - U_{eq} - iR_i \quad (2.9)$$

Donde:

ϕ^s = potencial de la fase sólida (V)

ϕ^ℓ = potencial de la fase líquida (V)

U_{eq} = Función de potencial de equilibrio (V)

iR_i = pérdidas por resistencias adicionales (V)

Por otro lado, la isoterma de Frumkin (Ecuación 2.10) se ha propuesto para describir la intercalación del Li^+ en la fase activa como una analogía al proceso de adsorción. Donde el grado de intercalación X es función de la concentración de especies en la solución del electrodo a un valor de potencial definido [77]. No obstante, la desviación de la energía debido a que no es un proceso de adsorción superficial sino una intercalación de iones en la estructura cristalina, se captura con un parámetro adicional (g) que se obtiene empíricamente, pero se utiliza para describir la respuesta experimental del material activo durante la operación de la celda en diversos trabajos [78–80].

$$\frac{X}{(1-X)} = \exp \left[\frac{F}{RT} (E - E_0) \right] \exp [-g(X - 0.5)] \quad (2.10)$$

Como ejemplo de lo anterior está el trabajo que reporta Vassiliev 81 donde a partir de datos de voltamperometrías, evalúa parámetros de transporte y cinéticos para obtener el potencial de la celda $E(\theta)$ (ecuación 2.11). Basándose en la isoterma de Frumkin ajusta los datos experimentales utilizando un polinomio en función del grado de intercalación θ y diversos valores para g_i , sin embargo, esta es una aproximación empírica que no se basa en la fenomenología del proceso de intercalación de Li^+ y, por lo tanto, no da certidumbre en la descripción del mecanismo cinético.

$$E(\theta) = E_{eq} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1-\theta}{\theta} \right) + \frac{RT}{F} \left[g_1(0.5 - \theta) + g_2(0.5 - \theta)^2 + g_3(0.5 - \theta)^3 + g_4(0.5 - \theta)^4 + g_5(0.5 - \theta)^5 \right] \quad (2.11)$$

Bai y Bazant [82] proponen que la limitación de la reacción de intercalación se debe al paso del electrón en la interfase LiFePO_4 -Carbón súper-p y no al transporte de Li^+ en el material activo. Estos autores utilizan un método estadístico manipulando datos experimentales y concluyen que para tener una mejor descripción cinética se debe considerar el paso del electrón en la interfase de la fase sólida, para lo cual la teoría Marcus-Hush-Chidsey 83 sobre la transferencia electrónica se debe considerar para una mejor descripción cinética.

La investigación experimental de la cinética de intercalación de Li^+ en la estructura del material activo representa todo un reto debido a que es difícil controlar las limitaciones al transporte de masa y carga, así como las resistencias óhmicas debidas al material activo, interfase, contacto entre partículas y con el colector de corriente, etc. [2,50], y controlar el transporte iónico en el electrolito y las no homogeneidades de la densidad de corriente local en el electrodo poroso (la distribución de estados de carga diferentes en el electrodo) [8]. En ese sentido, la caracterización de la cinética, esencialmente aparente, se ha estudiado por técnicas de impedancia (EIS) y cronopotenciometrías dando como resultado una gran variedad de densidades de corriente de intercambio para el mismo compuesto de intercalación, los cuales varían por varios órdenes de magnitud, de acuerdo a la literatura, 46 $j_o=5.4 \times 10^{-5} \text{ A m}^{-2}$ 84, $1.9 \times 10^{-3} \text{ A m}^{-2}$ 68 por mencionar algunos.

2.4 Difusión de Li^+ en la fase sólida del cátodo

El principal interés por determinar los coeficientes de difusión experimentalmente es el de poder comparar materiales obtenidos por diferentes métodos de síntesis o evaluar la participación de algún metal como un dopante para mejorar sus características. Diversas técnicas electroquímicas se han utilizado para caracterizar las fases FePO_4 y LiFePO_4 ; la más usada es la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) 85–89, seguido de los métodos de valoración intermitente galvostática y potenciostática (GITT y PITT) 90–93 y voltamperometría cíclica (CV) [6,94,95].

Sin embargo, en todas las técnicas se tienen incertidumbres ya que como respuesta se obtiene una señal global en la que intervienen varios procesos intra e inter partículas [96] esencialmente los de las interacciones de las partículas de los componentes del electrodo. Las técnicas electroquímicas no permiten desacoplar la respuesta de los componentes en la fase sólida y los parámetros de transporte involucrados durante la operación, especialmente cuando las variables de respuesta en las técnicas electroquímicas se limitan al potencial en función del tiempo. A pesar de esto, el valor del coeficiente de difusión aparente, puede ser información útil cuando se obtiene bajo las mismas condiciones de análisis, ya que se puede utilizar para comparar propiedades de los electrodos. Por ejemplo evaluar el comportamiento electroquímico del LiFePO_4 sintetizado a diferentes temperaturas [97], o evaluar el efecto de diferentes fracciones de intercalación de Li^+ [87] en el coeficiente de difusión y el dopado con carbón [98] en la respuesta global de la celda.

Por todo lo anterior, es importante establecer una metodología para determinar los coeficientes

de difusión, y tener en cuenta que la información obtenida requiere un análisis desde el punto de vista en que solo se pueden obtener valores de parámetros aparentes y efectivos para los electrodos. Es decir, los valores que se obtengan a partir de una caracterización experimental no corresponden a un parámetro intrínseco del material activo. El coeficiente de difusión depende de la concentración de Li^+ , de la composición del electrodo, del electrolito, de las condiciones de operación así como de los distintos mecanismos acoplados durante la operación.

Chapter 3

Objetivos

El almacenamiento de energía es hoy en día uno de los principales ejes para la solución de problemas ambientales y energéticos. En ese sentido, el desarrollo de materiales para el almacenamiento de energía, como el caso de materiales de intercalación de Li^+ por ejemplo el LiFePO_4 , es un área que ha tenido bastante atención en los últimos años. Hoy en día son diversas las propuestas para mejorar la capacidad de almacenamiento, estabilidad y seguridad de las baterías para suplir la demanda del mercado actual en cuanto a almacenamiento de energía se refiere. Para maximizar la capacidad y potencia de las celdas, la mayor parte de la investigación científica en baterías se ha dedicado a proponer y caracterizar nuevos materiales de intercalación o mejoras en los materiales existentes, mediante dopado, método de síntesis o mezclas de materiales activos con propiedades diferentes, no obstante, no sean tenido resultados tan satisfactorios en los últimos años, lo que indica que este tipo de estudios experimentales basados en la intuición química utilizando técnicas de caracterización convencionales ha llegado a un límite. Un menor número de investigaciones se ha enfocado en entender el comportamiento de la celda relacionando su funcionamiento macroscópico con una caracterización *in-situ* y/o *in-operando* del material de intercalación sin embargo, la caracterización *in-situ* y/o *in-operando*, suele de ser todavía inalcanzable para varios laboratorios.

Por otro lado, en términos de modelado, en los estudios a la escala molecular todavía no se tiene la capacidad para describir la interacción entre los fenómenos cinéticos y difusivos en el material de intercalación, mientras que, en la escala macroscópica, utilizando ecuaciones de medio efectivo, los modelos que se han desarrollado presentan limitaciones ya que se basan en aproximaciones pseudo-heurísticas que aparentemente no respetan la hipótesis del continuo. Estos modelos además intentan describir la difusión de Li^+ en la escala atomística, siguen aproximaciones cinéticas empíricas, y utilizan parámetros de transporte aparentes que no permiten elucidar el impacto de cada mecanismo de transporte o intercalación en el funcionamiento macroscópico de la celda en una batería.

Para la mejora de las baterías en cuanto a costos y capacidad de almacenamiento de energía, es necesario la sinergia entre el desarrollo de nuevos materiales y la optimización de los elementos actuales, sin embargo, esto no se ha conseguido completamente debido a las incertidumbres que se

tienen sobre el entendimiento de los distintos mecanismos cinéticos y de transporte involucrados durante el funcionamiento de la celda. Si bien se han realizado estudios a diferentes escalas, no se ha podido elucidar el efecto de los componentes de los electrodos y de las condiciones de operación en los mecanismos de transporte y cinéticos involucrados durante la operación de las baterías. Además de lo anterior, la infraestructura experimental con la que se cuenta hoy en día para el estudio de este tipo de sistemas en la mayoría de los laboratorios solo permite evaluar el comportamiento de la celda monitoreando en función del tiempo una variable de respuesta, voltaje o corriente, donde la variable que no se utilice como respuesta se utiliza como una condición de operación establecida. Por lo que esta contribución se enfocó a proponer metodologías experimentales y teóricas para caracterizar el comportamiento electroquímico durante la descarga de una celda con un cátodo de LiFePO_4 /carbón súper-p:PVDF considerando su composición y condiciones de operación.

3.1 Hipótesis

La propuesta y desarrollo de protocolos de carga/descarga, así como el análisis de experimentos variando la composición de la fase sólida del electrodo de componentes activos (LiFePO_4) e inactivos (Carbón súper-p y Polivinilo de difluoruro) en una celda de almacenamiento de energía de ion- Li^+ , y el uso de la información experimental en el desarrollo de un modelo de medio efectivo que resuelve las limitaciones conceptuales y fenomenológicas de sus predecesores, los modelos basados en la propuesta P2D, permitirá elucidar o tener mayor entendimiento de la interacción entre los distintos mecanismos de transporte y cinéticos que se presentan en una configuración de semicelda $\text{Li}^\circ/1\text{M LiPF}_6$ en 1:1:1 EC:DMC:EMC/ LiFePO_4 :CSP:PVDF.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Elucidar la interacción entre los distintos mecanismos de transporte y de intercalación en una semicelda de ion Li^+ mediante la propuesta y análisis de experimentos no convencionales y el desarrollo de un modelo de medio efectivo.

3.2.2 Objetivos específicos

- Desarrollar una estrategia experimental para evaluar el comportamiento de la celda variando la composición de material activo y aditivos de la fase sólida de los electrodos garantizando una buena reproducibilidad experimental.
- Desarrollar las metodologías de caracterización experimentales que permitan evaluar el efecto

de las velocidades de carga y descarga y de las condiciones de operación en las concentraciones iniciales de Li^+ en la fase sólida y líquida.

- Desarrollar un modelo cinético extrínseco que describa la velocidad de intercalación de los iones litio en la estructura del material activo del electrodo.
- Determinar la capacidad máxima de sitios de intercalación en función de la cantidad de material activo y la C-rate.
- Proponer un modelo de medio efectivo para el electrodo que resuelva las limitaciones conceptuales y fenomenológicas de sus predecesores, los modelos desarrollados a partir de la concepción P2D de Newman.
- Evaluar los coeficientes de difusión de la fase sólida de los electrodos en función de la composición y la C-rate.
- Identificar y determinar la sensibilidad de los parámetros de transporte y cinéticos del modelo de medio efectivo y describir los datos experimentales.
- Evaluar el comportamiento de la celda bajo condiciones de operación dinámicas considerando análisis de régimen del electrodo.

Chapter 4

Caracterización experimental

Debido a la complejidad del sistema y a que durante la operación de una celda solo se tiene como variable de respuesta el potencial a una corriente constante, o la corriente a un potencial constante, en función del tiempo, la caracterización experimental basada en el diseño de estrategias y análisis no convencionales se convierten en una parte esencial para tener un mayor entendimiento de los mecanismos involucrados durante la operación de una celda en términos de su capacidad, estabilidad y respuesta. Bajo este escenario, en el presente capítulo se presentan las metodologías experimentales para preparar los electrodos y la solución electrolítica. Se presenta la metodología y resultados que se obtuvieron durante la caracterización de las propiedades físicas y texturales del electrodo. Finalmente se presentan las metodologías experimentales y resultados relacionados con la caracterización electroquímica del sistema de estudio. Se implementaron experimentos para asegurar que antes de cualquier evaluación del electrodo o análisis de los resultados, éste se encontraba estabilizado, lo que aseguraría una mojabilidad adecuada de sus componentes después de su ensamble, y por lo tanto garantizaría reproducibilidad experimental basándose en voltamperometrías cíclica.

Con el objetivo de elucidar e identificar aquéllos mecanismos de transporte o cinéticos que afectan el comportamiento del sistema de estudio cuando se opera a corriente constante, se realizaron dos tipos de experimentos. En uno de ellos, se evaluó la respuesta de la celda a diferentes composiciones de aditivos y material activo en el cátodo, E1-60/20:20, E2-86/07:07 y E3-94/03:03 de LiFePO_4 /CSP:PVDF, en una configuración de media celda utilizando Li metálico como ánodo y una solución 1M de LiPF_6 en 1:1:1 EC:DMC:EMC como electrólito y a diferentes condiciones de operación siguiendo el protocolo convencional de carga y descarga. En el otro tipo de experimentos, debido a que los protocolos convencionales de operación de las celdas no permiten conocer la influencia de las condiciones iniciales de concentración y el protocolo de operación en el comportamiento de la celda, se propuso un protocolo combinado de carga constante-descarga variable (CC-DV) y carga variable-descarga constante (CV-DC). En estos experimentos se hace una caracterización del electrodo relacionando las condiciones de operación con capacidad de almacenamiento del material

activo y con el coeficiente de difusión que se obtiene a partir de experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Para analizar el comportamiento de la celda bajo las diferentes condiciones de operación, se propuso el uso de una eficiencia de operación de la celda, la cual es función de la capacidad $Wh\ g^{-1}$ del electrodo que se obtiene a partir de las curvas de descarga que depende de la masa de material activo que se utiliza durante la preparación tomando como referencia la capacidad teórica del material activo. Finalmente, es importante mencionar que todos los experimentos fueron diseñados con el objetivo de desarrollar el modelo, desde su concepción hasta su validación ajustando el comportamiento observado.

4.1 Metodología

4.1.1 Preparación de los electrodos y de la solución electrolítica

Se prepararon electrodos de $LiFePO_4$, utilizando como aditivos Fluoruro de Polivinilideno (PVDF) y Carbón súper-p (CSP). La primera etapa de preparación del electrodo consiste en disolver el PVDF en N-Metil Pirrolidona en una proporción de 0.2 mL por cada 6 mg de PVDF hasta su homogenización. Posteriormente se agrega el CSP y se homogeniza por agitación magnética durante 20 minutos y 30 minutos en un sonicador Cole-Parmer 8890. Finalmente, se agrega el $LiFePO_4$ y se mezcla por agitación magnética a $50^\circ C$ por 20 horas en un vial cerrado para evitar una posible evaporación del solvente. La mezcla resultante se deposita en un colector de corriente de aluminio con recubrimiento de carbón con ayuda de un aplicador automático MSK-AFA-III-220 de MTI-Corporation para asegurar un espesor homogéneo ($10\ \mu m$). La muestra se seca a $50^\circ C$ por 5 horas y a $120^\circ C$ por 10 horas en una estufa al vacío. La lámina seca se pasa por una prensa de rodillo eléctrica MSK-HRP-01 de MTI-Corporation a $90^\circ C$ y posteriormente se cortan en discos de 1.8 cm de diámetro. Antes de ensamblarse, el electrodo se analizó por SEM (Scanning Electron Microscopy, por sus siglas en inglés) y se determina el área geométrica para los electrodos a las tres composiciones que se prepararon: E1-60/20:20, E2-86/07:07 y E3-94/03:03 de $LiFePO_4/CSP/PVDF$.

Para la solución electrolítica se prepara una mezcla de solventes 1:1:1 %V de etilen carbonato (EC), dimetil-carbonato (DMC) y etil metil-carbonato (EMC) mezclando volúmenes iguales de los solventes. El etilen-carbonato se calienta a $25^\circ C$ hasta tener una solución líquida y se toma el volumen correspondiente con una pipeta volumétrica para mezclarse con los demás solventes. Se pesa la cantidad de la sal de $LiPF_6$ y se vacía en un vaso de precipitados agregando un volumen de la mezcla de solventes, se deja en agitación a $25^\circ C$ por un par de horas y finalmente la solución se vacía a un matraz volumétrico para su aforo y obtener una solución 1M.

4.1.2 Propiedades texturales, fisisorción y área BET

Las propiedades texturales de los electrodos como el área superficial específica y la naturaleza de los poros se determinaron por fisisorción de N_2 en un sistema Micromeritics ASAP 2020 a una temperatura de 77 K. Las muestras fueron desgasificadas a 473 K al vacío. El área superficial de las muestras sólidas se calculó por los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) 99 y Barrer, Joyner and Halenda (BJH) aplicables para este tipo de sistemas en un rango de presión relativa de $p/p^\circ=0.05-0.25$. La distribución de volumen de poro se obtuvo utilizando Teoría de Función de densidades no local (NLDFT por sus siglas en inglés). Los volúmenes de poro se determinaron a p/p_v de 0.95 usando la regla de Gurvich 100. Microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para determinar la morfología de los electrodos compuestos en un JEOL 7600 FESEM fijo a 5 kV.

4.1.3 Ensamble y operación

La reacción de media celda $Li^\circ / 1M LiPF_6$ en 1:1:1 EC:DMC:EMC /LiFePO₄/CSP:PVDF se analiza en celdas tipo Ell-Cell Combi, mismas que se ensamblaron en una caja de guantes M-BRAUN con atmósfera de argón ($O_2 < 0.5$ ppm y $H_2O < 0.5$ ppm). Se utiliza como separador fibra de vidrio Whatman y se deposita un volumen de 150 μL de electrolito y litio metálico como contra electrodo. La etapa de estabilización comprende un periodo de 10 horas a un potencial de circuito abierto para asegurar una buena mojabilidad del electrolito con la fase sólida de la matriz porosa del electrodo y así asegurar la reproducibilidad experimental. Para evaluar los mecanismos de transporte y cinéticos dentro de la celda se evaluaron tres composiciones de LiFePO₄/CSP:PVDF para la fase sólida: E1-60/20:20, E2-86/07:07 y E3-94/03:03.

Se realizaron cinco ciclos de voltamperometría cíclica (CV) en un intervalo de 2.2 a 4.2 V para que todos los procesos iniciales del electrodo se lleven a cabo y se establezca la formación de la interfase sólida estable del cátodo seguido de un ciclo galvanostático de carga-descarga en un intervalo de 2.2 a 4.2 V a 0.1C. Una vez estabilizado el electrodo, se realizan los ciclos de carga y descarga convencionales a diferentes velocidades 0.1C, 1C, 5C, 10C, 0.1C (C-Rate: ver sección 1.2.5).

La capacidad de almacenamiento se obtiene en función de la cantidad de material activo para cada electrodo ($mA h g^{-1}$) y se define una eficiencia en términos del área bajo las curvas de descarga tomando como referencia el área bajo la curva de una descarga considerando la capacidad teórica A_T y el área bajo la curva de la capacidad máxima obtenida experimentalmente A_E .

$$\Upsilon = \frac{A_D}{A_i} \times 100 \quad (4.1)$$

Donde:

Υ = Eficiencia de la descarga.

A_D = área bajo las curvas de descarga (W h g^{-1})

A_i = área de referencia; experimental o teórica (W h g^{-1})

Para la celda que se estudia, no se tiene efecto de la temperatura sobre su comportamiento macroscópico en términos del potencial 101. Los datos experimentales se obtuvieron a una temperatura constante de $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. La capacidad (q_i , mA h g^{-1}) que se obtiene a cada velocidad se relaciona con el número de sitios disponibles para la intercalación de Li^+ en el electrodo. Para esto, se calcula la capacidad teórica de sitios activos (q_T) con la concentración teórica ($c_{teorica}$) de los moles de Li^+ por gramo de LiFePO_4 con la densidad del material activo (ρ_{ma}). La primera se obtiene al dividir el peso molecular entre la densidad del LiFePO_4 y, la densidad del material activo, en la fase sólida del electrodo se obtiene con la masa de material activo y el volumen de la fase sólida en el electrodo. Esta capacidad teórica de sitios se considero como la referencia si se alcanza la capacidad teórica del LiFePO_4 y así calcular las capacidades máximas de sitios activos disponibles para la intercalación de Li^+ a cada electrodo y cada velocidad dependiendo de las capacidades obtenidas.

$$q_T = \frac{c_{teorica}}{\rho_{ma}} \times 100 \quad (4.2)$$

Donde:

q_T = Capacidad teórica de sitios activos ($\text{mol}_{\text{Li}^+} \text{g}_{\text{LiFePO}_4}^{-1}$)

$c_{teorica}$ = Concentración teórica ($\text{mol}_{\text{Li}^+} \text{m}_{\text{LiFePO}_4}^3$)

ρ_{ma} = Densidad del material activo ($\text{g}_{\text{LiFePO}_4} \text{m}_{\text{LiFePO}_4}^3$)

Para evaluar la influencia de la condición inicial en los distintos mecanismos de transporte y cinéticos durante la operación de la celda, se desarrollaron experimentos no convencionales de ciclos combinados de carga y descarga para un electrodo de 86/07:07 LPF/CSP:PVDF. La concentración inicial en el electrolito se varía con experimentos de carga constante-descarga variable (CC-DV). Estos experimentos se implementaron a una velocidad de carga 0.1C y velocidades de descarga que varían desde C/20 hasta 20C. En el caso opuesto, para evaluar el efecto del estado inicial de carga del cátodo (relacionado con la cantidad de Li^+ intercalado) se llevaron a cabo experimentos de carga variable-descarga constante (CV-DC), con velocidades de carga que varían desde 10C hasta C/20 y una velocidad de descarga constante de 0.1C. Todos los experimentos se realizaron a $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ en un rango de potencial de 2.2 a 4.2 V vs Li° . Los resultados se analizan considerando los dos primeros ciclos de operación para el electrodo a todas las velocidades de operación propuestas.

4.1.4 Difusión en la fase sólida

Los espectros de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) a diferentes estados de carga (E vs Li^o) se utilizaron para caracterizar la difusión en el electrodo. Se determinó un coeficiente de difusión efectivo que desde un análisis fenomenológico [42], refleja la difusión en la superficie sólida del electrodo. Para determinar este parámetro, los espectros de EIS se obtuvieron en un intervalo de frecuencias de 1 MHz a 10 mHz en un Multipotenciostato-Galvanostato VMP3 de Bio-Logic Science Instruments. Los puntos de análisis por EIS se eligieron en la etapa final de la descarga de la celda, para poder controlar el estado de carga de la celda, ya que esta zona se ha identificado en la literatura [14,44] como la etapa donde el transporte por difusión es más importante. Para poder controlar el estado de carga y asegurar el estado estacionario antes de aplicar la perturbación, una vez que se alcanza el potencial de medición se deja la celda a potencial de circuito abierto por un intervalo de tiempo entre el momento en que se alcanza el potencial y se aplica la señal sinusoidal de EIS. El tiempo al que se mantiene la celda a potencial de circuito abierto necesario para cada punto de caracterización varía para cada punto de medición, este aumenta conforme se acerca a la carga y descarga total. Para determinar los coeficientes de difusión en función de la velocidad de ciclado, los espectros se obtuvieron al final de la descarga en todos los casos. Los valores de los coeficientes de difusión se obtuvieron utilizando la ecuación 4.3 [86,102].

$$D_{ef}^s = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^2 F^4 C_s^2 \sigma^2} \quad (4.3)$$

Dónde:

R = Constante de los gases, (J mol⁻¹ K⁻¹)

T = Temperatura absoluta, (K)

n = número de electrones involucrados en la reacción

F = Constante de Faraday (C mol⁻¹)

σ = Coeficiente de Warburg

A = Área del electrodo (m⁻²)

C_s = Concentración en la fase sólida (C mol⁻¹)

Se linealizó la zona de medianas a bajas frecuencias, seleccionando el intervalo de frecuencias donde se observa el fenómeno difusivo, de la respuesta la respuesta de impedancia (Z_{re}) con respecto a la frecuencia $\omega^{-1/2}$ para obtener el valor del coeficiente de Warburg. La concentración máxima de la fase sólida que se consideró fue 0.02282 mol cm⁻³, este valor se calculó a partir de la capacidad teórica y la densidad del material activo. La concentración del Li⁺ en la fase sólida se obtuvo para

cada fracción de intercalación relacionando la concentración máxima del LiFePO_4 y la capacidad teórica. Se consideró un área de 2.58 cm^2 para el electrodo.

4.2 Resultados y discusiones

4.2.1 Morfología y propiedades físicas

Las imágenes de microscopio electrónico de barrido se presentan en la figura 4.1 para los tres electrodos E1-60/20:20, E2-86/07:07 y E3-94/03:03 de $\text{LiFePO}_4/\text{CSP}:\text{PVDF}$. Las partículas de LiFePO_4 se relacionan con las zonas blancas y grises claras, mientras que las zonas oscuras se relacionan con el carbón súper-p y el aglomerante. Como se puede observar, cuando se tiene un exceso de aditivos E1-60/20:20 en la figura 4.1a, las partículas de LiFePO_4 están separadas entre sí debido a la presencia del CSP y aglomerante además se observa que el material activo se encuentra menos compactado y con una mayor dispersión. Para el caso del electrodo E2-86/07:07, la distribución aparenta ser más homogénea con una mejor conexión entre las partículas del material activo como se puede ver en la figura 4.1b donde los aglomerados de partículas de LiFePO_4 no están tan separados con una mejor compactación. Finalmente en el electrodo E3-94/03:03, en la figura 4.1c, se observa que predominan los aglomerados de partículas de LiFePO_4 , la cantidad de CSP es mínima por lo que no es posible generar una red bien interconectada, además de que eventualmente se perderá aún más por una insuficiente cantidad de aglomerante. La distribución de los aditivos en los electrodos repercute directamente en la percolación eléctrica β y debido a que una mayor cantidad de aditivos dificulta que los Li^+ alcancen los sitios de intercalación en el material activo debido a que los caminos de transporte son alargados y el exceso de aglomerante genera tanto problemas en la conductividad iónica y electrónica [28,29,103] y el proceso se hace menos eficiente. Por otro lado, en un exceso de material activo, la cantidad de CSP y de aglomerante son insuficientes para mover la carga y mantener la integridad mecánica. Por lo que se observa en las imágenes, los electrodos son un medio poroso homogéneo donde los componentes de la fase sólida se encuentran bien mezclados formando aglomerados de LiFePO_4 rodeados por el CSP.

La existencia de los poros en los aglomerados de LiFePO_4 que se identificaron en las imágenes de SEM se observaron también por adsorción de nitrógeno volumétrico. La adsorción y desorción de nitrógeno exhiben una histéresis delgada y no presentan una meseta relacionada con la saturación. La porosidad es el resultado de la distribución de los aglomerados de las partículas de los componentes en el electrodo. Las isothermas que se obtuvieron para los tres electrodos se asemejan a una de tipo I con una histéresis tipo H4 [104] ver figura 4.2a. Estas isothermas son características de sólidos con una amplia distribución de microporos, mesoporos y macroporos, y donde la fase sólida contiene aglomerados con poros alargados poco profundos [104,105]. El volumen de poro resultó ser mayor para el electrodo E1-60/20:20 seguido del E2-86/07:07 y E3-94/03:03 para poros mayores de 20 nm mientras que para poros menores fue el E2/86/07:07 el que tuvo una distribución de volumen de poro mayor ver 4.2b. La aproximación de BJH y de BET [99,104], dieron una su-

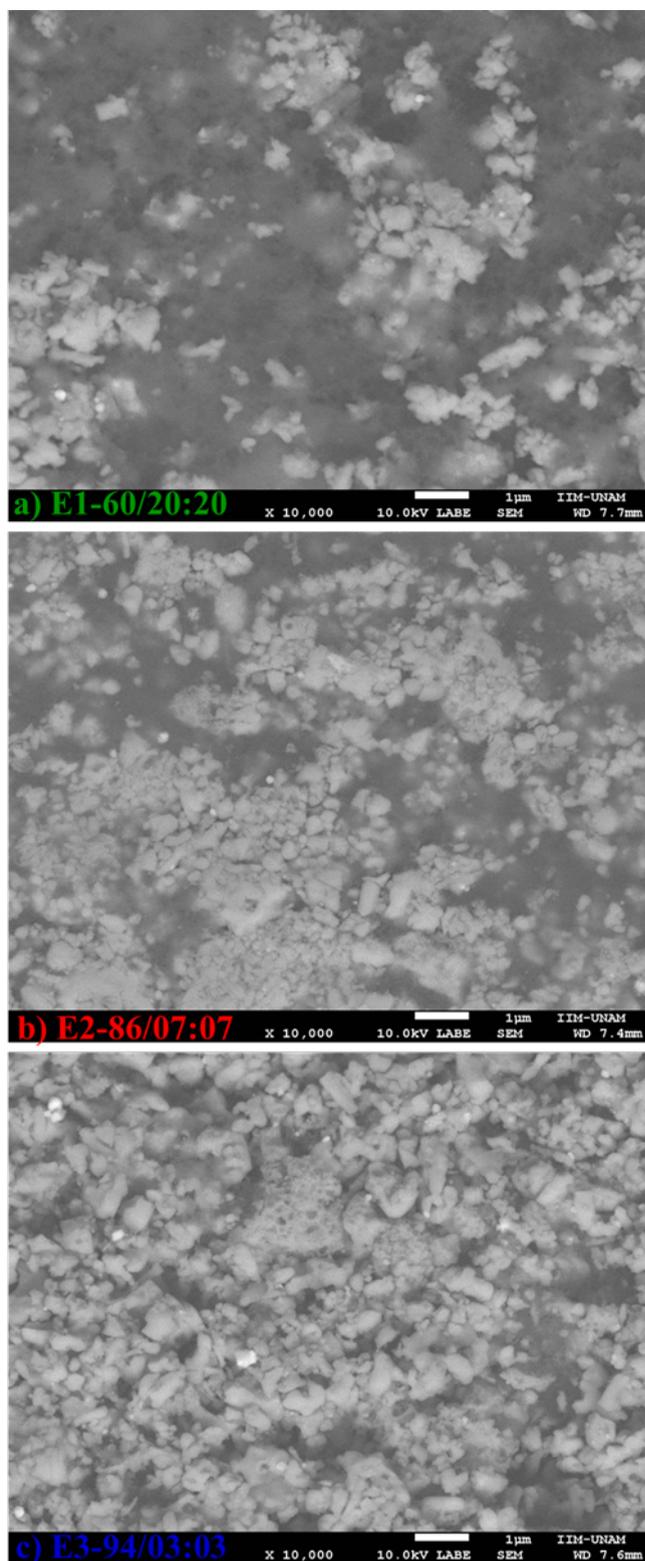
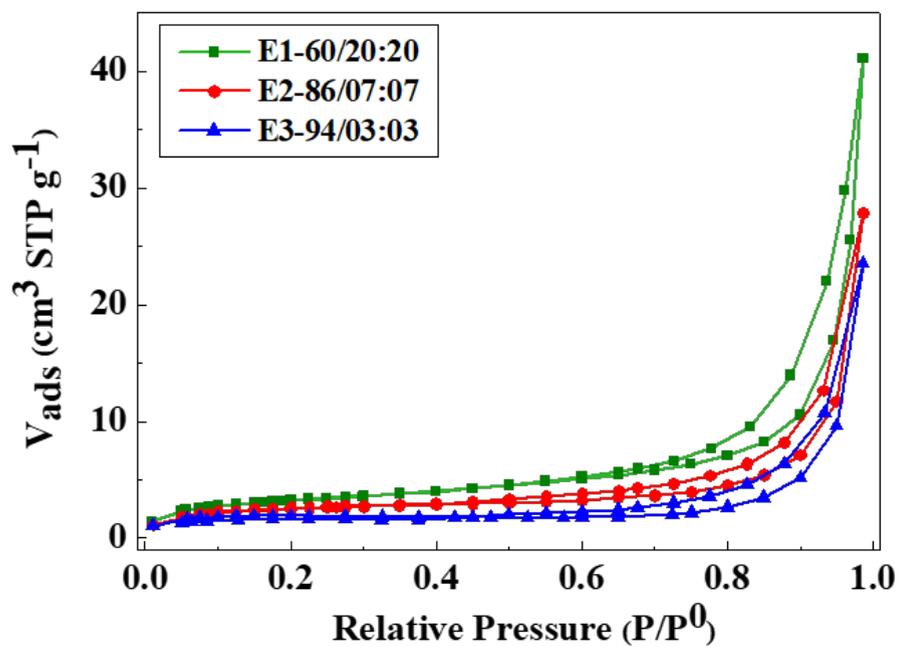


Figure 4.1: Imágenes de SEM para los electrodos a tres composiciones de $\text{LiFePO}_4/\text{CSP:PVDF}$ a) E1-60/20:20 b) E2-86/07:07 y c) E3-94/03:03.



b)

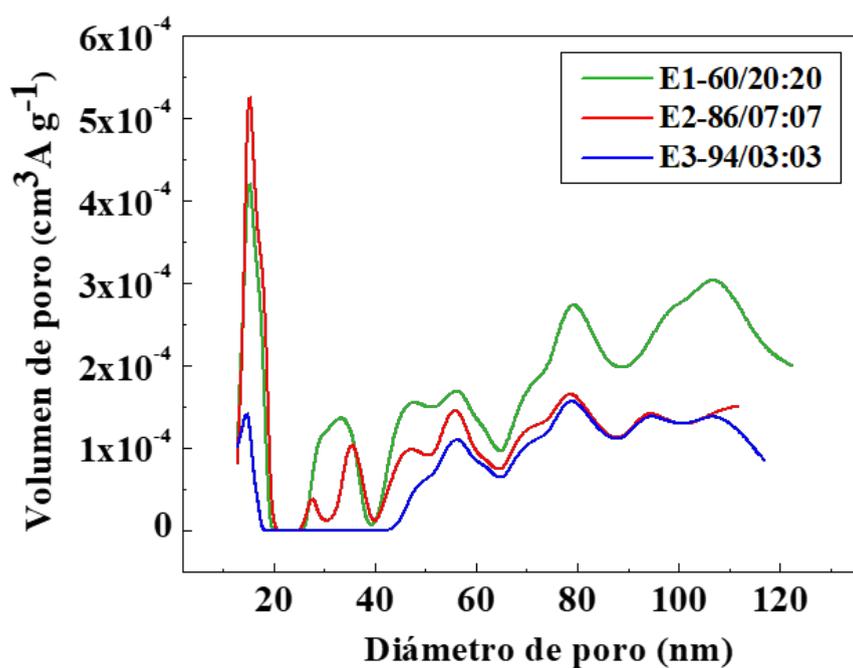


Figure 4.2: a) Isothermas de adsorción y desorción y b) distribución de tamaño de poro para los tres electrodos E1-60/20:20 (verde), E2-86/07:07 (rojo) y E3-94/03:03 (blue) LiFePO₄/ CSP:PVDF

perficie específica de 12, 9 y 6 m² g⁻¹ para los electrodos E1-60/20:20, E2-86/07:07 y E4-94/03:03 LiFePO₄/CSP:PVDF respectivamente.

4.2.2 Estabilidad de los electrodos

En la figura 4.3 se presentan los ciclos de voltamperometrías que se realizaron para los electrodos con diferente composición a) E1-60/20:20, b) E2-86/07:07 y c) E3-94/03:03 de $\text{LiFePO}_4/\text{CSP}:\text{PVDF}$ y d) las capacidades del electrodo que se obtuvieron en los últimos cuatro ciclos. En todos los casos la magnitud de los picos anódico y catódico es similar entre los ciclos, lo que indica reversibilidad de los procesos en el electrodo para todas las composiciones; es decir se obtiene una capacidad similar durante la carga y la descarga ver sección 1.2.5 en la página 8 [9].

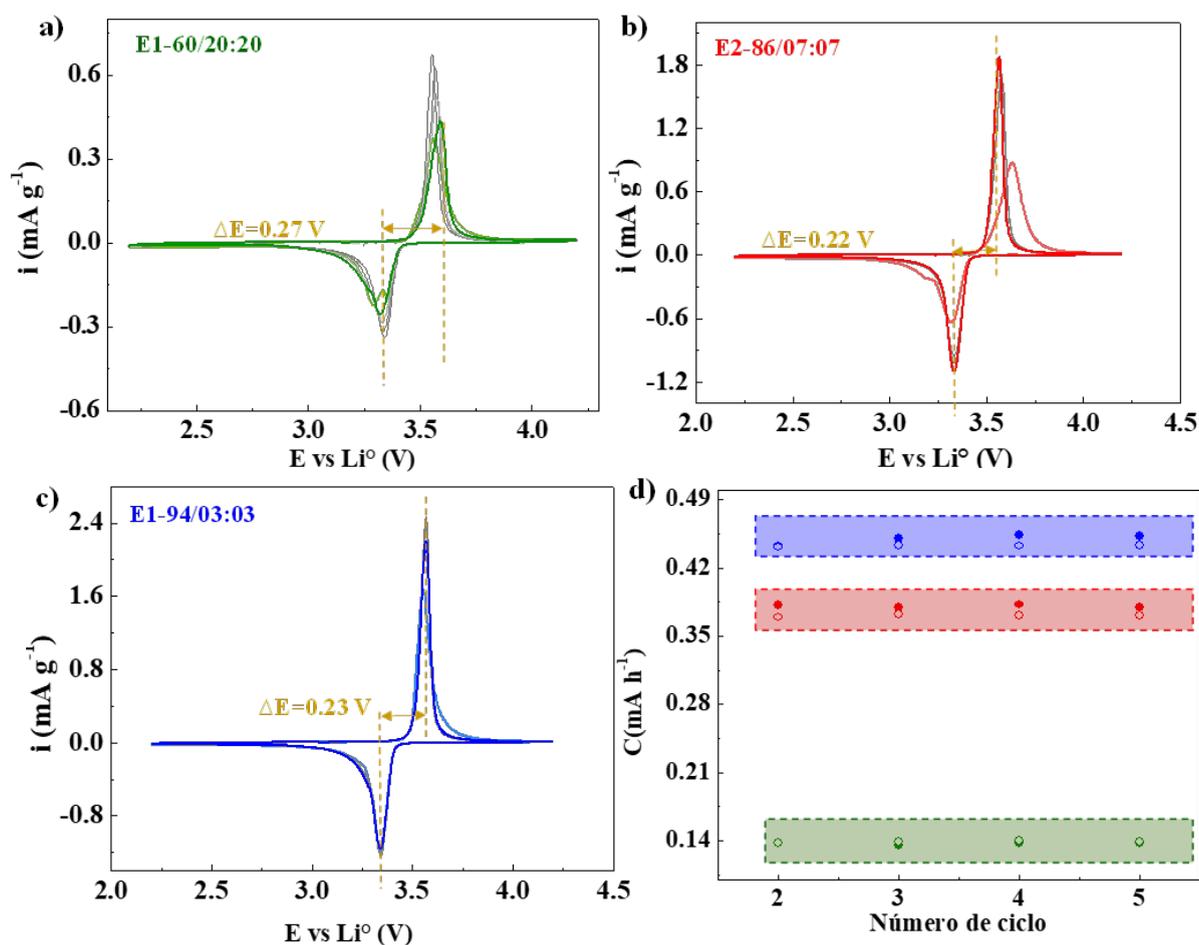


Figure 4.3: Voltamperometrías cíclicas obtenidas durante el proceso de estabilización del primer al quinto ciclo que se comparan para los tres electrodos a) E1-60/20:20 (verde), b) E2-86/07:07 (rojo), c) E3-94/03:03 (blue) $\text{LiFePO}_4/\text{CSP}:\text{PVDF}$ y d) capacidad de las últimas CV.

También se observa que existe diferencia entre los resultados del primer y el quinto ciclo. Sin embargo, para el electrodo E1-60/20:20 esta diferencia permanece entre todos los ciclos y se observa un pico adicional en el primero que se puede deber a reacciones secundarias del electrodo con el electrolito [21]. Para los electrodos E2-86/07:07 y E3-94/03:03 se obtuvo una respuesta similar para los cuatro ciclos finales picos definidos y estrechos manteniendo el ΔE_p casi constante, lo que sugiere una rápida estabilidad del electrodo, como se observa en la figura 4.3d.

El valor de ΔE_p que se presenta corresponde al obtenido en el quinto ciclo el cuál decrece conforme la aumenta la fracción del material activo en la composición del electrodo teniendo valores de 0.27, 0.22 y 0.23 V para los electrodos E1-60/20:20, E2-86/07:07 y E3-94/03:03 respectivamente. Estos valores se relacionan con la reversibilidad electroquímica, y la histéresis del material activo que depende de energías de intercalación y extracción de Li^+ en los electrodos [10,106,107] por lo que la magnitud del pico se relaciona con la velocidad de reacción y el intervalo de potencial donde prevalece la reacción de intercalación, tomando en cuenta que las voltamperometrías nos dan la cinética aparente que está afectada por los diversos mecanismos de transporte y las resistencias de la interfase sólida líquida en los electrodos y donde la cantidad de aditivos en los electrodos juega un papel importante.

Durante los primeros ciclos se llevan a cabo las reacciones de oxidación-reducción del electrito y la formación de la capa estable (CEI) en los cátodos [20,21]. La capa que se forma en la superficie consiste en productos a base de la sal de litio compuestos de tipo LiF , LiPF_6 , Li_xF_y y $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ [21]. Con los resultados que se presentan se considera que la estabilización del electrodo alcanzó un estado estacionario donde la respuesta experimental que se obtenga se permitirá discutir los factores que dominan en el sistema como por ejemplo las resistencias debidas al transporte en la interfase, los mecanismos de transporte y cinéticos.

4.2.3 Carga y descarga de las celdas

Las curvas de carga y descarga para las tres composiciones de la fase sólida del electrodo y a diferentes velocidades se resumen en la figura 4.4. Las capacidades de almacenamiento son aproximadamente similares para el segundo ciclo; 142 mA h g^{-1} , 150 mA h g^{-1} y 140 mA h g^{-1} para a) E1-60/20:20, b) E2-86/07:07 y c) E3-94/3:3 de $\text{LiFePO}_4/\text{CSP:PVDF}$ respectivamente, a una velocidad de descarga de 0.1C. Sin embargo, como se observa en la forma de las curvas de descarga el comportamiento difiere entre los tres electrodos. Para el E1-60/20:20 se observa una etapa de potencial constante hasta una capacidad de 90 mA h g^{-1} seguido de una caída de potencial paulatina que forma una sección lineal hasta aproximadamente 130 mA h g^{-1} desde donde se presenta una caída final del potencial. En el electrodo E2-86/07:07 la etapa de potencial constante es más prolongada y se mantiene durante todo el proceso de descarga hasta casi 130 mA h g^{-1} , la curva de caída de potencial parece formar un ángulo recto para dar paso a una caída de potencial lineal después de los 140 mA h g^{-1} . Para el caso de E3-94/03:03 la etapa donde el potencial se mantiene constante si bien es menor hasta una capacidad de 110 mA h g^{-1} , la caída de potencial seguida se caracteriza por formar una curva definida hasta aproximadamente casi 140 mA h g^{-1} para finalmente presentar una caída final del potencial similar a la del E2-86/07:07. Las curvas de descarga a las demás velocidades son consistentes con las de 0.1C para las tres composiciones, aunque los cambios de pendientes en estos casos no es tan claro, en general mantiene la tendencia en el comportamiento descrito para la menor velocidad.

La capacidad de almacenamiento disminuye conforme aumenta la velocidad del ciclado, la com-

posición de E1-60/20:20 mostró una capacidad menor que E3-94/03:03 y estos electrodos presentaron una menor capacidad con respecto a la de E2-86/07:07. Esta diferencia durante diez ciclos a las diferentes velocidades de descarga; 0.1C, 1C, 5C, 10C y 0.1C de se presenta en la figura 4.4d. La estabilidad del electrodo E2-86/07:07 fue mejor para todas las velocidades incluso a la velocidad de descarga a 10C donde la diferencia en capacidad con respecto a las otras composiciones se hace más evidente y la capacidad de almacenamiento se recupera cuando se vuelve a ciclar a 0.1C debido a la buena integración de los componentes que favorece los mecanismos de conducción y mantiene la estabilidad mecánica de los electrodos por lo que tuvo la mejor eficiencia a todas las velocidades.

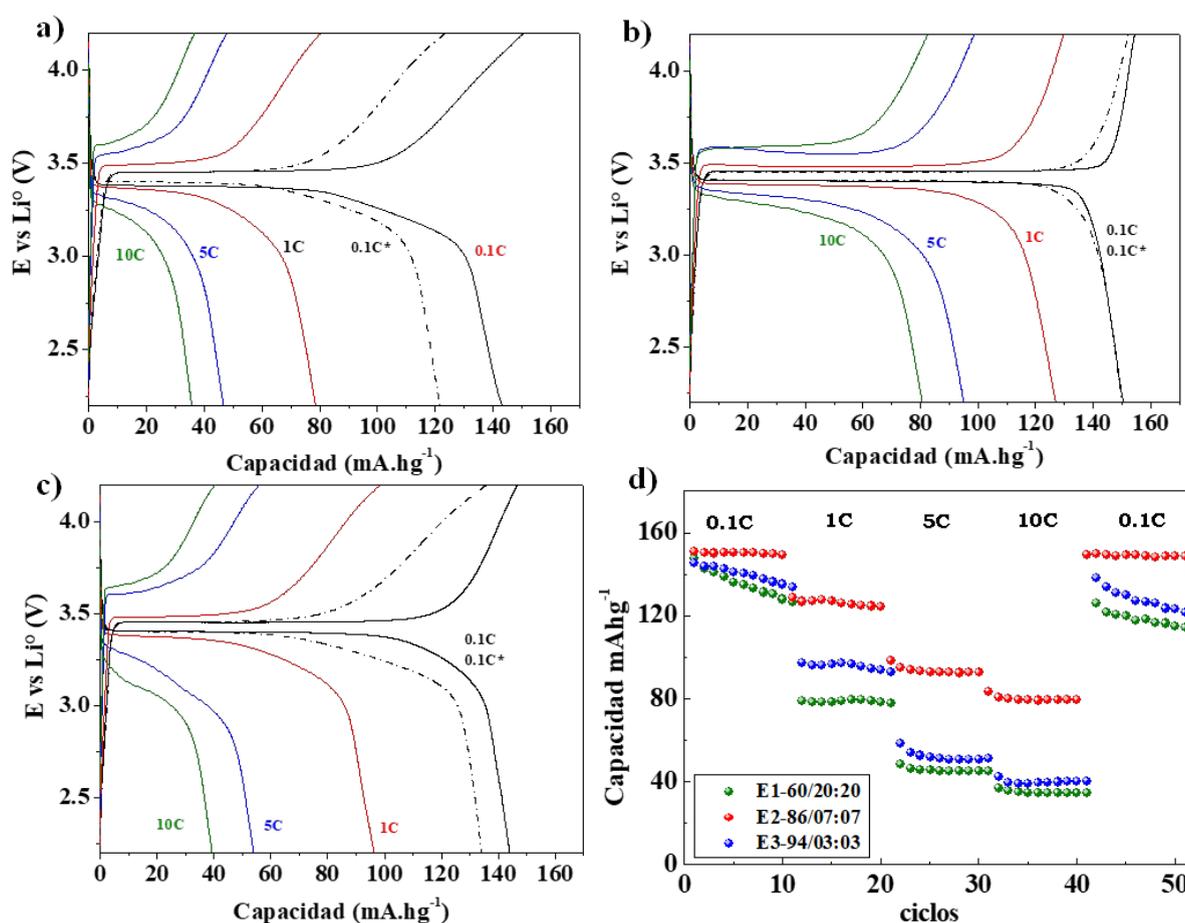


Figure 4.4: Curvas de carga y descarga a diferentes velocidades para tres electrodos diferentes, a) E1-60/20:20, b) E2-86/07:07, c) E3-94/03:03 $\text{LiFePO}_4/\text{CSP}:\text{PVDF}$ y d) gráfica de capacidad respecto a ciclos.

Para comparar el impacto de los aditivos en el comportamiento de los electrodos y el efecto de los distintos mecanismos de transporte en las caídas de potenciales y las formas de las curvas, se utilizó la eficiencia de descarga. La figura 4.5 presenta los resultados que se obtuvieron cuando se compara el área bajo las curvas de descarga con el área bajo la curva de la descarga si este alcanzara la capacidad teórica del LiFePO_4 (170 mA h g^{-1}) minimizando las limitaciones de transporte con la composición adecuada de E2-86/07:07 de los componentes de la fase sólida a 0.04C.

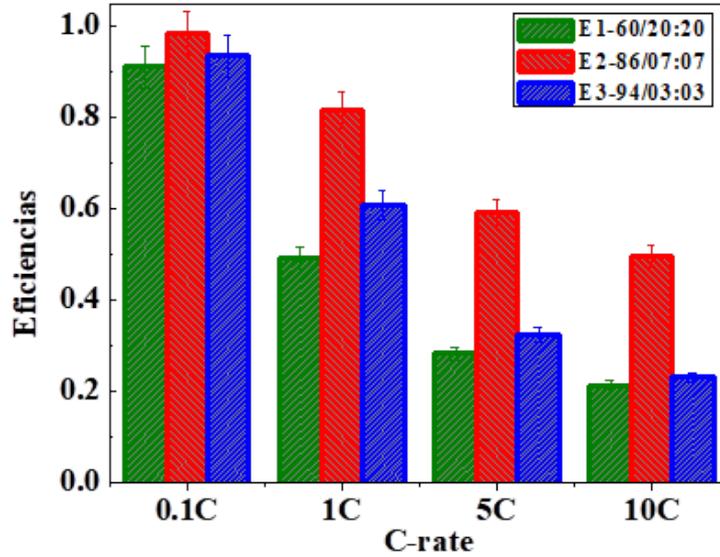


Figure 4.5: Eficiencia de los electrodos E1-60/20:20 (verde), E2-86/07:07 (rojo) y E3-94/03:03 (azul) $\text{LiFePO}_4/\text{CSP}:\text{PVDF}$ tomando como referencia la capacidad teórica del LiFePO_4 .

Estos resultados indican que aunque la capacidad a una C-rate baja pueda ser similar a diferentes composiciones, la eficiencia de la celda se afecta significativamente porque las propiedades debidas a la distribución de los aditivos como la percolación eléctrica, la integridad mecánica y las resistencias al transporte son diferentes y no dependen exclusivamente del material de intercalación como se ha considerado. La composición de los electrodos y la densidad de corriente afectan los mecanismos de transporte entre los componentes del electrodo y en los aglomerados de material activo. Esto se sustenta en la investigación realizada por el grupo de trabajo de Gabersek [108,109] quienes han discutido la importancia de las propiedades de las partículas de material activo como el tamaño, la conductividad electrónica y la conductividad iónica quienes concluyen que es la competencia de conductividades la que determina en gran medida el comportamiento del electrodo.

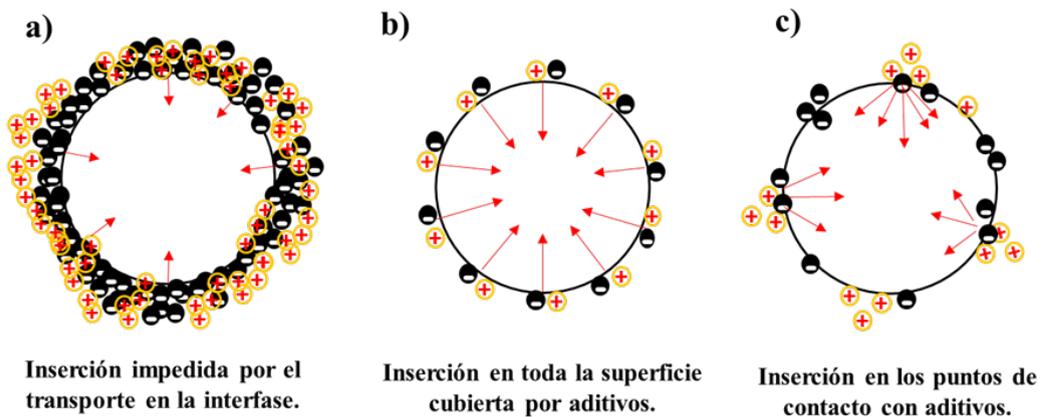


Figure 4.6: Representación de la inserción de Li^+ en el material activo adaptadas de 109 en función de la distribución de los aditivos a) exceso de aditivos b) adecuada distribución y c) aditivos insuficientes.

En la figura 4.6 se representan los efectos de la distribución en a) exceso, b) adecuada y c) escasez de los aditivos en la superficie del material activo adaptada de Gaberscek 2009 109. Para este caso, las esferas no representan a una partícula de LiFePO_4 si no un grupo de partículas de material activo rodeadas por los aditivos y sus efectos en los mecanismos de transporte en la interfase y en las partículas de material activo. Para el primer caso, los caminos de transporte de Li^+ hacia los sitios de intercalación se ven impedidos porque el ion tiene que vencer las resistencias debidas a los aditivos para alcanzar un sitio de intercalación acumulándose en la interfase. Una distribución adecuada se caracteriza por no presentar limitaciones de transporte iónico y electrónico dando como resultado que la intercalación de Li^+ sea favorecida. Cuando se tiene una escasez de aditivos a pesar de disponer de Li^+ para intercalación esta se verá afectada por una baja disponibilidad de electrones debido a la percolación eléctrica. La distribución de los aditivos adecuada facilita el transporte del Li^+ a los sitios de inserción favoreciendo la intercalación del Li^+ [41,103]. Por otro lado, una mala distribución de aditivos repercute en los mecanismos de transporte particularmente en las resistencias al transporte en la interfase sólido/electrolito [28,103]. Esto se considera en el planteamiento del modelo.

4.2.4 Curvas de capacidad máxima

En la figura 4.7 se obtuvo la capacidad para cada electrodo con diferente composición y se relacionó con el inverso de la velocidad; desde velocidades altas 10C hasta velocidades bajas 0.028C (C/35) en una curva de capacidad (mA h g^{-1}) para la a) carga y b) descarga (C-rate). Como se esperaba desde la propuesta experimental, en los resultados obtenidos se observa que la capacidad de almacenamiento de una celda está directamente relacionada con ambos, la composición del electrodo y la velocidad de carga y descarga. La capacidad aumenta conforme se disminuye la velocidad de ciclado hasta alcanzar una capacidad máxima casi constante a partir de 0.066C (C/15) de 150 mA h g^{-1} para una composición de 60/20:20, 158 mA h g^{-1} para una composición de E2-86/07:07 y 148 mA h g^{-1} para una composición de 94/03:03 de $\text{LiFePO}_4/\text{PVDF}:\text{Csp}$. La capacidad teórica de almacenamiento del material activo no se alcanzará debido a las múltiples resistencias de contacto entre los componentes del electrodo y a las limitaciones cinéticas y de transporte las cuales se intensifican a velocidades de carga o descarga altas como se demostró con las eficiencias a diferentes velocidades.

La capacidad de almacenamiento específica en mA h g^{-1} afectada por la eficiencia se relaciona con la cantidad de sitios para intercalación de Li^+ disponibles en cada electrodo tomando como referencia la capacidad teórica de sitios del LiFePO_4 ver sección 4.1.3 página 27. Los resultados se presentan en la figura 4.7 en una curva de capacidad de sitios por gramo de LiFePO_4 (mol g^{-1}) con respecto al inverso de la velocidad para c) carga y d) descarga. La cantidad de sitios activos varía desde 2.14×10^{-3} hasta 5.29×10^{-3} mol g^{-1} para el E1-60/20:20, desde 2.14×10^{-3} hasta 5.70×10^{-3} mol g^{-1} para el E2-68/07:07 y desde 2.41×10^{-3} hasta 5.48×10^{-3} mol g^{-1} para E3-94/03:03 $\text{LiFePO}_4/\text{CSP}:\text{PVDF}$.

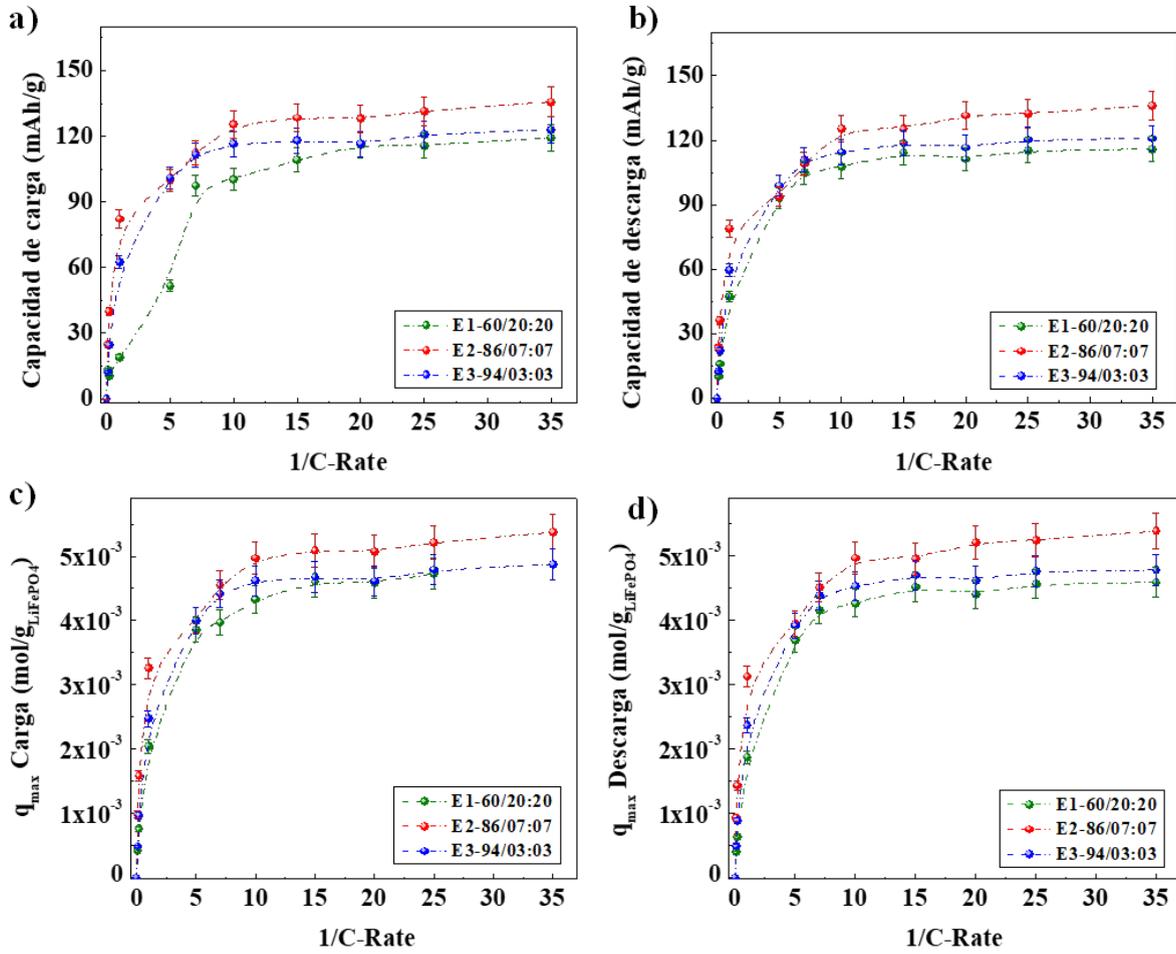


Figure 4.7: Representación de la inserción de Li^+ en el material activo adaptadas de 109 en función de la distribución de los aditivos a) exceso de aditivos b) adecuada distribución y c) aditivos insuficientes.

En la literatura la discusión de la relación entre la capacidad máxima y la velocidad de ciclado se enfoca principalmente en comparar propiedades físicas de los electrodos. El trabajo de Cornut y col. 2015 relaciona el grado de descarga (DoD) con el C-rate para cuatro electrodos con la misma composición material activo pero diferentes porosidades y espesores, sus resultados demuestran que el transporte de carga depende de la estructura del electrodo [110], pero no profundizan en los efectos que se tienen en los fenómenos de transporte inter e intra partículas. El efecto del espesor de los electrodos en función de la capacidad a diferentes C-rates mostró que menores espesores de los electrodos tienen una mayor retención de capacidad a velocidades de descarga altas [111] atribuyendo este comportamiento al transporte difusivo del Li^+ en la fase sólida lo cual es cuestionable debido a que no es solo el transporte difusivo el que se presenta durante la operación de las celdas, el campo eléctrico y las resistencias iónicas también se modifican con las propiedades físicas de los electrodos.

Los resultados que se obtuvieron en este trabajo coinciden en que las propiedades físicas de los electrodos influyen en la capacidad y comportamiento de la celda, sin embargo al considerar

además la composición de $\text{LiFePO}_4/\text{CSP}:\text{PVDF}$ a condiciones de espesor similares para todas las composiciones se considera que dichas propiedades dependen no solo del espesor de los electrodos sino de la interacción de los materiales en el electrodo. Lo anterior se puede ver claramente en la figura 4.7 donde incluso a velocidades muy bajas de ciclado la diferencia de capacidad y sitios de Li^+ intercalados cambian para las tres composiciones dando una mejor respuesta para el electrodo con composición E1-86/07:07. Esto permite inferir que los aditivos repercuten en la polarización y transporte durante los procesos de carga y descarga lo cual influye directamente en la superficie de la fase sólida en contacto con el electrolito y en el material activo.

4.2.5 Coeficientes de difusión

Se ha reportado que en la etapa final de la carga y descarga de la celda, los fenómenos difusivos en el interior de la fase activa son dominantes [44,54,74]. En la figura 4.8 se presentan los puntos que se seleccionaron para evaluar la difusividad como mecanismo limitante a los voltajes de 3.4, 3.36, 3.2, 2.8, 2.5 y 2.2 (V vs $\text{Li}/\text{Li}^\circ$) de la curva de descarga del electrodo 86/07:07 $\text{LiFePO}_4/\text{PVDF}:\text{Csp}$ a una velocidad de 0.1C como ejemplo de evaluación de la etapa limitante.

En los diagramas de Nyquist que se presentan en la figura 4.9 para un electrodo de $\text{LiFePO}_4/\text{PVDF}:\text{Csp}$ se puede observar un semicírculo en la zona de altas frecuencias y medianas frecuencias que se asocia a la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa eléctrica [87,112,113]. En la zona de medianas a bajas frecuencias se aprecia un comportamiento lineal que a diferencia de la difusión en un medio semi infinito que se caracteriza por un tener un ángulo de 45° para un sistema poroso como es el caso de los electrodos de estudio se tienen valores diferentes, esta respuesta se ha asociado con la difusión de los iones Li^+ en la fase sólida o partícula de material activo [58,93,114]. La magnitud del diámetro del semicírculo es significativamente mayor para el sistema E1-60/20:20 mientras que para los electrodos de E2-86/07:07 y E3-94/03:03 son similares; esto sugiere una mayor resistencia a la transferencia de carga para el caso donde se tiene un exceso de aditivos mientras que para una menor cantidad las resistencias se asocian a la conductividad electrónica en la superficie del electrodo.

Para el caso del electrodo E2-86/07:07 solo el primer espectro obtenido en una fracción de intercalación de 0.47, que corresponde a la etapa de potencial constante, la magnitud de la resistencia a la transferencia de carga es menor con respecto a fracciones superiores a 0.8 en la caída de potencial. Los siguientes espectros coinciden en la etapa de descarga final y la magnitud se mantiene constante para todas las fracciones. Para la composición de E3-94/03:03 la magnitud de la resistencia a la transferencia de carga cambia paulatinamente, para las fracciones a 0.72 y 0.76 de Li^+ en Li_xFePO_4 se tiene el valor más bajo y se incrementa a una composición de 0.81 para finalmente mostrar un último cambio en los espectros superiores a 0.84 de la etapa final de descarga. La respuesta se debe a que la reacción de intercalación durante la etapa de potencial constante se minimizan limitaciones cinéticas ni de los mecanismos de transporte, sin embargo conforme el porcentaje de intercalación avanza la resistencia aumenta gradualmente lo que se supone que los efectos pseudo-capacitivos y

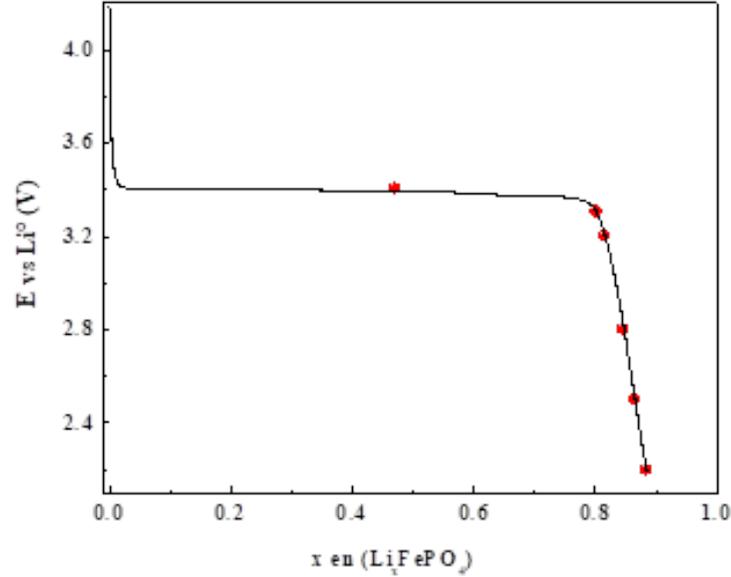


Figure 4.8: Puntos de evaluación por EIS para una descarga a 0.1C para un electrodo de 86/07:07 LiFePO₄/CSP:PVDF

la menor disponibilidad de sitios para intercalación limitan la cinética de intercalación.

Los coeficientes de difusión de Li⁺ en la fase sólida ($D_{\text{efs},c}^s$) que se calcularon se resumen en la figura 4.10. Estos valores se encuentran en el intervalo reportado por la literatura para cátodos de LiFePO₄ a diferentes composiciones de electrodos figura 4.10d [96]. Debido a que los aditivos influyen en el resultado, se obtuvieron valores diferentes para las tres composiciones incluso a condiciones similares de estado de descarga. En la figura 4.10a se presentan los valores del $D_{\text{efs},c}^s$ que se obtuvieron en función de la fracción de intercalación, los valores son mayores para una menor fracción de llenado lo que se pudiese relacionar con resistencias menores de transporte difusivo del Li⁺ debido a una mayor disponibilidad de sitios disponibles para la intercalación.

Para la composición de E2-86/07:07 que presenta la mejor capacidad y estabilidad, se puede observar en la figura 4.10 a y b, un único cambio de los valores del coeficiente de difusión entre una fracción teniendo un valor diferente para la fracción 0.47 y las superiores de 0.8. Los coeficientes de difusión en función del potencial indican que este disminuye conforme se descarga la celda efecto que se ha reportado en la literatura [44,58]. Para el electrodo E1-60/20:20 se observan cambios de los valores destacando tres valores diferentes con un mínimo en 0.8, un comportamiento similar pero con un valor mínimo menos distinguible se tiene para E3-94/03:03. Estos cambios en los valores de los coeficientes de difusión son consistentes con las curvas de descarga de la figura 4.4 descritas en la sección 4.2.3 carga y descarga de las celdas en la página 35 de este documento. Los valores mínimos para $D_{\text{efs},c}^s$ fueron para el electrodo E1-60/20:20 mientras que para E2-86/07:07 y E3-94/03:03 de LiFePO₄/CSP:PVDF son similares a una velocidad de 0.1C.

El efecto de la velocidad de descarga en los coeficientes difusión es similar para las tres com-

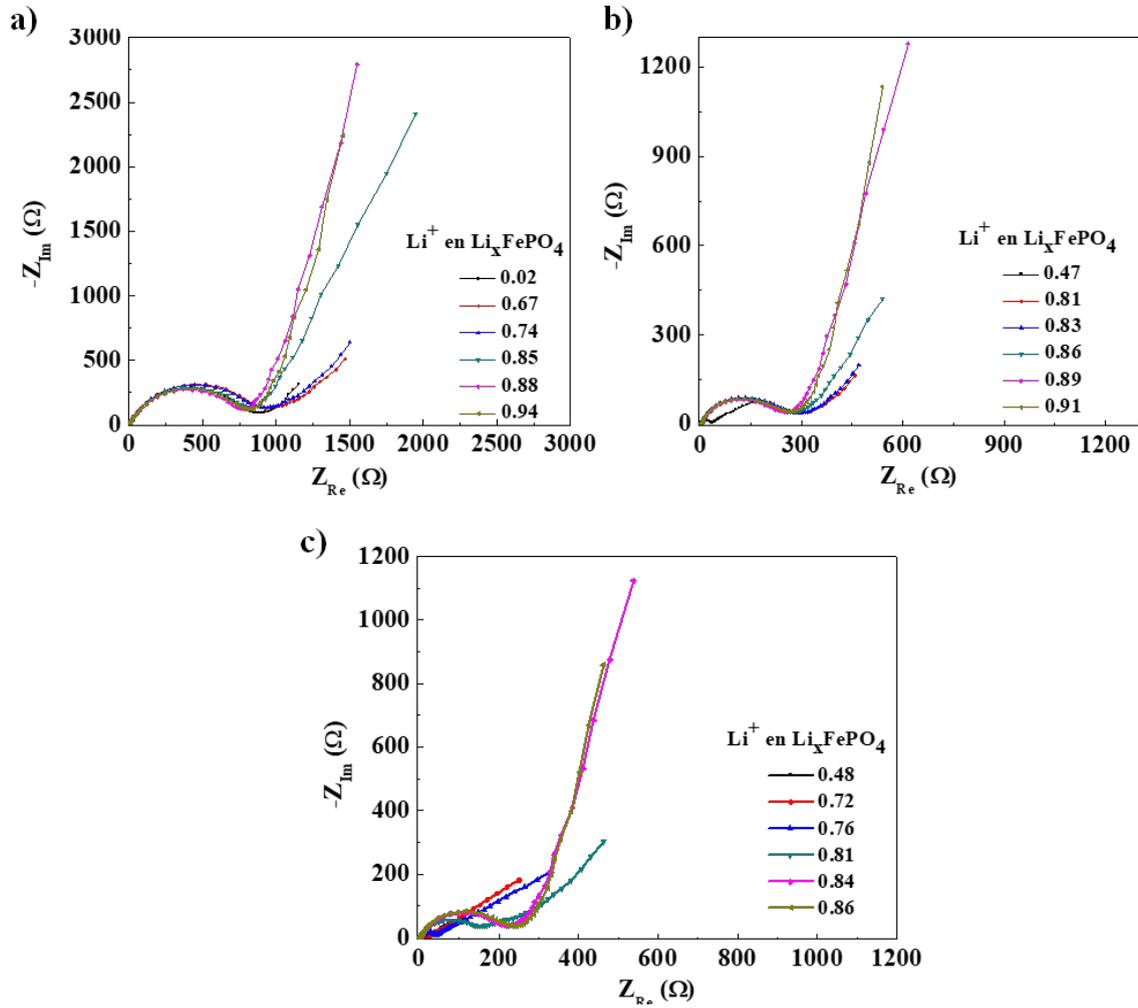


Figure 4.9: Diagramas de Nyquist de un espectro de impedancia para una celda de configuración de dos electrodos para a) E1-60/20:20, b) E2-86/07:07 y b) E3-94/03:03 $\text{LiFePO}_4/\text{CSP:PVDF}$.

posiciones Figura 4.10c. El valor del $D_{\text{efs,c}}^s$ incrementa conforme incrementa el C-Rate, este efecto se relaciona con los gradientes de concentración inter e intra partículas que facilitan la inserción del Li^+ en el electrodo. Ya que la difusión en la fase sólida se ha considerado como el mecanismo limitante en las baterías de ion litio, diversos trabajos se han enfocado en estudiar este mecanismo por diversas técnicas experimentales [58,87,91,93,94,114] y modelos [54,115,116]. La caracterización del coeficiente de difusión del LiFePO_4 por *ab-initio* arroja valores del orden de $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para FePO_4 ($x = 0$) y $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para LiFePO_4 ($x = 1$) que corresponden a los coeficientes de difusión intrínsecos del material activo y son de cinco a ocho órdenes de magnitud más grande que los obtenidos experimentalmente [117]. Sin embargo, la baja conductividad electrónica del LiFePO_4 sería la responsable de limitar la difusión de Li^+ debido a que la fuerza promotora en este caso es el potencial electroquímico que depende de la difusión de especies químicas y el potencial de las especies cargadas eléctricamente [106,118]. Por otro lado, en la caracterización del LiFePO_4 se ha considerado siempre la coexistencia de dos estructuras cristalinas; una rica y otra pobre de Li^+ y bajo esta consideración el equilibrio de concentración en la interfase que separa ambas estructuras

crystalinas reduce considerablemente el gradiente de concentración retardando la difusión del Li^+ [52] siendo el gradiente de concentración el principal mecanismo limitante.

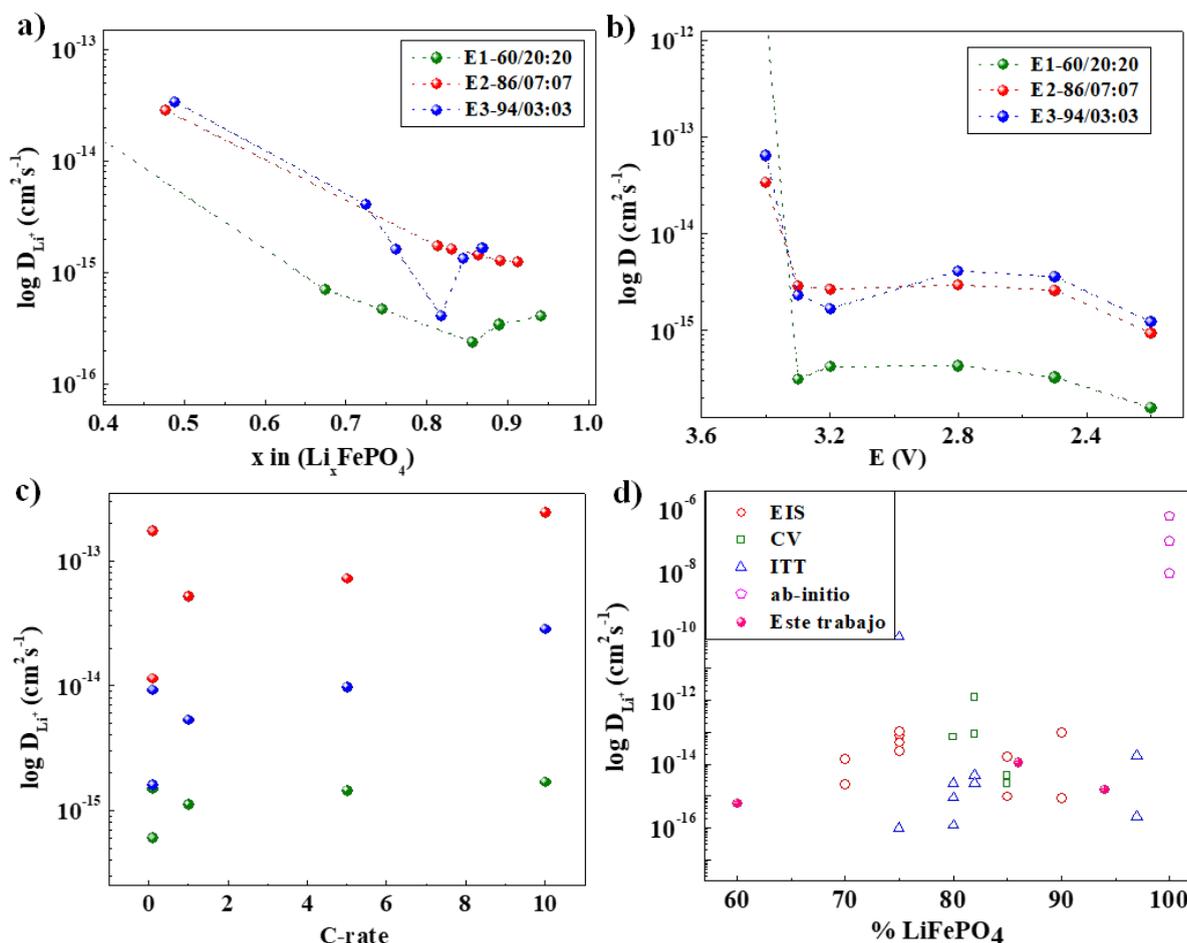


Figure 4.10: Coeficientes de difusión para tres electrodos diferentes a) con respecto a la fracción de litio intercalado, b) con respecto al E vs Li^0 , c) a diferentes C-Rate, d) Resumen de los coeficientes de difusión reportados en la literatura.

4.2.6 Capacidad de la celda a condiciones combinadas de carga y descarga

Para analizar la influencia de los protocolos de carga y descarga del electrodo y analizar la influencia de las condiciones iniciales de concentración el Li^+ en las fases sólidas y electrolítica del electrodo se realizaron experimentos combinados para un electrodo E2-86/07:07 $\text{LiFePO}_4/\text{CSP:PVDF}$. Después del proceso de estabilización del electrodo se realizaron dos ciclos de carga y descarga combinados. Los resultados de los experimentos combinados de carga constante-descarga variable (CC-DV) y carga variable-descarga constante (CV-DC) muestran que para todos los casos la capacidad que se obtiene durante la descarga está limitada por la capacidad de carga.

Durante el primer ciclo para CC-DV en la figura 4.11a la capacidad de descarga corresponde a la capacidad en la carga pero con una mejor eficiencia mostrando un comportamiento similar al

obtenido a una baja C-rate en el protocolo convencional donde se mantiene el potencial constante por casi todo el tiempo de operación incluso a una velocidad de descarga de 20 C. Sin embargo, durante la carga a pesar de ser una velocidad lenta, se observa que las resistencias por caídas óhmicas son significativas. Para el caso de CV-DC en la figura 4.11b, la capacidad de almacenamiento y comportamiento durante la carga a C-rates variables es mejor que para la descarga constante a 0.1C. Para ambos casos, la capacidad a las diferentes velocidades se ven mejoradas significativamente con respecto al protocolo de ciclado convencional tanto en la carga con valores superiores a 90 mA h g⁻¹ como en la descarga con valores superiores a 90 mA h g⁻¹ para CC-DV y superiores a 110 mA h g⁻¹ para CV-DC.

El segundo ciclo del protocolo combinado presenta un comportamiento aún mejor, para CC-DV en la figura 4.12a se observa que la capacidad tanto de la carga como de la descarga permanece prácticamente constante para todas las C-rates de descarga minimizando las caídas óhmicas por lo que el potencial permanece constante durante casi todo el tiempo de operación y mejora significativamente la capacidad de carga y descarga superando los 138 mA h g⁻¹ incluso a una velocidad de 20 C. Para el caso de CV-DC, en la Figura 20b se observa que aunque mantiene la tendencia del primer ciclo la capacidad y el comportamiento mejoran teniendo valores mayores de 107 mA h g⁻¹ para la carga y descarga. Contrario a la carga, durante la descarga, a medida que aumenta la densidad de corriente la curva se distingue por dos características: i) una disminución de la utilización que trasciende en la capacidad de almacenamiento y ii) una disminución del potencial medio de la meseta. La eficiencia de la descarga se ve afectada mostrando un comportamiento pseudo capacitivo evidente, las caídas óhmicas se mantienen durante la descarga a pesar de ser a una velocidad de 0.1C.

El comportamiento asimétrico entre la carga y descarga del electrodo LiFePO₄ y la dependencia de la ruta en el sistema se atribuye a que el comportamiento electroquímico de alta velocidad en un estado de carga particular (SOC) depende de la ruta por la cual el electrodo fue llevado a ese SOC [119]. El coeficiente de difusión depende del promedio de la concentración en cada grupo de partículas y la capacidad de almacenamiento está limitada por los procesos de la carga. El comportamiento que se obtiene con ciclos combinados depende en gran medida de las condiciones iniciales. A velocidades bajas de carga la fase sólida se vacía casi por completo y la concentración de Li⁺ en el electrolito es mayor figura 4.13a, por lo que los gradientes de concentración serán mayores y debido a que no se dejó tiempo de reposo entre carga y descarga están disponibles cercano a la interfase para intercalarse en los sitios activos. Por el contrario, a velocidades de operación mayor de carga la fase sólida se vacía parcialmente y la concentración de Li⁺ en el electrolito es menor figura 4.13b. Esto provoca que la inserción del Li⁺ se limite por los bajos gradientes de concentración de Li⁺ en la interfase y por las resistencias al transporte en la fase sólida debido a que se encuentra parcialmente ocupada. Un efecto similar limita la capacidad de carga.

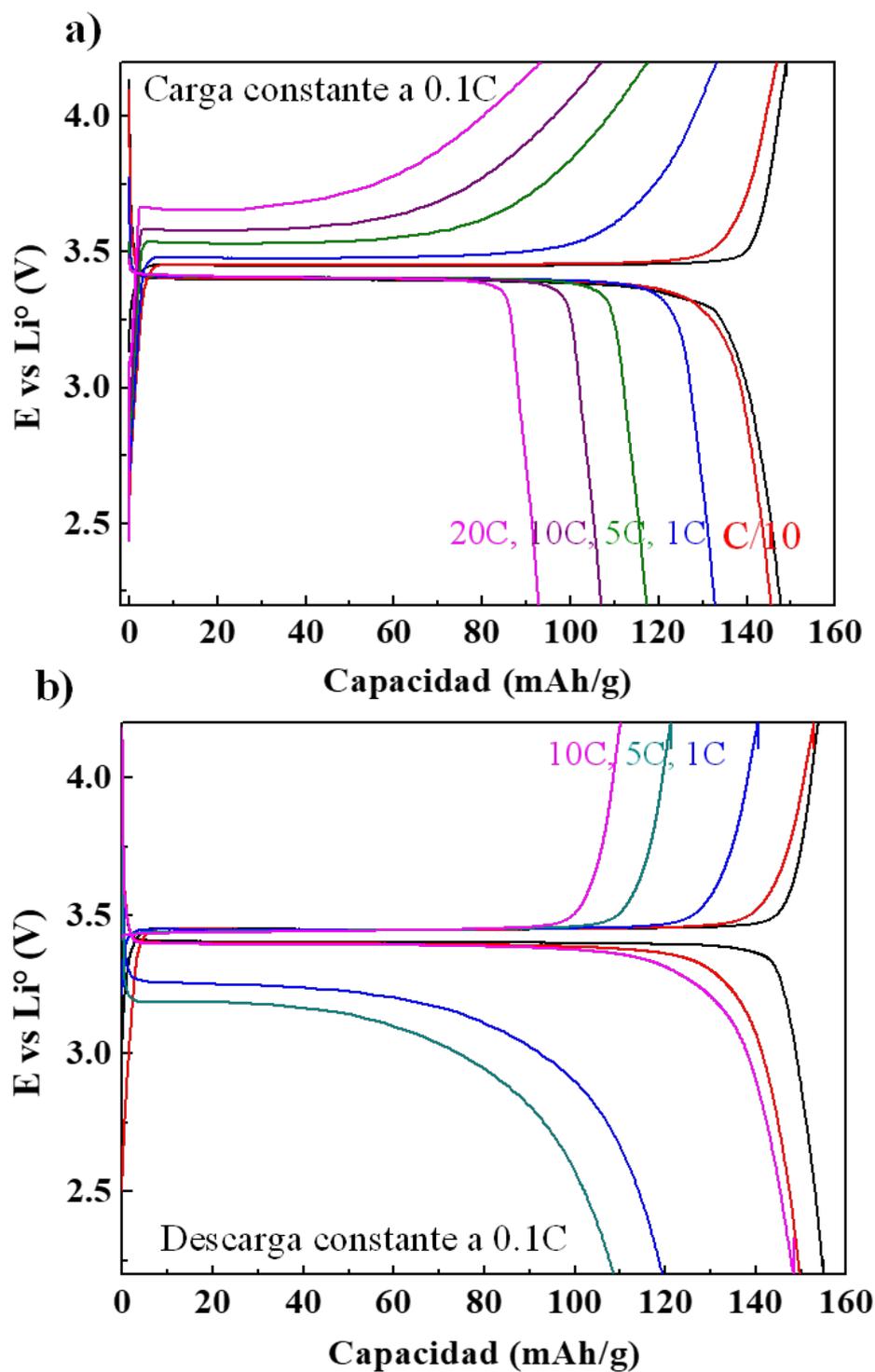


Figure 4.11: Primer ciclo de carga y descarga para un electrodo de 86/07:07 LiFePO₄/CSP: PVDF con protocolo de a) carga constante-descarga variable y b) descarga variable-carga constante.

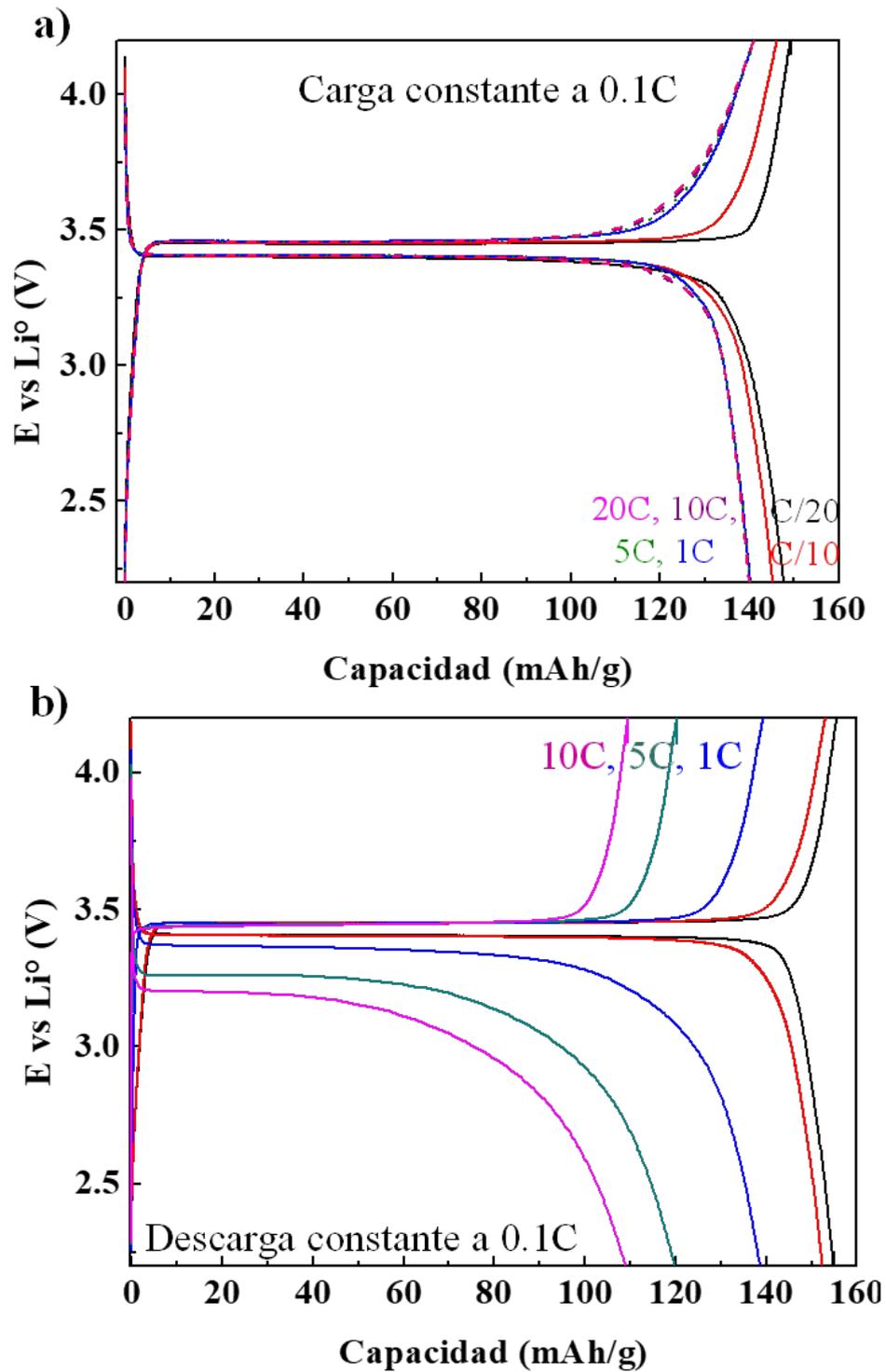


Figure 4.12: Segundo ciclo de carga y descarga para un electrodo de 86/07:07 LiFePO₄/CSP: PVDF con protocolo de a) carga constante-descarga variable y b) descarga variable-carga constante.

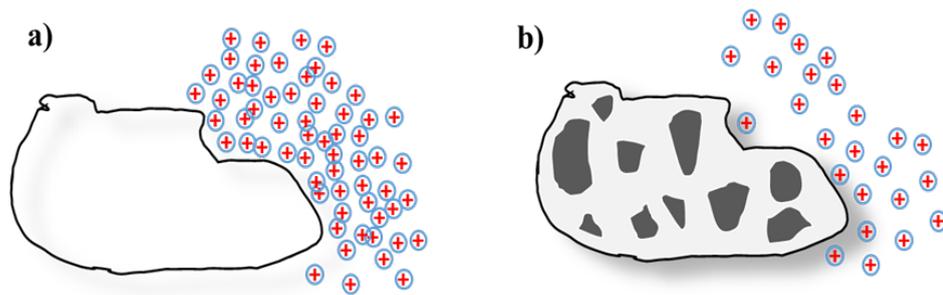


Figure 4.13: Representación de a) vaciado completo de la fase sólida a velocidades de carga bajas y b) vaciado parcial de la fase sólida a velocidades de carga altas.

Chapter 5

Modelado de una celda de almacenamiento de Li^+

Para evaluar el comportamiento de una celda, típicamente se impone una densidad de corriente en el sistema y como respuesta se obtiene el potencial de celda en función del tiempo, mientras que en casos como los de voltamperometría cíclica se impone un potencial a la celda y se obtiene como respuesta la corriente en función del tiempo. Entender el comportamiento cinético y su interacción con los distintos mecanismos de transporte en este tipo de sistemas teniendo sólo una variable de respuesta medible resulta complejo. El modelado del comportamiento electroquímico de las celdas de almacenamiento se ha utilizado con una herramienta para el entendimiento de los procesos asociados a su funcionamiento [7,49,66,120] además de ser esencial para la optimización e intensificación de los procesos de carga y descarga. No obstante, la mayoría de los modelos propuestos para describir el comportamiento de estas celdas, además de que aparentemente presentan limitaciones conceptuales, parecen estar sobrep parametrizados, de acuerdo a la información experimental con la que se cuenta. Desde esta perspectiva, es necesario el desarrollo de nuevos modelos, validados bajo un esquema de experimentos robusto, que permitan elucidar la interacción de los distintos mecanismos de transporte y cinéticos en el electrodo. Esta interacción debe apreciarse desde un análisis fenomenológico de la celda que permita desarrollar modelos que no utilicen el paradigma básico que se tiene en los modelos desarrollados en la literatura. Modelos que en futuros estudios se puedan utilizar para diseñar, optimizar e intensificar los procesos en una batería.

Las teorías del electrodo poroso [61,66], cinética electroquímica [118] y de solución concentrada [121], las cuáles se basan en los fundamentos de transporte [122], de la ingeniería de reactores [123,124] y de la cinética química [125] en sistemas químicos, conforman la base del desarrollo de modelos para describir la interacción entre el electrolito como la fase líquida y el material de intercalación con aditivos como la fase sólida. Con estos fundamentos, la propuesta de modelos uni y bidireccionales actuales para los electrodos de celdas de Li^+ considera solamente al material activo como la fase sólida y para describir la transferencia de masa se considera un electrodo

constituido por partículas esféricas como un medio no continuo donde las partículas pueden tener dimensiones idénticas [75], diferentes [53] o que consideran una sola partícula de material activo [126], dependiendo de la aproximación. Si bien en estas partículas existe una compleja interacción entre los mecanismos de difusión, conducción electrónica, conductividad iónica e intercalación, se considera principalmente a la transferencia de masa por difusión como el mecanismo limitante (Ecuaciones 1 y 2, Tabla 2.2), en el comportamiento de la celda. En esta clase de modelos, se considera que la intercalación tiene lugar en el radio de la partícula (Ecuación 1, Tabla 2.2). Desde esta perspectiva, el parámetro que caracteriza la difusión es aparente y sólo permite tener un entendimiento empírico sobre lo que sucede en el interior de una partícula de material activo. Por otra parte, el considerar de manera ideal partículas con un radio en el rango de 0.02 a 1 micrómetros [54,127], y, esencialmente, al considerar difusión al nivel de la estructura cristalina del material activo se viola la hipótesis del continuo, por lo que el uso de los modelos propuestos de medio efectivo para describir la transferencia de masa en las partículas del material activo a la escala atomística es cuestionable [17]. Para describir el transporte de carga e intercalación en la fase sólida, se considera al sistema como un pseudo-continuo (ver Ecuación 3 Tabla 2.2), no obstante, por la estructura de este modelo, se considera sólo conducción electrónica e intercalación en la fase sólida del electrodo. En el caso de la fase fluida, ésta se considera como pseudo-continua tanto para el transporte de masa como el de carga (Ecuaciones 4 y 5, Tabla 2.2). En este tipo de modelos, las resistencias o fenómenos de transferencia de masa y carga en la interfase entre la fase sólida y la fase fluida no se han considerado matemáticamente, teniendo modelos de transporte en la fase fluida que consideran la cinética de intercalación como termino fuente (Ecuación 5 Tabla 2.2), lo cual es inconsistente con la física del sistema [21,49,73]. Aunado a esto, la participación de los aditivos en la composición de los electrodos se ha intentado abordar mediante el uso de técnicas complejas que requieren un alto costo computacional, enfocándose en la manufactura de los electrodos [120,128]; no obstante, estas aproximaciones no son capaces de explicar la influencia de la composición en los distintos mecanismos cinéticos y de intercalación. Por lo que en las siguientes páginas se retoman los fundamentos de la teoría del electrodo poroso para desarrollar un nuevo modelo de medio efectivo que considera la física del electrodo siguiendo la hipótesis del continuo. Dicho modelo considera la interacción entre los distintos mecanismos de transporte y cinéticos que se tienen durante la descarga de una celda. La simulación de las cargas requeriría un nuevo conjunto de parámetros ya que el LiFePO_4 presenta una histéresis importante por lo que se espera que los parámetros de transporte y cinéticos sean diferentes para la carga [52]. Se evaluó la sensibilidad del modelo a los parámetros de transporte y cinéticos, y un análisis de sensibilidad de la celda bajo una operación dinámica. Al modelo de la celda se acopló un modelo cinético que describe la velocidad de intercalación específica en el material activo relacionando esta con la fracción de sitios disponibles para la intercalación de Li^+ . El modelo depende de variables que se pueden obtener experimentalmente como la capacidad específica de almacenamiento por gramo de material activo (mA h g^{-1}) y depende de las condiciones a las que se opera la celda, entre ellas la velocidad de descarga. El modelo de medio efectivo que se propone en este trabajo se evalúa mediante la descripción de observaciones de tres electrodos con composiciones diferentes E1-60/20:20, E2-86/07:07 y E3-94/03:03 de $\text{LiFePO}_4/\text{CSP}:\text{PVDF}$ a diferentes velocidades de descarga (0.1C, 1C, 5C y 10C).

5.1 Sistema a modelar

La figura 5.1 representa la configuración de la semi celda, de configuración $\text{Li}^\circ / 1\text{M LiPF}_6$ en 1:1:1 EC:DMC:EMC/ LiFePO_4 :PVDF-Csp, que se utiliza para el desarrollo de un modelo pseudo-heterogéneo. Las características principales se presentaron en la sección 1.2.1 (página 2). En este caso, la configuración de semi celda utiliza Li metálico como ánodo. El cátodo está compuesto por una fase sólida LiFePO_4 /CSP:PVDF, que se considera como una matriz porosa homogénea y pseudo-continúa, de acuerdo a la caracterización física del electrodo (ver figura 4.1 pág. 31). La fracción vacía de la matriz porosa se llena con una fase líquida compuesta por una solución de LiPF_6 en 1:1:1 EC:DMC:EMC. Entre el ánodo y el cátodo se encuentra un papel filtro de la marca Whatman como separador que impide el contacto entre el litio metálico y el cátodo compuesto.

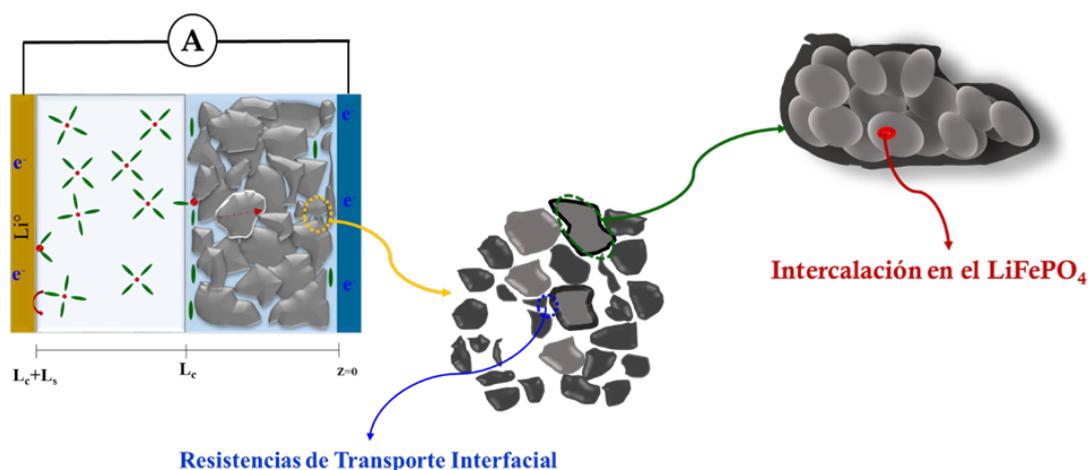


Figure 5.1: Representación del sistema de la semi celda de configuración $\text{Li}^\circ / 1\text{M LiPF}_6$ en 1:1:1 EC:DMC:EMC/ LiFePO_4 /CSP:PVDF a modelar con la conceptualización del cátodo poroso compuesto a las diferentes escalas.

5.2 Conceptualización de la celda

Para el planteamiento del modelo pseudo-heterogéneo de medio efectivo se consideró la siguiente conceptualización de los distintos mecanismos de transporte y que tienen lugar en el electrodo, cátodo, cuando se descarga la celda:

1. *Dos fases: sólida y líquida.* Se considera que en un elemento de volumen de referencia una fracción es ocupada por la fase sólida y otra por la fase líquida. La fase sólida considera al material activo, y los aditivos, carbón súper-p para favorecer el transporte de electrones y PVDF como aglomerante. Tanto la fase sólida como la fase líquida se consideran como pseudo continuas, donde los distintos mecanismos de transporte y cinéticos se caracterizan mediante el uso de parámetros efectivos.

2. *Transporte unidireccional.* El transporte de especies Li^+ se lleva a través del espesor del cátodo desde el colector de corriente hasta la superficie en contacto con el separador y hasta el electrodo de litio metálico que funciona como ánodo. Debido a que se aplica una densidad de corriente constante y homogénea en el colector de corriente, y que la conductividad es alta, $3.4 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ para aluminio 35 se considera no se tendrán variaciones radiales ni angulares tanto de la concentración como del potencial en la semicelda.
3. *El transporte de carga y masa se lleva a cabo en ambas fases.* Los balances de transporte de masa y carga consideran electro neutralidad. No se tiene transporte por convección. En el balance de transporte carga en la fase líquida se considera el efecto las altas concentraciones. El balance de carga en la fase sólida considera a la conducción electrónica y a la reacción de intercalación como mecanismos dominantes. El transporte en la fase sólida se considera inter e intra partícula. Es decir, en la superficie de los aglomerados que se forman por la combinación de los materiales que componen al electrodo, y en el material activo, donde se lleva a cabo la reacción de intercalación. Desde la reacción de reducción del ánodo hasta la estructura porosa del cátodo en la fase líquida, el Li^+ se encuentra solvatado por las moléculas de los solventes orgánicos del electrolito y su transporte se promueve por los gradientes de concentración y conductividad iónica. Al pasar a la fase sólida los Li^+ se desolvatan. Los mecanismos de desolvatación, intercalación y transporte ocurren simultáneamente durante la operación.
4. *Resistencias al transporte interfacial.* Las resistencias al transporte de Li^+ en la interfase entre las fases sólida y líquida consideran los efectos de la doble capa eléctrica, la desolvatación del Li^+ y, formación de la capa SEI, distribución de los aditivos y la polarización debida a la distribución de corriente. Estas resistencias se engloban en el parámetro de transporte interfacial y en el área interfacial del término que conecta el transporte entre las fase líquida y sólida en el modelo.
5. *La reacción de intercalación de Li^+ se lleva a cabo en la fase sólida* La reacción electroquímica se lleva a cabo únicamente en el material activo por lo que la capacidad de almacenamiento de Li^+ depende de la masa de material activo presente en el electrodo. El material activo se ve como una caja negra desde un punto de vista macroscópico, de tal forma que resistencias conductivas y difusivas en este material se consideran con el uso de un factor de efectividad. Por lo que sólo un conjunto de parámetros cinéticos describen el comportamiento del material activo a cualquier condición de operación, mientras que el factor de efectividad captura las distintas resistencias debidas a los gradientes de concentración y potencial que se originan en el cátodo a las distintas condiciones de operación de la celda, incluyendo la variación de la composición de los componentes en la fase sólida.

5.3 Modelo pseudo heterogéneo

5.3.1 Fundamentos

La teoría del electrodo poroso considera al electrodo como una matriz porosa, donde se tiene una fase sólida constituida por una mezcla de materiales de los cuáles por lo menos uno es conductor electrónico 66. Los electrodos utilizados para baterías de Li^+ son medios porosos constituidos de una fase sólida y una fase líquida. Para el desarrollo de modelos de medio efectivo para el electrodo, a nivel microscópico, desde el punto de vista fenomenológico [122,124], se establece una conceptualización de una matriz porosa que considera como elementos esenciales la fase sólida y la fase líquida, donde para describir los distintos mecanismos de transporte y reacción se utilizan parámetros efectivos. En el material activo dentro de la fase sólida tiene lugar la reacción de (des)intercalación de Li^+ dependiendo si el proceso es de carga o descarga (ver sección 1.2.1 página 2).

El desarrollo del modelo para la descarga del sistema de estudio en esta investigación, considera la siguiente nomenclatura y fundamentos. Para el balance de carga se define un potencial para la fase sólida ϕ^s y un potencial para la fase líquida ϕ^ℓ , así como una densidad de corriente para la fase sólida y otra para la fase líquida. Para los balances de transferencia de masa se considera la concentración de las fases sólida c^s y líquida c^ℓ donde ambas fases en el electrodo se conectan mediante una velocidad de transferencia de las especies de la fase líquida a la fase sólida. En sistemas electroquímicos el flux de las especies se define en términos del potencial electroquímico:

$$N_i = -\sigma_i \nabla \tilde{\mu}_i = -\sigma_i \nabla (\mu_i + \phi) \quad (5.1)$$

Donde:

N_i = Flux de la especie i

σ_i = Conductividad de la especie i

El potencial electroquímico es la fuerza promotora de los procesos que tienen lugar en sistemas electroquímicos, el cual se define como la suma del potencial químico más el potencial eléctrico:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + \tilde{z}_i e \phi \quad (5.2)$$

Donde:

$\tilde{\mu}_i$ = Potencial electroquímico

μ_i = Potencial químico

\tilde{z}_i = Carga de la especie iónica i

e = Carga de un electrón elemental

ϕ = Potencial eléctrico

Para soluciones concentradas, desde un punto de vista termodinámico, el potencial químico es:

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln \left(f_i \frac{c_i}{c_i^0} \right) \quad (5.3)$$

Dónde:

μ_i = Potencial químico estándar

k_B = Constante de Boltzmann

T = Temperatura (K)

f_i = Coeficiente de actividad

c_i = Concentración de la especie i (mol m⁻³)

c_i^0 = Concentración de referencia (mol m⁻³)

Cuando el potencial electroquímico descrito en la ecuación 5.2, que relaciona la concentración con el potencial, es la fuerza promotora, el conjunto de ecuaciones de Poisson-Nernst-Planck se utilizan para describir los procesos de transporte. Esto incluye la ecuación de Poisson (ec. 5.6) para la electrostática, la de Nernst-Planck (ec. 5.4) para el flux y la ecuación de continuidad (ec. 5.5). Para la celda de ion litio, término fuente que ocasiona el flux de la especie i N_i es el campo eléctrico, de tal forma que el flux toma en cuenta solo las contribuciones del transporte de las especies por difusión y migración:

$$N_i = -\tilde{D}_i \nabla c_i - \sigma_i \nabla \phi \quad (5.4)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla N_i \quad (5.5)$$

$$\varepsilon_r \varepsilon_o \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \sum z_i e c_i \quad (5.6)$$

Donde:

N_i = Flux de la especie i ($\text{mol m}^2 \text{s}^{-1}$)

\tilde{D}_i = Coeficiente de difusividad química de la especie i ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

F = Contante de Faraday (96485 C mol^{-1})

σ_i = Conductividad de la especie i (S m^{-1})

ε_r = Permisividad eléctrica

Mientras que la concentración se relaciona con el potencial eléctrico por la ecuación de Poisson ecuación 5.6, la relación con el potencial químico se puede expresar en términos de la capacitancia química C_i^{chem} o del factor termodinámico γ_i . En este sentido, el coeficiente de difusividad química se define como:

$$\tilde{D}_i = \frac{\sigma_i}{C_i^{chem}} = \gamma_i D_i \quad (5.7)$$

Donde el factor termodinámico se define como:

$$\gamma_i = 1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln c_i} \quad (5.8)$$

La capacitancia química representa el cambio de la carga eléctrica volumétrica sobre el cambio de potencial químico:

$$C_i^{chem} = \frac{\partial q_i}{\partial \mu_i} = \tilde{z}_i e \frac{\partial c_i}{\partial \mu_i} \quad (5.9)$$

En la teoría de soluciones, en el potencial químico, la dependencia de la concentración se escribe utilizando el coeficiente de actividad $f_i(c_i)$, ver ecuación 5.3. Por lo que el coeficiente de difusión y su relación con la movilidad iónica u_i , y la densidad de carga se define por la ecuación de Nernst-Einsten [129]:

$$D_i = \frac{k_B T \sigma_i}{c_i (\tilde{z}_i e)^2} = RT u_i \quad (5.10)$$

Por lo que la ecuación general de Nernst-Planck se define como:

$$N_i = -D_i \left(1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln c_i} \right) \nabla c_i - \sigma_i \nabla \phi \quad (5.11)$$

Que para el caso de una solución ideal con un factor termodinámico igual a 1, se obtiene:

$$N_i = -D_i \nabla c_i - \sigma_i \nabla \phi \quad (5.12)$$

o en términos de la movilidad iónica:

$$N_i = -D_i \nabla c_i - \tilde{z}_i u_i F c_i \nabla \phi \quad (5.13)$$

En la fase líquida, para la conservación de la carga se tiene:

$$\frac{\varepsilon_o \partial(\rho_e)}{\partial t} = -\nabla \mathbf{i}_\ell \quad (5.14)$$

Donde:

e = Carga elemental

ρ_e = Densidad de carga

\mathbf{i}_ℓ = densidad de corriente de la fase líquida

Al no haber acumulación de carga, la densidad de corriente en una solución electrolítica se debe al movimiento de las especies iónicas y se expresa como:

$$\mathbf{i} = F \sum \tilde{z}_i N_i \quad (5.15)$$

Donde la conductividad iónica en términos de la movilidad iónica se define como:

$$\kappa = F^2 \sum \tilde{z}_i^2 u_j c_i \quad (5.16)$$

Así se tiene para la densidad de corriente que se obtiene de la ley de Ohm. Para la fase líquida se tiene:

$$\mathbf{i}_\ell = \kappa \nabla \phi^\ell \quad (5.17)$$

Para el caso de la fase sólida:

$$i_s = -\sigma \nabla \phi^s \quad (5.18)$$

Donde:

\mathbf{i} = Densidad de corriente (A m^{-2})

κ = Conductividad iónica de la fase electrolito (S m^{-1})

σ = Conductividad iónica de la fase sólida (S m^{-1})

La condición de electroneutralidad considera que no hay acumulación de carga en la fase líquida para el caso de los electrodos porosos ya que la región de la interfase que comprende la doble capa eléctrica constituye un volumen muy pequeño comparado con el volumen de la fase líquida del electrodo, de tal forma que:

$$\sum z_i e c_i = 0 \quad (5.19)$$

Como consecuencia la densidad de corriente en la fase líquida es igual a la densidad de corriente en la fase sólida:

$$\nabla \cdot i_s = \nabla \cdot i_\ell \quad (5.20)$$

Desde esta perspectiva en el balance de masa de la fase sólida considera el flux másico y la reacción química de producción de especies. Para el caso de las celdas, esta reacción es la de intercalación de Li^+ en el material activo:

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} = R_i - \nabla N_i \quad (5.21)$$

La ecuación para soluciones concentradas se basa en el modelo de Stefan–Maxwell para soluciones concentradas, esta aproximación establece que el transporte de masa está dado por el potencial electroquímico de las especies y limitada por la fricción de los alrededores.

$$c_{\ell, \text{Li}^+} \nabla \mu_{\ell, \text{Li}^+} = - \sum K_{ij} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) = k_B T \sum \frac{c_i c_j}{c_T D_{ij}} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \quad (5.22)$$

De tal forma que para un electrolito binario a temperatura constante:

$$\mathbf{i}_\ell = -\kappa \left[\nabla \tilde{\varphi} + \frac{vk_B T}{e} \left(\frac{s_+}{nv_+} + \frac{t_+^0}{z_+ v_+} - \frac{s_0 c^\ell}{nc_0^\ell} \right) \times \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\ell, \pm}}{\partial \ln \tilde{c}^\ell} \right) \nabla \ln \tilde{c}^\ell \right] \quad (5.23)$$

Para baterías de Li^+ , con el Li° como electrodo de referencia se tiene que $s_+ = -1$, y $s_- = s_0 = 0$.

5.3.2 Modelo para describir el proceso de descarga de la celda

El modelo que se presenta a continuación se basa en la teoría del electrodo poroso, cinética electroquímica y la conceptualización de la semi celda para describir el proceso de descarga. Al ser una media celda, se tiene un modelo pseudo homogéneo para el separador y se propone un modelo pseudo-heterogéneo para el cátodo.

Cátodo

El balance de Li^+ considera el transporte por difusión, transporte en la interfase de contacto de las fases sólida y líquida. Para el balance en la fase sólida se considera que la reacción de intercalación del Li^+ en la fase activa es afectada por el factor de efectividad.

$$\varepsilon_s \frac{\partial c_{\text{Li}^+,c}^s}{\partial t} = \varepsilon_s D_{\text{efs},c}^s \frac{\partial^2 c_{\text{Li}^+,c}^s}{\partial z^2} + \varepsilon_s k_s a_i \left(c_{\text{Li}^+,c}^\ell - c_{\text{Li}^+,c}^s \right) + \eta_{Ap} R_i \quad (5.24)$$

$$\varepsilon_\ell \frac{\partial c_{\text{Li}^+,c}^\ell}{\partial t} = \varepsilon_\ell D_{\text{ef},c}^\ell \frac{\partial^2 c_{\text{Li}^+,c}^\ell}{\partial z^2} - \varepsilon_s k_s a_i \left(c_{\text{Li}^+,c}^\ell - c_{\text{Li}^+,c}^s \right) \quad (5.25)$$

Con las siguientes condiciones iniciales y de frontera:

$$t = 0 \quad c_{\text{Li}^+,c}^s = 0 \quad \text{y} \quad c_{\text{Li}^+,c}^\ell = F(i_{ap}) \quad (5.26)$$

En $z=0$

$$D_{\text{efs},c}^s \frac{\partial c_{\text{Li}^+,c}^s}{\partial z} = 0 \quad (5.27)$$

$$D_{\text{ef},c}^\ell \frac{\partial c_{\text{Li}^+,c}^\ell}{\partial z^2} = 0 \quad (5.28)$$

En $z=L_c$

$$D_{Li^+} \frac{\partial c_{Li^+}}{\partial z^2} = D_{\text{efs},c}^s \frac{\partial c_{Li^+,c}^s}{\partial z^2} \quad (5.29)$$

$$D_{Li^+} \frac{\partial c_{Li^+}}{\partial z^2} = D_{\text{ef},c}^\ell \frac{\partial c_{Li^+,c}^\ell}{\partial z^2} \quad (5.30)$$

$$c_{Li^+} = c_{Li^+,c}^s = c_{Li^+,c}^\ell \quad (5.31)$$

Donde:

ε_s = Fracción de la fase sólida ($m_s^3 m^{-3}$)

ε_ℓ = Fracción de la fase líquida ($m_l^3 m^{-3}$)

$c_{Li^+,c}^s$ = Concentración de Li^+ en la fase sólida del cátodo ($\text{mol } m^{-3}$)

$c_{Li^+,c}^\ell$ = Concentración de Li^+ en la fase líquida del cátodo ($\text{mol } m^{-3}$)

D_{efs}^s = Coeficiente de difusión superficial efectivo de Li^+ en la fase solida ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

D_{ef}^ℓ = Coeficiente de difusión efectivo de Li^+ en la fase líquida ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

$k_s a_i$ = Coeficiente de transporte de masa inter partícula ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

η_{Ap} = Factor de efectividad en el material activo

R_i = Reacción de intercalación de Li^+ en el $LiFePO_4$ ($\text{mol } m^{-3} \text{s}^{-1}$)

La densidad de corriente de la fase sólida se describe por la ley de ohm y el potencial en la fase sólida está relacionado directamente con la intercalación del Li^+ , por lo se define como:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\sigma_{eff} \frac{\partial \phi_c^s}{\partial z} \right) = F \eta_{Ap} R_i \quad (5.32)$$

El caso del potencial en la fase electrolítica para una semi celda con Li° metálico cómo ánodo:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_{eff} \frac{\partial \phi_c^\ell}{\partial z} \right) + \frac{2RT}{F} (1 - t_+) \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_{eff} \frac{\partial \ln c_{Li^+,c}^\ell}{\partial z} \right) = \tilde{z} F \left[\varepsilon_s k_s a_i \left(c_{Li^+,c}^\ell - c_{Li^+,c}^s \right) \right] \quad (5.33)$$

Con las siguientes condiciones iniciales y de frontera:

En $z=0$

$$\sigma_{eff} \frac{\partial \phi_c^s}{\partial z} = i_{ap} \quad (5.34)$$

$$\kappa_{eff} \frac{\partial \phi_c^l}{\partial z} = 0 \quad (5.35)$$

En $z=L_c$

$$\sigma_{eff} \frac{\partial \phi_c^s}{\partial z} = 0 \quad (5.36)$$

$$\kappa_{Li^+} \frac{\partial \phi_s}{\partial z} = \kappa_{eff} \frac{\partial \phi_c^l}{\partial z} \quad (5.37)$$

Donde:

ϕ_c^s = Potencial de la fase sólida del cátodo (V)

ϕ_c^l = Potencial de la fase líquida del cátodo (V)

i_{ap} = Densidad de corriente aplicada ($A \text{ m}^{-2}$)

σ_{eff} = Conductividad eléctrica efectiva de la fase sólida ($S \text{ m}^{-1}$)

κ_{eff} = Conductividad iónica efectiva de la fase líquida ($S \text{ m}^{-1}$)

Separador

Para el separador, el modelo considera un balance de masa en la fase líquida y uno de potencial, los cuales están dados por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial c_{Li^+,s}}{\partial t} = D_{Li^+}^s \frac{\partial^2 c_{Li^+,s}}{\partial z^2} \quad (5.38)$$

$$\left(\kappa_{Li^+} \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial z^2} \right) + \frac{2RT}{F} (1 - t_+) \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_{Li^+} \frac{\partial \ln c_{Li^+,s}}{\partial z} \right) = 0 \quad (5.39)$$

Con las siguientes condiciones de frontera en:

$z=Li^\circ$

$$D_{Li^+} \frac{\partial c_{Li^+}}{\partial z} = \frac{(1 - t_+^o) i_{ap}}{F} \quad (5.40)$$

$$\kappa_{Li^+} \frac{\partial \phi_s}{\partial z} = 0, \quad \phi_s = 0 \quad (5.41)$$

Donde:

$c_{Li^+,s}$ = Concentración de Li^+ en el separador (mol m^{-3})

ϕ_s = Potencial del electrolito en el separador (V)

$D_{Li^+}^s$ = Coeficiente de difusión de Li^+ en el separador ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

El potencial de la semi celda, está definido por la integración de las diferencias de los potenciales de la fase sólida menos el líquido en todo el dominio:

$$E_{celda} = \int_{z=0}^{z=L} (\phi^s - \phi^\ell) dz \quad (5.42)$$

Donde:

E_{celda} = Potencial de la celda (V)

ϕ^s = Potencial de la fase sólida (V)

ϕ^ℓ = Potencial de la fase líquida (V)

5.3.3 Cinética de (des)intercalación del Li^+

Considerando que durante la descarga, la velocidad de intercalación se obtienen a partir del siguiente paso de reacción a nivel elemental ver figura 5.2:

Las velocidades de reacción están dadas por las siguientes ecuaciones.

Para la intercalación del Li^+ :

$$r_i = k_i C_{Li^+}^s q_{Li_y FePO_4} \quad (5.43)$$

Para la des-intercalación del Li^+ :

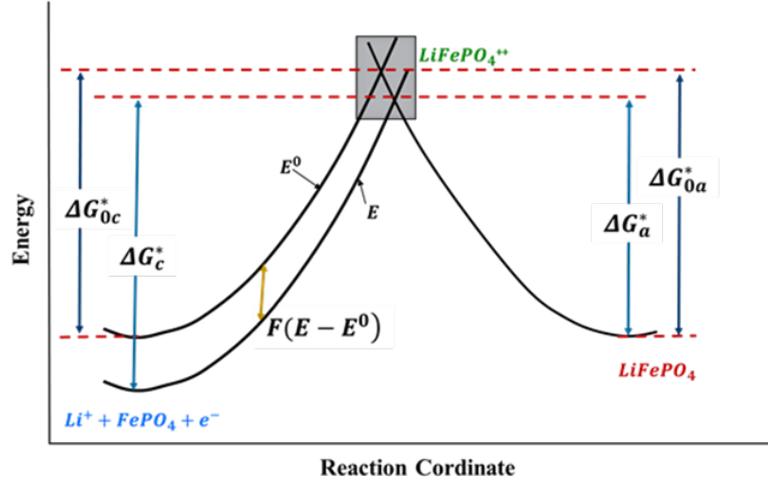


Figure 5.2: Coordenada de reacción para la reacción de intercalación de Li^+ en $FePO_4/LiFePO_4$

$$r_d = k_d q_{LiFePO_4} \quad (5.44)$$

La reacción de intercalación de Li^+ , R_i se describe por:

$$\rho_{Cell} \frac{dq_{Li_yFePO_4}}{dt} = k_i c_{Li^+}^s (q_{max,c} - q_{Li_yFePO_4}) - k_d q_{LiFePO_4} \quad (5.45)$$

Con condición inicial:

$$t = 0 \quad q_{Li_yFePO_4} = 0 \quad (5.46)$$

Donde:

q_{LiFePO_4} = Sitios ocupados por el Li^+ en el material activo ($mol\ g^{-1}$)

$q_{Li_yFePO_4}$ = Capacidad total de sitios disponibles para la intercalación del Li^+ ($mol\ g^{-1}$)

q_{max} = Capacidad máxima del electrodo ($mol\ g^{-1}$)

$c_{Li^+}^s$ = Concentración en la fase sólida ($mol\ m^{-3}$)

ρ_{Cell} = Densidad del material activo en el electrodo ($g_{ma}\ m^{-3}$)

De acuerdo a la teoría del estado de transición 130 las constantes cinéticas, k_i y k_d , dependen del sobre potencial de la celda:

$$k_i = A_0 \exp\left(\frac{-\Delta S}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_{0c}^\#}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\alpha F(E - E^0)}{RT}\right) \quad (5.47)$$

$$k_d = A_0 \exp\left(\frac{-\Delta S}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_{0a}^\#}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1 - \alpha)F(E - E^0)}{RT}\right) \quad (5.48)$$

Donde:

k_i = Constante de intercalación ($\text{m}^3\text{g} (\text{mol h m}^3)^{-1}$)

k_d = Constante de desintercalación ($\text{g mol}^3 \text{h}^{-1}$)

α = Factor de simetría

ΔS = Entropía estándar de activación (J K^{-1})

$\Delta H_0^\#$ = Entalpía estándar de activación (J)

E = Potencial de celda (V)

E^0 = Potencial de equilibrio (V)

Estas ecuaciones se pueden escribir también de la siguiente forma:

$$k_i = k_i^\circ \exp\left(\frac{-\alpha F(E - E^0)}{RT}\right) \quad (5.49)$$

$$k_d = k_d^\circ \exp\left(\frac{(1 - \alpha)F(E - E^0)}{RT}\right) \quad (5.50)$$

Donde:

k_i° = Contante de intercalación estándar ($\text{m}^3\text{g} (\text{mol h m}^3)^{-1}$)

k_d° = Constante de des intercalación estándar ($\text{g mol}^3 \text{h}^{-1}$)

En este caso, la operación de la celda se llevó a cabo de manera isotérmica y se utilizaron los datos experimentales para estimar el valor de k_i° que caracteriza la descarga que es el mecanismo de interés en este estudio.

Table 5.1: Modelo de medio efectivo para describir el comportamiento electroquímico durante la descarga de la celda para un cátodo de LiFePO₄/CSP:PVDF.

Modelo para la celda		
Fase sólida del cátodo	z=0	z=L _c
$\varepsilon_s \frac{\partial c_{Li^+,c}^s}{\partial t} = \varepsilon_s D_{efs,c}^s \frac{\partial^2 c_{Li^+,c}^s}{\partial z^2} + \varepsilon_s k_s a_i (c_{Li^+,c}^l - c_{Li^+,c}^s) + \eta_{Ap} R_i$ $\frac{\partial}{\partial z} \left(\sigma_{eff} \frac{\partial \phi_c^s}{\partial z} \right) = F \eta_{Ap} R_i$ $t = 0, c_{Li^+,c}^s = c_{Li^+,c,ss}^s; \phi_c^s = \phi_{c,ss}^s$	$\frac{\partial c_{Li^+,c}^s}{\partial z} = 0$ $\sigma_{eff} \frac{\partial \phi_c^s}{\partial z} = i_{ap}$	$D_{Li^+} \frac{\partial c_{Li^+}}{\partial z^2} = D_{efs,c}^s \frac{\partial c_{Li^+,c}^s}{\partial z^2}$ $\frac{\partial \phi_c^s}{\partial z} = 0$
Fase líquida del cátodo	z=0	z=L _c
$\varepsilon_l \frac{\partial c_{Li^+,c}^l}{\partial t} = \varepsilon_l D_{ef,c}^l \frac{\partial^2 c_{Li^+,c}^l}{\partial z^2} - \varepsilon_s k_s a_i (c_{Li^+,c}^l - c_{Li^+,c}^s)$ $\frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_{eff} \frac{\partial \phi_c^l}{\partial z} \right) + \frac{2RT}{F} (1 - t_+) \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_{eff} \frac{\partial \ln c_{Li^+,c}^l}{\partial z} \right) = zF \left[\varepsilon_s k_s a_i (c_{Li^+,c}^l - c_{Li^+,c}^s) \right]$ $t = 0, c_{Li^+,c}^l = c_{Li^+,c,ss}^l; \phi_c^l = \phi_{c,ss}^l$	$\frac{\partial c_{Li^+,c}^l}{\partial z} = 0$ $\frac{\partial \phi_c^l}{\partial z} = 0$	$D_{Li^+} \frac{\partial c_{Li^+}}{\partial z^2} = D_{ef,c}^l \frac{\partial c_{Li^+,c}^l}{\partial z^2}$ $\kappa_{Li^+} \frac{\partial \phi_s}{\partial z} = \kappa_{eff} \frac{\partial \phi_c^l}{\partial z}$
Separador	z=0	z=L _c +L _s
$\frac{\partial c_{Li^+,s}}{\partial t} = D_{Li^+}^s \frac{\partial^2 c_{Li^+,s}}{\partial z^2}$ $\left(\kappa_{Li^+} \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial z^2} \right) + \frac{2RT}{F} (1 - t_+) \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_{Li^+} \frac{\partial \ln c_{Li^+,s}}{\partial z} \right) = 0$ $t = 0, c_{Li^+,s} = c_{Li^+,s,ss}; \phi_s = \phi_{s,ss}$	$c_{Li^+} = c_{Li^+,c}^l$ $\phi_s = \phi_c^l$	$D_{Li^+} \frac{\partial c_{Li^+}}{\partial z} = \frac{(1 - t_+) i_{ap}}{F}$ $\kappa_{Li^+} \frac{\partial \phi_s}{\partial z} = 0; \phi_s = 0$
Cinética		
<p>La reacción de intercalación se define por:</p> $R_i = \rho_{Cell} \frac{dq_{Li_y FePO_4}}{dt} = k_i c_{Li^+}^s (q_{max,c} - q_{Li_y FePO_4}) - k_d q_{Li FePO_4}$ $t = 0 \quad q_{Li_y FePO_4} = 0$	<p>Donde:</p> $k_i = k_i^\circ \exp \left(\frac{-\alpha F (E - E^0)}{RT} \right)$ $k_d = k_d^\circ \exp \left(\frac{(1 - \alpha) F (E - E^0)}{RT} \right)$	

De esta forma el modelo que describe el comportamiento electroquímico de descarga de un cátodo de $\text{LiFePO}_4/\text{Súper-p carbón:PVDF}$ se compone por dos ecuaciones diferenciales parciales, tres ecuaciones diferenciales ordinarias y cinco incógnitas. En la nueva propuesta para describir la cinética de intercalación está en función de todas variables del modelo $R_i = F(c_{Li^+}^s, c_{Li^+}^\ell, \phi_c^s, \phi_c^\ell, q_{Li_yFePO_4})$ y no se considera al material activo como una partícula que describe la fase sólida por lo que se hace uso de parámetros de transporte efectivos que se resume en la tabla 5.1.

5.3.4 Parámetros del modelo

La capacidad máxima de sitios para intercalación q_{max} , es un valor que se obtiene de los experimentos a diferentes velocidades de ciclado. Para cada composición se obtuvieron los valores de la capacidad máxima (mol g^{-1}) de sitios a las diferentes velocidades. En la tabla 5.2 se presentan los valores de la corriente aplicada a cada velocidad y la cantidad de sitios máxima para los electrodos E1-60/20:20, E2-86/07:07 y E3-94/03:03 $\text{LiFePO}_4/\text{CSP:PVDF}$ que corresponden a los valores de la figura 4.7 página 38.

Table 5.2: Valores de corriente aplicada y capacidad máxima de sitios activos para la intercalación de Li^+ en los tres electrodos a diferente velocidades de ciclado.

C-rate	E1-60/20:20		E2-86/07:07		E3-94/03:03	
	i_{ap} (mA)	q_{max} (molg^{-1})	i_{ap} (mA)	q_{max} (molg^{-1})	i_{ap} (mA)	q_{max} (molg^{-1})
0.1C	0.01417	5.59×10^{-3}	0.0418	5.7×10^{-3}	0.05129	5.48×10^{-3}
1C	0.1417	4.31×10^{-3}	0.418	4.34×10^{-3}	0.5129	3.09×10^{-3}
5C	0.7089	2.54×10^{-3}	2.09	2.74×10^{-3}	2.5647	2.95×10^{-3}
10C	1.417	2.14×10^{-3}	4.18	2.14×10^{-3}	5.1295	2.41×10^{-3}

La función de potencial de equilibrio para cada composición se obtuvo con una curva de descarga de velocidad 0.04C. Para identificar la importancia de cada parámetro en el modelo, se llevaron a cabo simulaciones para evaluar la sensibilidad del modelo a los parámetros de transporte y cinéticos se realizaron tomando como referencia al electrodo E1-86/07:07 $\text{LiFePO}_4/\text{CSP:PVDF}$ a una velocidad de descarga equivalente a 0.1C. Se evaluó la influencia de los coeficientes de difusión de las fases sólida y electrolito, la conductividad electrónica efectiva, la resistencia al transporte interfacial y el factor de efectividad. El coeficiente de difusión en la fase sólida $D_{Li^+}^s$, se varió hasta en seis órdenes de magnitud, desde un valor de $3.6 \times 10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ hasta $6 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. El coeficiente de difusión del Li^+ en la fase líquida $D_{Li^+}^\ell$, se evaluó desde $3.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ hasta $6 \times 10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Se evaluaron la conductividad eléctrica desde $9.1 \times 10^{-1} \text{ S m}^{-1}$ hasta $9.5 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$ y la conductividad iónica desde $1.1 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$ hasta $1.5 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$. Estos valores se decidieron en función de los valores reportados por la literatura para sistemas similares al que se estudia en este proyecto, para conductividad electrónica de $9.1 \times 10^1 \text{ S m}^{-1}$ 30 y 1.1 para la conductividad iónica

131. El parámetro que caracteriza el transporte interfacial $k_s a_i$ varió desde 5 hasta 70, y el factor de efectividad η_{Ap} desde 1.0 hasta 5.0. La constante de intercalación se varió en un intervalo de 5.9×10^{-5} hasta 5.9×10^{-4} $\text{ms}^3 \text{g} / (\text{mol} \text{h} \text{m}_c^3)^{-1}$. En la tabla 5.3 se presenta las características de la celda y parámetros de transporte que se utilizaron para estas simulaciones. Este estudio permitió identificar los principales parámetros que se deben determinar en el modelo y cuáles parámetros pueden utilizarse de los reportados en la literatura. Los parámetros que se determinaron por el modelo fueron el coeficiente de transferencia de masa interpartículas ($k_s a_i$), el factor de efectividad (η_{Ap}), y el factor pre-exponencial de la constante cinética (k_i°); esta información se presenta a detalle en la sección 5.4.1, página 66. Debido a que el material activo es el mismo para las tres composiciones, se determinó un único valor para la constante de intercalación. Para la estimación de estos parámetros, se utilizaron los datos experimentales obtenidos para las tres composiciones E1-60/20:20, E2-86/07:07 y E3-94/03:03 $\text{LiFePO}_4/\text{CSP}:\text{PVDF}$ a las cuatro velocidades; 0.1C, 1C, 5C y 10C con al menos diez ciclos para cada velocidad por medio de la estimación de parámetros.

Table 5.3: Parámetros utilizados para la solución del modelo

Símbolo	Parámetros para un electrodo de LiFePO_4/C -super p-PVDF	
	Parámetro	Valor
L_c	Longitud del cátodo (m)	$*1 \times 10^{-5}$
L_s	Longitud del separador (m)	$*6.0 \times 10^{-6}$
A	Área geométrica del electrodo (m^2)	$*2.54 \times 10^{-2}$
ε_ℓ	Fracción fase líquido (m^{-3})	0.6-0.2
ε_s	Fracción fase sólida ($\text{m}_\ell^3 \text{m}_E^{-3}$)	0.4-0.8
t_+	Número de transporte del Li^+	0.363 (Park y col. 2010) [35]
σ_{eff}	Conductividad sólido (S m^{-1})	$9.1 \times 10^1 - 9.5 \times 10^3$
κ_{eff}	Conductividad del electrolito (S m^{-1})	1.1 (Park y col. 2010) [35]
a_i	Área de contacto interfacial (m^{-1})	$*0.045$
q_T	Total de sitios teóricos del LiFePO_4 (mol kg^{-1})	6.3389
D_{efs}^s	Coefficiente de difusión superficial efectivo de Li^+ en la fase solida ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	$3.6 \times 10^{-18} - 6 \times 10^{-12}$
D_{ef}^ℓ	Coefficiente de difusión efectivo de Li^+ en la fase líquida ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	$3.6 \times 10^{-11} - 6 \times 10^{-18}$

*Datos del sistema experimental

Simulaciones dinámicas

Para evaluar el comportamiento de la celda a condiciones variables de operación, se realizaron simulaciones variando dinámicamente la densidad de corriente que se aplica durante la descarga de la celda. Bajo este escenario se consideró el siguiente grupo de simulaciones. En un primer

caso se simuló la descarga considerando una corriente a la celda equivalente a una velocidad de 0.1C por un tiempo aproximado de 9 minutos y se cambió a una de 5C por el equivalente a 2.5 minutos, a 0.1C por 12 minutos para finalizar a 1C hasta descarga completa. El segundo caso, la corriente equivalente a una velocidad de 0.1C por un tiempo aproximado de 15 minutos y se cambió a velocidades de 1C por 6 minutos, a 0.1C por 6 minutos para finalizar a 5C hasta descarga completa. En un tercer caso, se operó a una velocidad de 0.1C por un tiempo aproximado de 18 minutos y se cambió a velocidades de 10C por 1.2 minutos, a 1C por 4.8 minutos para finalizar a 0.1C hasta descarga completa. El último caso, se operó a una velocidad de 0.1C por un tiempo aproximado de 18 minutos y se cambió a velocidades de 10C por 1.2 minutos, a 0.1C por 7.8 minutos para finalizar a 1C hasta descarga completa.

5.3.5 Solución numérica

El sistema de ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden se resolvió discretizando la coordenada espacial del sistema con el método de diferencias finitas [132]. En el método de diferencias finitas, se evalúa una derivada en un punto de discretización x_i del dominio utilizando la información de las variables discretas cercanas a ese punto, es decir, información local. Debido a que utiliza solo la información local, se aplica fácilmente para muchos problemas de geometría complicada, mientras se realice un análisis adecuado de malla que permita seleccionar el número de puntos de discretización, se obtienen soluciones estables. Para nuestro estudio, se utilizaron veinte puntos de discretización de acuerdo a un análisis de malla que se realizó aumentando gradualmente el número de puntos de discretización hasta que la respuesta no cambiara significativamente de un número de puntos a otro. La solución del sistema de ecuaciones resultantes, ordinarias y algebraicas, lineales y no lineales, se obtuvo acoplando el método de Runge Kutta [132] de cuarto orden con el método Newton-Raphson [132,133] multivariable.

La función objetivo a minimizar mediante el algoritmo que se utilizó para llevar a cabo la estimación de parámetros se representa por la siguiente ecuación:

$$F(\beta) = \sum_{j=1}^{n_{resp}} w_{ij} \sum_{i=1}^{n_{exp}} \left(F_{ij} - \hat{F}_{ij} \right)^2 \longrightarrow \min \quad (5.51)$$

Dónde el número de respuestas del modelo n_{resp} , depende del número de observaciones experimentales n_{exp} minimizando la diferencia entre la respuesta calculada por el modelo “j” del experimento “i” \hat{F}_{ij} y la respuesta experimental “j” del experimento “i” F_{ij} . Para este caso se consideró igual influencia de cada dato experimental en la respuesta. La minimización inicial de la función objetivo, en el modelo la regresión se lleva a cabo utilizando el método de Rosenbrock [134] y luego, las subrutinas ODRPACK [135] se llaman para ajustar los datos experimentales correspondientes. Estas subrutinas pueden realizar distancias ortogonales ponderadas regresión o problemas de mínimos cuadrados no lineales para modelos explícitos e implícitos que utilizan datos

de respuesta múltiple con una implementación de Método de Levenberg-Marquardt [136].

5.4 Resultados

5.4.1 Sensibilidad del modelo a los parámetros de transporte y cinéticos

Transporte por difusión y conductividad efectiva:

Si bien la simulación se llevó a cabo para un electrodo de $\text{LiFePO}_4/\text{CSP:PVDF}$ (E1-86-07-07) considerando una corriente constante equivalente a 0.1 C, este comportamiento se observó para los otros dos electrodos (E2 y E3) a otras condiciones de operación (0.1C -10C). La figura 5.3 muestra las curvas de descarga del electrodo a diferentes valores de difusión de la fase sólida y líquida así como la conductividad efectiva que fueron los parámetros que no mostraron influencia en la descarga. Se evaluó hasta en seis órdenes de magnitud, desde un valor de $3.6 \times 10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ hasta $6 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. La respuesta del potencial indica que el transporte por difusión en superficie sólida no influye en el comportamiento global de la celda debido a la concentración alta de Li^+ en la fase líquida. Una vez que el Li^+ alcanza la fase sólida se transporta a través de la superficie donde los aditivos juegan un papel importante para el transporte e intercalación en la estructura del material activo. A pesar de que las limitaciones del comportamiento de las celdas se han atribuido a la difusión en la fase sólida del material activo, se ha demostrado también que el poder específico y la energía no cambian para coeficientes de difusión menores a $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ y que el comportamiento de la celda no es sensible a este parámetro [26].

Por otro lado, el coeficiente de difusión del Li^+ en la fase líquida se evaluó desde $3.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ hasta $6 \times 10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ y tampoco mostró un efecto en la respuesta de la celda. Esto es consistente con la suposición que se han hecho en el planteamiento del modelo que considera que no hay limitaciones iónicas en el electrolito [68]. Se ha reportado que el coeficiente de difusión en el electrolito depende de la concentración de la sal de litio con valores para el coeficiente de difusión en los órdenes de magnitud similares a los que se evaluaron en este trabajo [115,137]. Además de que la concentración de iones en la fase electrolítica es muy alta. Si bien se ha reportado que la distribución del conductor electrónico puede resultar en resistencias al transporte que repercuten en el comportamiento [53,108], el efecto de la velocidad de descarga y las resistencias debidas a cantidad y distribución de los aditivos en el electrodo en el modelo que se propone en este trabajo se capturan en el transporte interfacial de la fase líquida a sólida y el comportamiento del material activo que se describen más adelante. La respuesta del análisis de sensibilidad de este parámetro se evaluó desde 0.01 Sm^{-1} hasta 100 Sm^{-1} no teniendo efecto en la respuesta global de la celda. Lo que indica que la disponibilidad electrónica no es una limitante en el proceso y que sean las resistencias del transporte iónico hacia los sitios de intercalación las que influyen en la respuesta como se ha discutido en otros trabajos [138].

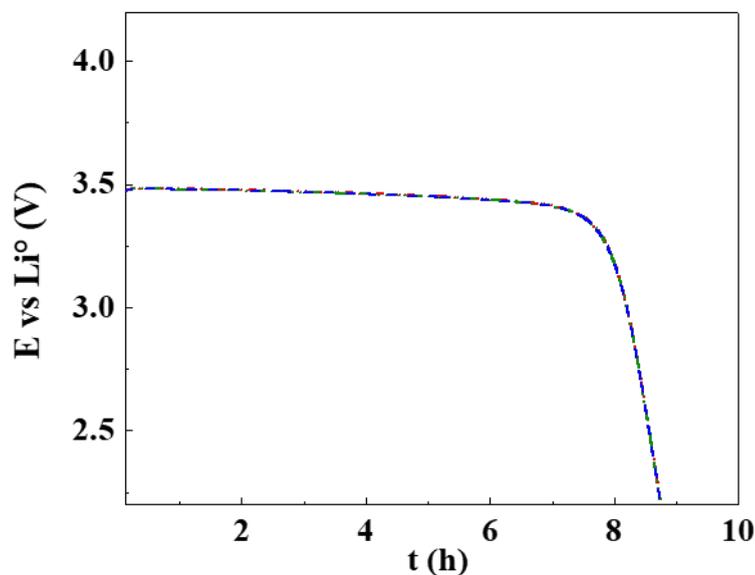


Figure 5.3: Respuesta de sensibilidad del modelo a parámetros de transporte: coeficiente de difusión superficial efectiva de la fase sólida, coeficiente de difusión de la fase líquida y conductividad electrónica efectiva durante la descarga de un electrodo de $\text{LiFePO}_4/\text{CSP}:\text{PVDF}$ (86/07:07) considerando una corriente constante equivalente a 0.1 C.

Constante cinética:

Al evaluar el efecto del factor pre exponencial desde valores de 5.9×10^{-5} a $10.9 \times 10^{-4} \text{ ms}^3\text{g} (\text{molhmc}^3)^{-1}$ de la constante cinética de intercalación en la figura 5.4 se observa que esta tiene un impacto en el comportamiento de la curva de descarga. El tiempo de descarga se ve modificado con la constante cinética de intercalación y el valor de E vs Li° de la etapa casi constante también se modifica. Debido a que el material de intercalación es el mismo para las tres composiciones evaluadas el valor del factor pre-exponencial de la constante cinética debe ser el mismo para todos los casos ya que este como se presentó en el planteamiento cinético no depende de las condiciones de operación, composición y temperatura.

Fracción de las fases sólidas y líquidas

La influencia de la fracción de las fases sólida y líquida se evaluó desde un valor de 0.4 hasta 0.8 para la fracción sólida y 0.6 a 0.2 de la fracción líquida y se presentan en la figura 5.5. Los resultados obtenidos muestran que este valor también tiene un efecto importante en el tiempo de descarga de la celda y en la etapa casi constante del potencial. Este resultado se puede relacionar directamente con la porosidad de los electrodos que experimentalmente se ha reportado que tienen un efecto en el comportamiento. El valor que se definió para el electrodo se tomó de acuerdo a la reportado en la literatura [139–141].

Coefficiente de transporte interfacial

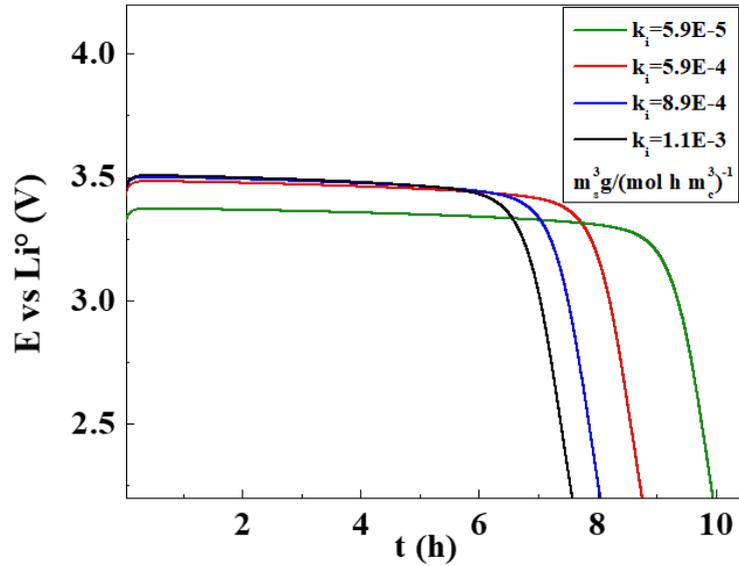


Figure 5.4: Influencia del factor pre exponencial de la constante de intercalación para la descarga de un electrodo de $\text{LiFePO}_4/\text{CSP:PVDF}$ (86/07:07) considerando una corriente constante a 0.1 C.

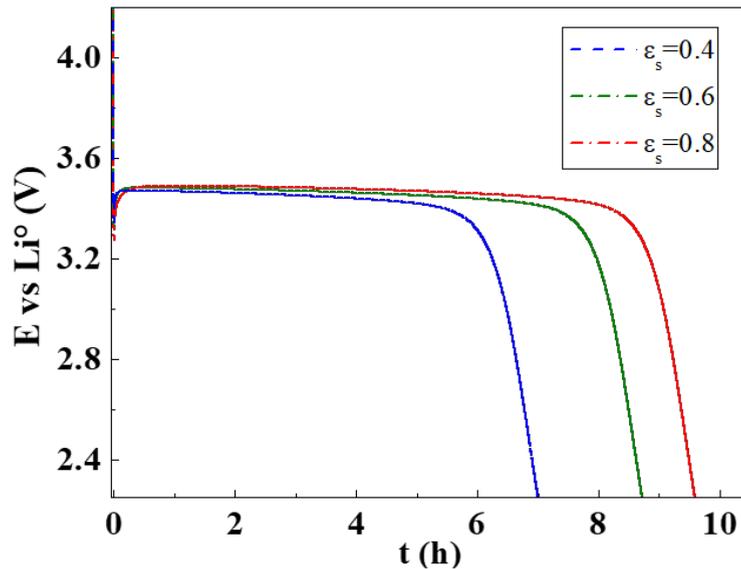


Figure 5.5: Influencia de la fracción de la fase sólida en la descarga de un electrodo de $\text{LiFePO}_4/\text{CSP:PVDF}$ (86/07:07) considerando una corriente constante a 0.1 C.

En la figura 5.6 se presentan los resultados de las simulaciones para evaluar la sensibilidad de la respuesta del modelo al transporte interfacial variando el valor de con valores desde 5 hasta 50 m s^{-1} , este parámetro se relaciona con las múltiples resistencias en la interfase incluidas las debidas a los procesos de desolvatación del Li^+ , la influencia de la interfase catódica estable (CEI), la polarización debida a la velocidad de operación, al contacto entre partículas de los componentes del electrodo y/o a la distribución de los aditivos. Como se puede observar, el proceso de descarga es sensible al transporte interfacial ya que, conforme aumenta el valor de las inestabilidades iniciales se ven

disminuidas y el valor de E vs Li° disminuye y como consecuencia disminuye el tiempo de descarga y por consecuencia la capacidad de almacenamiento de la celda. Además la forma de las curvas conforme aumenta el valor de la resistencia se parece más al comportamiento pseudo-capacitivo de las curvas a velocidades altas. Este resultado es importante ya que este parámetro se puede relacionar con los efectos de la composición y la cantidad de corriente aplicada y su comportamiento debido a la acumulación de carga en la superficie de la matriz sólida porosa [47]. Por otro lado, la participación de los aditivos en el electrodo se ha discutido en función de un contacto deficiente debida a una no adecuada distribución o por la composición del electrodo [108,109] que puede afectar propiedades físicas como la porosidad que se demostró en la caracterización física y morfológica de los electrodos sección 4.1.2 página 27 cuya característica influye en la capacidad de almacenamiento [105].

Este parámetro influye de manera importante en la caída de potencial al iniciar el proceso de descarga donde se presenta inestabilidad en el potencial y que se estabiliza en menor tiempo a valores mayores de $k_s a_i$, a pesar de que la respuesta depende en gran medida del potencial de equilibrio que se obtuvo experimentalmente. El comportamiento del potencial al iniciar el proceso se debe a las condiciones iniciales de concentración en las fases sólida y líquida. Para poder capturar adecuadamente el inicio de la descarga se requiere de formular la variación del potencial de equilibrio, o de los parámetros en función del porcentaje de intercalación así como evaluar la concentración inicial de Li^+ en ambas fases.

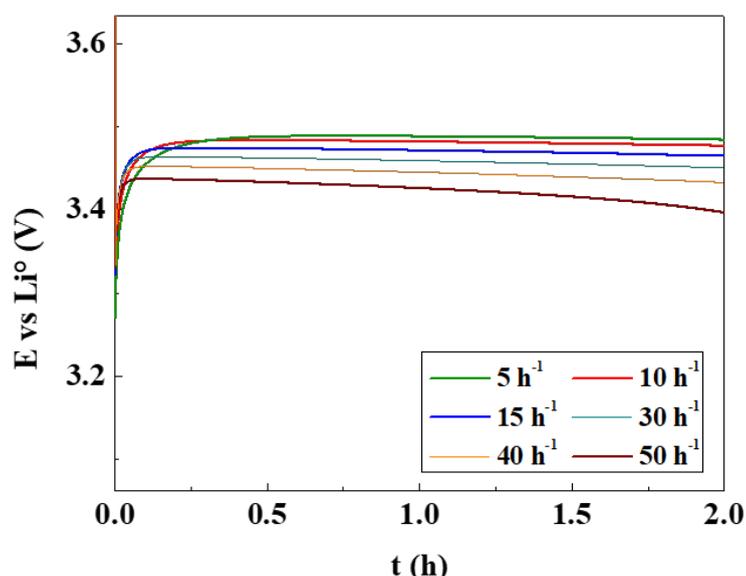


Figure 5.6: Influencia del coeficiente de transporte interfacial durante la descarga de un electrodo de $\text{LiFePO}_4/\text{CSP}:\text{PVDF}$ (86/07:07) considerando una corriente constante a 0.1 C.

Factor de efectividad

En la figura 5.7 se presentan los resultados del potencial al evaluar la sensibilidad del modelo al

factor de efectividad. Dicho parámetro considera el efecto de las resistencias difusivas y conductivas durante el transporte y la intercalación de Li^+ en los sitios disponibles del material activo. El factor de efectividad también afecta la caída del potencial durante la etapa casi estacionaria, esto se relaciona con las limitaciones de transporte en la fase sólida y a una combinación de caídas óhmicas con una contribución despreciable de la cinética [119].

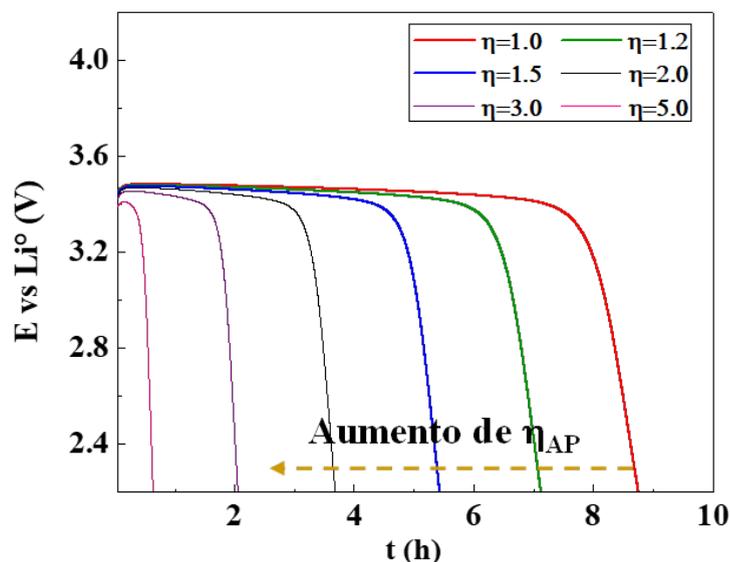


Figure 5.7: Influencia del factor de efectividad durante la descarga de un electrodo de $\text{LiFePO}_4/\text{CSP:PVDF}$ (86/07:07) considerando una corriente constante a 0.1 C.

Al caracterizar la velocidad de transporte de Li^+ en el interior del material activo por estudios de dinámica molecular se consideran estas resistencias en el interior del material activo. En la figura 5.8 adaptada de Li, Y. et al 2018 [48] se representa una vista esquemática de la sección transversal de las direcciones cristalográficas por donde se transporta el ion, esto considera tres posibles rutas de migración en el plano: difusión masiva (R_{bulk}), difusión superficial (R_{surfD}) y difusión de electrolitos simultánea con reacciones interfaciales (de) litiación (R_{rxn}). La línea verde punteada indica que la difusión del electrolito permite el transporte de litio entre partículas. Las competencias de las velocidades relativas de estos tres mecanismos (R_{bulk} , R_{surfD} y R_{rxn}) determinan la ruta de migración de litio durante la transformación de la estructura debida a la intercalación del Li^+ . Li y colaboradores determinan que la respuesta depende del mecanismo de transporte de Li^+ en el material activo y que para el caso del LFP se da por defectos anti-sitios. Si la difusión superficial es más rápida ($R_{surfD} < R_{rxn}$) que la reacción el Li^+ se confina en las partículas. Para el caso contrario ($R_{surfD} > R_{rxn}$) la redistribución del Li^+ ocurre por medio del electrolito y el Li^+ se mueve libre cercano a las partículas. Esto último puede estar relacionado con la respuesta experimental que se obtuvo en la operación de carga y descarga combinadas donde se determinó que los gradientes de concentración juegan un papel importante en la capacidad de almacenamiento.

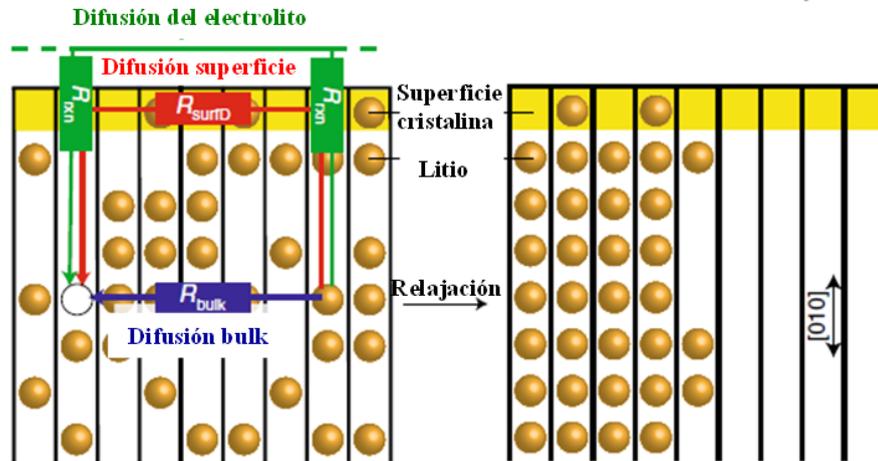


Figure 5.8: Vista esquemática de la sección transversal y el transporte de Li^+ en las direcciones cristalógicas en el material activo.

5.4.2 Descripción de las curvas de descarga

Como se pudo observar en el análisis de sensibilidad del modelo a los distintos parámetros de transporte y cinéticos, el coeficiente de transporte interfacial, la constante de intercalación y el factor de efectividad son los parámetros que influyen en la respuesta de las curvas de descarga y controlan la mayor parte del proceso. Analizando la física del sistema, la cinética de intercalación depende exclusivamente de la estructura y propiedades del material activo, en este caso, dado que todos los electrodos tienen al LiFePO_4 como material de intercalación, se obtuvo un único valor del factor pre exponencial de la constante cinética de intercalación $5.9134 \times 10^{-4} \text{ ms}^3 \text{g}/(\text{molhmc}^3)^{-1}$.

Por otro lado, las resistencias al transporte en la interfase serán dependientes de la composición y condiciones de operación debido a que las propiedades de transporte superficiales en la fase sólida como el coeficiente de difusión que pueden provocar la acumulación de carga en la superficie haciendo más importante los efectos de la doble carga eléctrica y/o polarización de los electrodos. Siendo estos efectos los que afecten el transporte de Li^+ en la estructura porosa del electrodo. Una vez insertados en el material activo, las resistencias de transporte tanto de difusión como de conductividad desde los sitios en la superficie externa del material activo en contacto con los aditivos hacia los sitios del bulk del material serán las que limitan el comportamiento de la celda lo cual se captura adecuadamente con el factor de efectividad; este valor también se ve afectado por la composición de los electrodos. En la figura 5.9 se resumen los valores que se obtuvieron del factor de efectividad para los tres electrodos E1-60/20:20 (verde), E2-86/07:07 (rojo) y E3-94/03:03 (azul) a las diferentes velocidades de descarga. Para las tres composiciones se tiene la misma tendencia, el valor de η_{Ap} aumenta conforme aumenta el C-rate teniendo valores cercanos o iguales a 1 para la una velocidad de 0.1C y valores superiores a uno para el resto de las C-rate. La composición

con los valores menores fue el E2-86/07:07 (línea roja) con un valor de igual a 3.0, seguido del de E3-94/03:03 (azul) con igual a 4.0 y finalmente E1-60/20:20 (línea verde) cercano a 5.0 a 10 C.

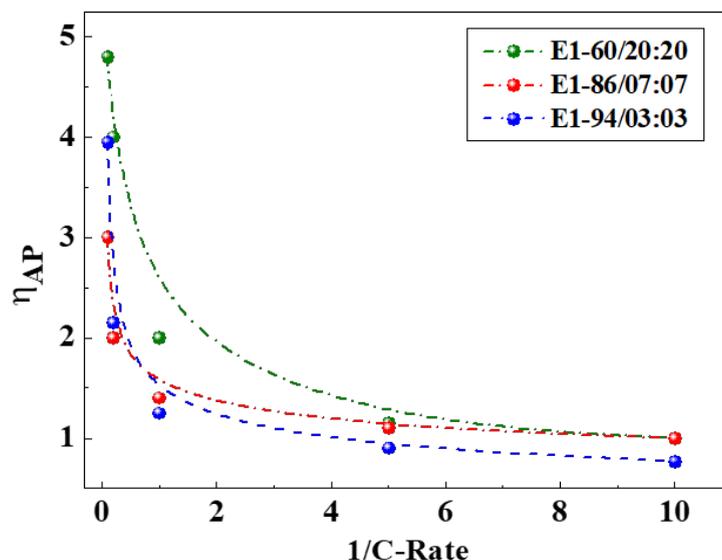


Figure 5.9: Valores del coeficiente de actividad para los electrodos E1-60/20:20 (verde), E2-86/07:07 (rojo) y E3-94/03:03 (azul) de LiFePO₄/CSP:PVDF a diferentes velocidades de descarga

El factor de efectividad muestra que a velocidades bajas de operación las resistencias difusivas y conductivas son mínimas. Sin embargo, al aumentar la cantidad de corriente aplicada el comportamiento no se limita por la cinética de intercalación pero se tiene menor uso de los sitios disponibles para la reacción ya que se tienen importantes resistencias al transporte difusivo y conductivo. Esto se puede relacionar a los gradientes concentración de Li⁺ entre la fase la sólida y la fase líquida o por la no adecuada distribución de los aditivos del electrodo. Mao y colaboradores proponen que los valores del coeficiente de difusión del Li⁺ en el material activo para el LiFePO₄ activo está acoplado con la conducción electrónica y que dicha “co-difusión” o difusión acoplada, se limita por la baja conducción electrónica del FePO₄/LiFePO₄ 142. Si bien la influencia de la conductividad electrónica del material activo se había intentado abordar con el modelo del reactante resistivo 73, la conductividad se considera como un parámetro efectivo que depende tanto de la conductividad del material activo como del aditivo así como del contacto entre las partículas.

Con todo el análisis previo y una vez determinados los parámetros de transporte y cinéticos, en la figura 5.10 se presenta el ajuste de las curvas de descarga de los electrodos de LiFePO₄/Carbón súper-p:PVDF en diferente composición ensamblados en una configuración de semi celda. El modelo es capaz de capturar el comportamiento y el tiempo de descarga para las tres composiciones de los electrodos - E1-60/20:20, E2-86/07:07 y E3-94/03:03; y a diferentes velocidades de descarga; 0.1C (negro), 1C (rojo), 5C (verde) y 10C (azul). La capacidad de almacenamiento específica (mA h g⁻¹) se obtiene del producto de la corriente aplicada (*i_{app}*) con el tiempo de descarga y la cantidad de material activo en cada electrodo (ver sección 1.2.3 página 5). En la figura 5.10d se presenta la capacidad de descripción del modelo en términos de la eficiencia, como se puede observar cuando se

compara los valores obtenidos a partir de los datos de la simulación es muy similar a los obtenidos para los datos experimentales. La diferencia entre ambos valores entra en el intervalo de error experimental que para este caso es del 5%. Con este resultado se puede decir que la capacidad que tiene el modelo de medio efectivo propuesto para describir procesos de descarga es suficiente para capturar la influencia de la composición a escala macroscópica.

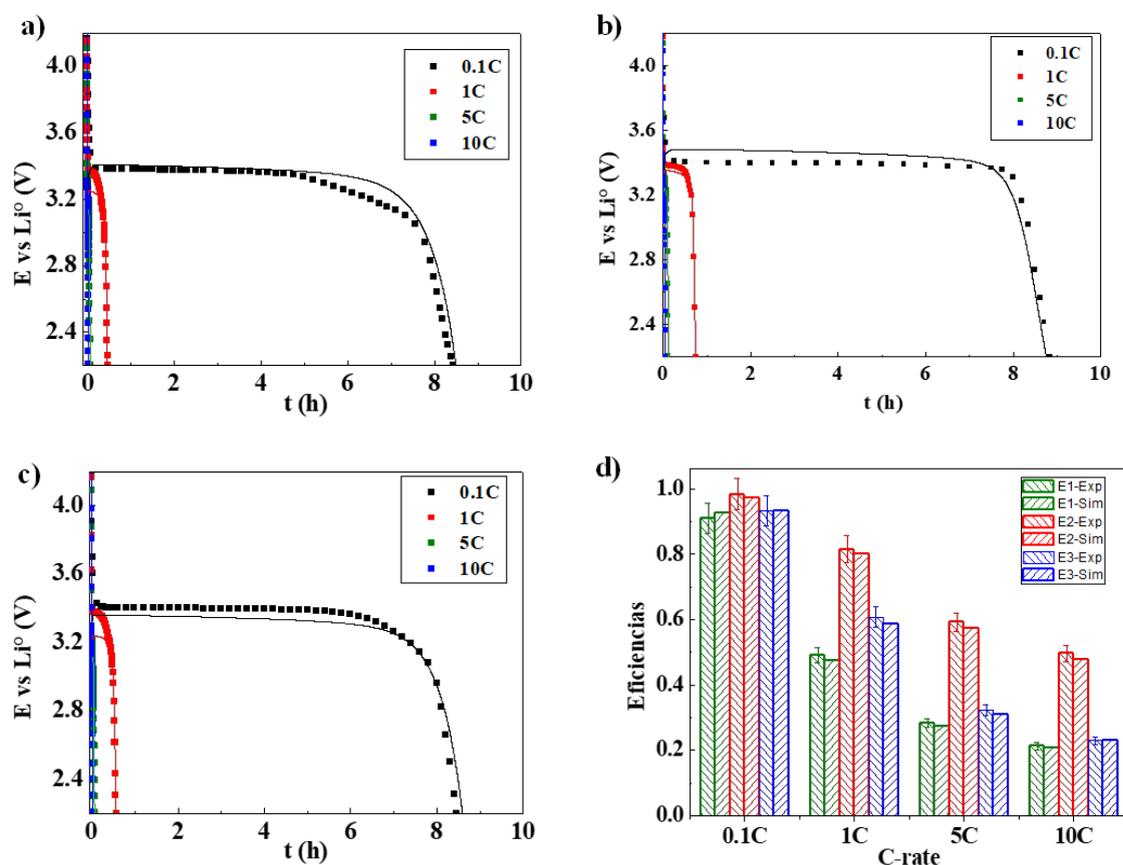


Figure 5.10: Ajuste de datos experimentales para los electrodos a) E1-60/20:20 (verde), b) E2-86/07:07 (rojo) y E3-94/03:03 (azul) $\text{LiFePO}_4/\text{CSP}:\text{PVDF}$ y d) comparación en términos de la efectividad a diferentes velocidades.

5.4.3 Simulación dinámica

Los resultados para un electrodo de 86/07:07 $\text{LiFePO}_4/\text{Carbón súper-p}:\text{PVDF}$ operado dinámicamente se resumen en la figura 5.11. En esta figura se predice la variación del potencial durante la descarga como una función del tiempo con cambios de la densidad de corriente aplicada durante la operación capturando los efectos de las caídas óhmicas. Se propusieron cuatro casos para evaluar la respuesta y se utilizaron los valores de resistencias de transporte interfacial y factor de efectividad correspondientes a cada C-rate determinado a partir de los datos obtenidos de la descripción de los datos experimentales descritos en la sección anterior.

El primer caso en la figura 5.11a, la descarga completa da un tiempo aproximado de 50 minutos, en el primer cambio de pasar de una velocidad de 0.1C a 5C se aprecia una caída de potencial drástica que por el corto tiempo de operación a esta velocidad no alcanza a estabilizarse por lo que cuando se baja la intensidad de corriente equivalente a 0.1C se aprecia un aumento en el potencial de la celda que se aproxima al equilibrio donde normalmente opera a estas condiciones. El último cambio a 1C da una respuesta similar con una caída de potencial menos drástica que la de 5C pero que alcanza la estabilidad hacia el final de la descarga capturando la caída de potencial que se observa convencionalmente.

Para el segundo caso que se presenta en la figura 5.11b, la descarga hasta un potencial de 2.2 V se llevó en un tiempo aproximado de 32 minutos. El primer cambio de una velocidad de 0.1C a una de 1C muestra una caída de potencial con una tendencia ligera a subir y que cuando se cambia a 0.1C recupera el potencial de la etapa constante. Finalmente cuando se cambia la densidad de corriente a una equivalente a 5C la caída de potencial es drástica y el comportamiento que se observa es el característico de las curvas de descarga pero en menor tiempo.

La figura 5.11c se presentan los resultados del tercer caso propuesto, en el cual a pesar de tener la velocidad más alta 10C para este estudio la descarga completa se obtuvo a un tiempo aproximado de 78 minutos debido a que la el tiempo de operación a 0.1C fue mayor que para los casos anteriores. Los cambios de velocidades en este caso siguen una secuencia de 10C, 1C y 0.1C. En el primer cambio desde una velocidad de 0.1C a 10C se observa una caída de potencial drástica que sube cuando se cambia a 1C y empieza la etapa final de descarga. Al operar la celda a 0.1C en la parte final, se prolonga el tiempo de operación sin embargo, en la figura se puede apreciar que solo es la continuación de la etapa final de descarga que se inició en 1C interrumpida por una inestabilidad debida al cambio drástico de corriente.

En la figura 5.11d se presenta el último caso de estudio en el que se tuvo la descarga completa en un tiempo aproximado de 39.5 minutos. Este caso también incluye una velocidad de 10C por un lapso de tiempo muy corto que pasa a una velocidad de 0.1C con un salto en el potencial de la celda para mantener el potencial constante cercano al equilibrio hasta que se cambia la velocidad a 1C y se presenta una caída de potencial drástica que se estabiliza para capturar la etapa final de la descarga.

Si bien es cierto que la capacidad de las celdas durante la descarga depende directamente de la intercalación del Li^+ en el material activo. Los resultados obtenidos en estas simulaciones a condiciones dinámicas muestran que la polarización juega un papel importante en la curva de descarga de las celdas. Las caídas del potencial al modificar la densidad de corriente durante la operación se deben a que se modifican drásticamente los gradientes de concentración y equilibrio de las fases en el electrodo. El comportamiento que de la celda a una velocidad de 0.1C se debe que a que este se aproxima más al potencial de equilibrio que se obtuvo a una velocidad de descarga muy baja.

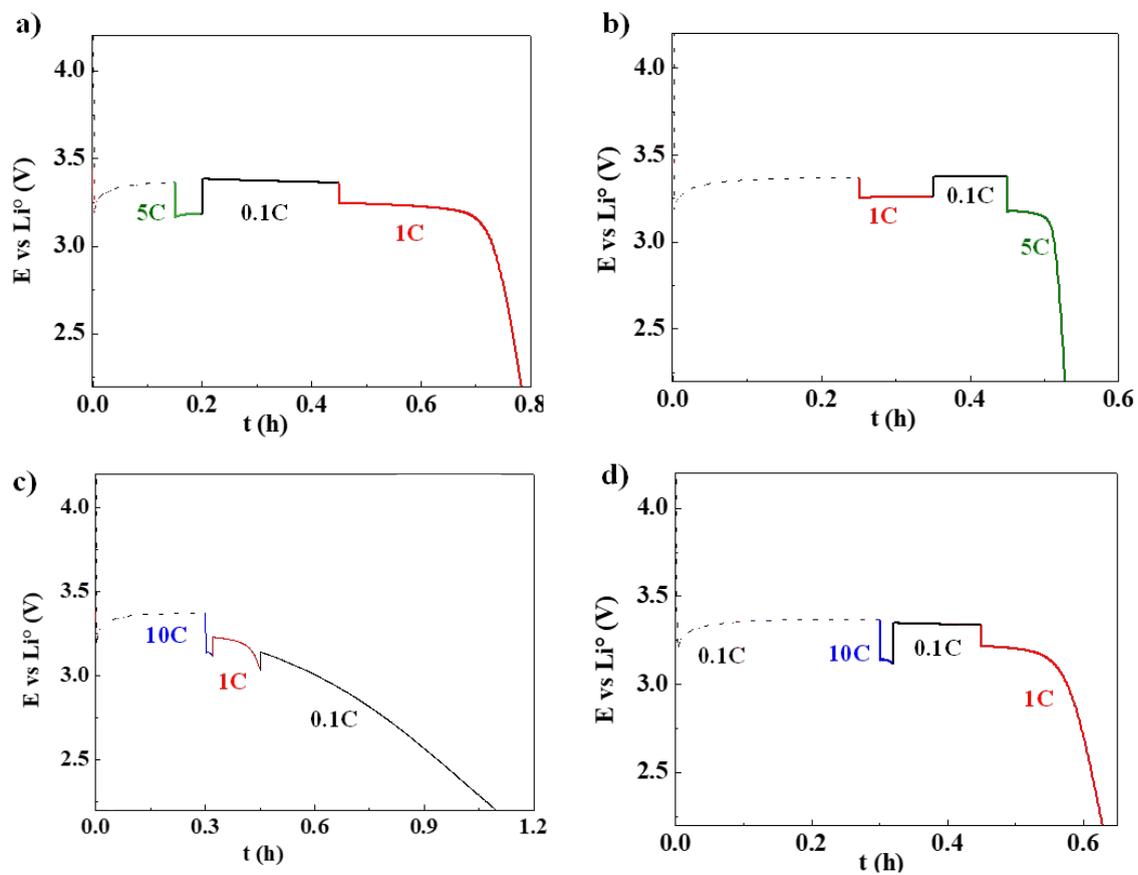


Figure 5.11: Simulación dinámica para un electrodo, E2-86/07:07 $\text{LiFePO}_4/\text{CSP}:\text{PVDF}$ cambiando la velocidad de ciclado durante la descarga de la celda.

Chapter 6

Conclusiones

Los alcances del presente trabajo se enfocaron al entendimiento de los procesos cinéticos y de transporte durante el proceso de descarga de una celda de almacenamiento de energía de Li^+ . Los resultados obtenidos permitieron contribuir en aspectos importantes de la caracterización experimental y de modelado. Los resultados nos permiten concluir lo siguiente:

- La estrategia experimental que se planteó permitió evaluar los electrodos bajo condiciones similares garantizando la reproducibilidad de los resultados y confianza en los datos obtenidos. Con dicha estrategia se pudo evaluar la influencia de la composición del electrodo es decir; la proporción de material activo y aditivos en la respuesta electroquímica. Y con los protocolos convencionales de carga y descarga se demostró además que la composición de los electrodos influye en la capacidad de almacenamiento, estabilidad, eficiencia.
- El modelo cinético extrínseco describe la velocidad de intercalación de los Li^+ en la estructura del material activo, este modelo depende de la capacidad máxima de sitios la cuál es función de la composición y velocidad de operación y el valor pre-exponencial de la constante cinética. Ambos parámetros se obtuvieron en función de la cantidad de material activo y C-rate y el valor del factor pre exponencial se obtuvo mediante estimación de parámetros considerando todas las respuestas experimentales que se obtuvieron.
- Se demostró que los coeficientes de difusión que se obtuvieron a partir de la caracterización de los electrodos de LiFePO_4 en función del grado de intercalación por EIS son parámetros efectivos y aparentes de los electrodos y no parámetros intrínsecos como se han reportado anteriormente.
- La caracterización de propiedades físicas y texturales del electrodo mostraron la homogeneidad de los electrodos y las diferencias en la distribución de los aditivos, tamaño de poros y área superficial para cada composición por lo que los electrodos se deben considerar como medios porosos efectivos.

- La propuesta de experimentos combinados de carga constante-descarga variable y carga variable-descarga constante mostraron la importancia de las condiciones iniciales y la dependencia de la trayectoria de operación de los electrodos en la eficiencia y capacidad de almacenamiento. Además se determinó que la respuesta que se obtiene se relaciona principalmente con los gradientes de concentración del Li^+ en la interfase del electrodo.
- El modelo de medio efectivo que se propone para el electrodo compuesto toma en cuenta la física del sistema y los fenómenos de transporte involucrados sin violar los principios de continuidad describió la descarga la composición de los electrodos y parámetros efectivos.
- El análisis de sensibilidad de parámetros mostró que la influencia de los coeficientes de difusión, conductividad iónica, conductividad electrónica no tienen un efecto significativo en el comportamiento global mientras que la constante cinética, la resistencia de transporte interfacial y factor de efectividad sí influyen significativamente. Esto permite que el modelo dependa de menos parámetros para capturar el comportamiento electroquímico, todos con sentido fenomenológico.
- El modelo se validó con el ajuste de los datos experimentales obtenidos para los tres electrodos con información del electrodo y condiciones de operación reales.
- El modelo es sensible a condiciones de operación dinámica por lo que puede ser aplicable para la intensificación por medio del entendimiento de los procesos involucrados en celdas de almacenamiento.

Chapter 7

Perspectivas

Al finalizar este trabajo se tiene un mejor entendimiento de los fenómenos involucrados durante el proceso de descarga de una celda de almacenamiento de energía de ion litio, de la participación de los componentes del electrodo y condiciones de operación y se tiene una propuesta de modelo que basado en los principios de fenómenos de transporte y cinéticos es capaz de describir el comportamiento electroquímico. Con esto se puede proponer las siguiente perspectivas:

- La metodologías de caracterización experimental y teóricas que se propusieron se pueden aplicar a cualquier electrodo compuesto para sistemas de almacenamiento de energía ya sea catódico o anódico o dispositivos con principio de funcionamiento similar a las baterías de Li^+ .
- Determinar la dependencia de los parámetros de transporte efectivos a las condiciones de estado de carga, esto puede ayudar a tener una mejor descripción y entendimiento de la respuesta experimental.
- El modelo de medio efectivo que se propone se puede utilizar en estudios futuros para llevar a cabo la optimización de manufactura, ensamble y operación de este tipo de dispositivos.
- Determinar los parámetros de transporte y cinéticos para describir el proceso de carga de la celda.
- Para elucidar la influencia de los mecanismos de transporte difusivo y conductivo en el factor de efectividad se requiere de estudios a escala *ab-initio* del comportamiento del material activo durante la descarga.
- Realizar experimentos a condiciones dinámicas para comparar la respuesta con la que se obtuvo con el modelo.

Chapter 8

Referencias

1. Alemán-Nava, G. S. et al. Renewable energy research progress in Mexico: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 32, 140-153 (2014).
2. Tomaszewska, A. et al. Lithium-ion battery fast charging: A review. *e Transportation* 1, 100011 (2019).
3. Scrosati, B. & Garche, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *J. Power Sources* 195, 2419-2430 (2010).
4. Andersson, A. S., Thomas, J. O., Kalska, B. & Haggstrom, L. Thermal Stability of LiFePO₄-Based Cathodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* 3, 66-68 (2000).
5. Bruce, P. G., Scrosati, B. & Tarascon, J.-M. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.* 47, 2930-2946 (2008).
6. Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. & Yushin, G. Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today* 18, 252-264 (2015).
7. Franco, A. A. et al. Boosting Rechargeable Batteries R & D by Multiscale Modeling: Myth or Reality *Chem. Rev.* 119, 4569-4627 (2019).
8. Li, Y. et al. Dichotomy in the Lithiation Pathway of Ellipsoidal and Platelet LiFePO₄ Particles Revealed through Nanoscale Operando State-of-Charge Imaging. *Adv. Funct. Mater.* 25, 3677-3687 (2015).
9. Lim, J. et al. Origin and hysteresis of lithium compositional spatiodynamics within battery primary particles. *Science (80-85)*. 353, 566-571 (2016).
10. Zhu, Y. & Wang, C. Strain accommodation and potential hysteresis of LiFePO₄ cathodes during lithium ion insertion/extraction. *J. Power Sources* 196, 1442-1448 (2011).

11. Dong, K. et al. Non-destructive characterization of lithium deposition at the Li/separator and Li/carbon matrix interregion by synchrotron X-ray tomography. *Nano Energy* 62, 11-19 (2019).
12. Zhou, X., Huang, J., Pan, Z. & Ouyang, M. Impedance characterization of lithium-ion batteries aging under high-temperature cycling: Importance of electrolyte-phase diffusion. *J. Power Sources* 426, 216-222 (2019).
13. Islam, M. S., Driscoll, D. J., Fisher, C. A. J. & Slater, P. R. Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the LiFePO₄ Olivine-Type Battery Material. *Chem. Mater.* 17, 5085-5092 (2005).
14. Delacourt, C. & Safari, M. Analysis of lithium deinsertion/insertion in Li_yFePO₄ with a simple mathematical model. *Electrochim. Acta* (2011).
15. Arora, P., Doyle, M. & White, R. E. Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 146, 3543-3553 (1999).
16. Ciucci, F. & Lai, W. Derivation of Micro/Macro Lithium Battery Models from Homogenization. *Transp. Porous Media* 88, 249-270 (2011).
17. Lai, W. & Ciucci, F. Mathematical modeling of porous battery electrodes-Revisit of Newman's model. *Electrochim. Acta* 56, 4369-4377 (2011).
18. Latz, A. & Zausch, J. Thermodynamic consistent transport theory of Li-ion batteries. *J. Power Sources* 196, 3296-3302 (2011).
19. Edström, K., Herstedt, M. & Abraham, D. P. A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries. *J. Power Sources* 153, 380-384 (2006).
20. Verma, P., Maire, P. & Novák, P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* 55, 6332-6341 (2010).
21. Edström, K., Gustafsson, T. & Thomas, J. O. The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery. *Electrochim. Acta* 50, 397-403 (2004).
22. Ekström, H. & Lindbergh, G. A Model for Predicting Capacity Fade due to SEI Formation in a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell. *J. Electrochem. Soc.* 162, A1003-A1007 (2015).
23. An, S. J. et al. The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon N. Y.* 105, 52-76 (2016).
24. Wu, B. et al. The role of the solid electrolyte interphase layer in preventing Li dendrite growth in solid-state batteries. *Energy Environ. Sci.* 11, 1803-1810 (2018).

25. Zhang, W.-J. Comparison of the Rate Capacities of LiFePO₄ Cathode Materials. *J. Electrochem. Soc.* 157, A1040-A1046 (2010).
26. Du, W., Gupta, A., Zhang, X., Sastry, A. M. & Shyy, W. Effect of cycling rate, particle size and transport properties on lithium-ion cathode performance. *Int. J. Heat Mass Transf.* 53, 3552-3561 (2010).
27. Yuan, H. et al. A Review of Functional Binders in Lithium–Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.* 8, 1802107 (2018).
28. Liu, G. et al. Effects of Various Conductive Additive and Polymeric Binder Contents on the Performance of a Lithium-Ion Composite Cathode. *J. Electrochem. Soc.* 155, A887-A892 (2008).
29. Liu, G. et al. Optimization of Acetylene Black Conductive Additive and PVDF Composition for High-Power Rechargeable Lithium-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* 154, A1129-A1134 (2007).
30. Farkhondeh, M., Pritzker, M., Fowler, M., Safari, M. & Delacourt, C. Mesoscopic modeling of Li insertion in phase-separating electrode materials: application to lithium iron phosphate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 22555-22565 (2014).
31. Wang, J. & Sun, X. Olivine LiFePO₄: the remaining challenges for future energy storage. *Energy Environ. Sci.* 8, 1110-1138 (2015).
32. Tang, Y., Zhang, Y., Li, W., Ma, B. & Chen, X. Rational material design for ultrafast rechargeable lithium-ion batteries. *Chem. Soc. Rev.* 44, 5926-5940 (2015).
33. Yuan, L.-X. et al. Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* 4, 269-284 (2011).
34. Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. & Goodenough, J. B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 144, 1188-1194 (1997).
35. Park, M., Zhang, X., Chung, M., Less, G. B. & Sastry, A. M. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *J. Power Sources* 195, 7904-7929 (2010).
36. Zhao, H., Yang, M.-H., He, D. & Bai, J. Enhanced dielectric performance of polyvinylidene fluoride composites with an all-carbon hybrid architecture: vertically aligned carbon nanotube arrays on graphite nanoplatelets. *J. Mater. Chem. C* 4, 8911-8919 (2016).
37. Zhang, S. S., Jow, T. R., Amine, K. & Henriksen, G. L. LiPF₆-EC-EMC electrolyte for Li-ion battery. *J. Power Sources* 107, 18-23 (2002).
38. Li, Q., Chen, J., Fan, L., Kong, X. & Lu, Y. Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. *Green Energy Environ.* 1, 18-42 (2016).

39. Xu, K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chem. Rev.* 114, 11503-11618 (2014).
40. Xia, L., Yu, L., Hu, D. & Chen, G. Z. Electrolytes for electrochemical energy storage. *Mater. Chem. Front.* 1, 584-618 (2017).
41. Guzmán, G., Vazquez-Arenas, J., Ramos-Sánchez, G., Bautista-Ramírez, M. & González, I. Improved performance of LiFePO₄ cathode for Li-ion batteries through percolation studies. *Electrochim. Acta* 247, 451-459 (2017).
42. Santos-Mendoza I. O., et al. Revisiting Electrochemical Techniques to Characterize the Solid-State Diffusion Mechanism in Lithium-Ion Batteries. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 0, (2018).
43. Deng, D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Sci. Eng.* 3, 385-418 (2015).
44. Prosini, P. P., Lisi, M., Zane, D. & Pasquali, M. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO₄. *Solid State Ionics* 148, 45-51 (2002).
45. Zhang, W.-J. Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review. *J. Power Sources* 196, 2962-2970 (2011).
46. Heubner, C., Schneider, M. & Michaelis, A. Investigation of charge transfer kinetics of Li-Intercalation in LiFePO₄. *J. Power Sources* 288, 115-120 (2015).
47. Eftekhari, A. LiFePO₄/C nanocomposites for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 343, 395-411 (2017).
48. Li, Y. et al. Fluid-enhanced surface diffusion controls intraparticle phase transformations. *Nat. Mater.* 17, 915-922 (2018).
49. Arora, P., White, R. E. & Doyle, M. Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 145, 3647-3667 (1998).
50. Vetter, J. et al. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 147, 269-281 (2005).
51. Zhang, Q. & White, R. E. Capacity fade analysis of a lithium ion cell. *J. Power Sources* 179, 793-798 (2008).
52. Srinivasan, V. & Newman, J. Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode. *J. Electrochem. Soc.* 151, A1517-A1529 (2004).
53. Farkhondeh, M. et al. Full-Range Simulation of a Commercial LiFePO₄ Electrode Accounting for Bulk and Surface Effects: A Comparative Analysis. *J. Electrochem. Soc.* 161, A201-A212 (2014).

54. Farkhondeh, M. & Delacourt, C. Mathematical Modeling of Commercial LiFePO₄ Electrodes Based on Variable Solid-State Diffusivity. *J. Electrochem. Soc.* 159, A177-A192 (2011).
55. Yamada, A., Koizumi, H., Sonoyama, N. & Kanno, R. Phase Change in Li_xFePO₄. *Electrochem. Solid-State Lett.* 8, A409-A413 (2005).
56. Mao, Z. Y., Sun, Y. P. & Scott, K. Evaluation of apparent lithium-ion diffusion coefficients in FePO₄/LiFePO₄ cathode material particles from linear non-equilibrium thermodynamics and principle of electroneutrality. *J. Electroanal. Chem.* 766, 107-119 (2016).
57. Xiao, L. et al. Influence of particle sizes and morphologies on the electrochemical performances of spinel LiMn₂O₄ cathode materials. *J. Power Sources* 225, 286-292 (2013).
58. Tang, X.-C., Li, L.-X., Lai, Q.-L., Song, X.-W. & Jiang, L.-H. Investigation on diffusion behavior of Li⁺ in LiFePO₄ by capacity intermittent titration technique (CITT). *Electrochim. Acta* 54, 2329-2334 (2009).
59. Andersson, A. S. & Thomas, J. O. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO₄. *J. Power Sources* 97-98, 498-502 (2001).
60. Delmas, C., Maccario, M., Croguennec, L., Le Cras, F. & Weill, F. Lithium deintercalation in LiFePO₄ nanoparticles via a domino-cascade model. *Nat. Mater.* 7, 665-671 (2008).
61. Smith, R. B. & Bazant, M. Z. Multiphase Porous Electrode Theory. *J. Electrochem. Soc.* 164, E3291-E3310 (2017).
62. Doyle, M., Newman, J., Gozdz, A. S., Schmutz, C. N. & Tarascon, J. Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* 143, 1890-1903 (1996).
63. Doyle, M. & Newman, J. Modeling the performance of rechargeable lithium-based cells: design correlations for limiting cases. *J. Power Sources* 54, 46-51 (1995).
64. Jokar, A., Rajabloo, B., Désilets, M. & Lacroix, M. Review of simplified Pseudo-two-Dimensional models of lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 327, 44-55 (2016).
65. Newman, J. S. & Tobias, C. W. Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 109, 1183 (1962).
66. Newman, J. & Tiedemann, W. Porous-electrode theory with battery applications. *AIChE J.* 21, 25-41 (1975).
67. Doyle, M. Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. *J. Electrochem. Soc.* 140, 1526 (1993).
68. Safari, M. & Delacourt, C. Mathematical Modeling of Lithium Iron Phosphate Electrode: Galvanostatic Charge/Discharge and Path Dependence. *J. Electrochem. Soc.* 158, A63-A73 (2011).

69. Mastali, M., Farkhondeh, M., Farhad, S., Fraser, R. A. & Fowler, M. Electrochemical Modeling of Commercial LiFePO₄ and Graphite Electrodes: Kinetic and Transport Properties and Their Temperature Dependence. *J. Electrochem. Soc.* 163, A2803-A2816 (2016).
70. Zhang, D., Popov, B. N. & White, R. E. Modeling Lithium Intercalation of a Single Spinel Particle under Potentiodynamic Control. *J. Electrochem. Soc.* 147, 831-838 (2000).
71. Subramanian, V. R., Diwakar, V. D. & Tapriyal, D. Efficient Macro-Micro Scale Coupled Modeling of Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 152, A2002-A2008 (2005).
72. Subramanian, V. R., Boovaragavan, V. & Diwakar, V. D. Toward Real-Time Simulation of Physics Based Lithium-Ion Battery Models. *Electrochem. Solid-State Lett.* 10, A255-A260 (2007).
73. Thomas-Alyea, K. E. Modeling Resistive-Reactant and Phase-Change Materials in Battery Electrodes. *ECS Trans.* 16, 155-165 (2008).
74. Farkhondeh, M., Pritzker, M., Fowler, M. & Delacourt, C. Mesoscopic Modeling of a LiFePO₄ Electrode: Experimental Validation under Continuous and Intermittent Operating Conditions. *J. Electrochem. Soc.* 164, E3040-E3053 (2017).
75. Mastali Majdabadi, M., Farhad, S., Farkhondeh, M., Fraser, R. A. & Fowler, M. Simplified electrochemical multi-particle model for LiFePO₄ cathodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 275, 633-643 (2015).
76. Santhanagopalan, S., Guo, Q., Ramadass, P. & White, R. E. Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries. *J. Power Sources* 156, 620-628 (2006).
77. Levi, M. & Aurbach, D. Frumkin intercalation isotherm a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review. *Electrochim. Acta* 45, 167-185 (1999).
78. Levi, M. D., Gamolsky, K., Aurbach, D., Heider, U. & Oesten, R. Determination of the Li ion chemical diffusion coefficient for the topotactic solid-state reactions occurring via a two-phase or single-phase solid solution pathway. *J. Electroanal. Chem.* 477, 32-40 (1999).
79. Levi, M. D. et al. Solid-State Electrochemical Kinetics of Li-Ion Intercalation into LiCoO₂: Simultaneous Application of Electroanalytical Techniques SSCV, PITT, and EIS. *J. Electrochem. Soc.* 146, 1279-1289 (1999).
80. Levi, M. D. & Aurbach, D. Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes. *J. Phys. Chem. B* 101, 4641-4647 (1997).
81. Vassiliev, S. Y., Levin, E. E. & Nikitina, V. A. Kinetic analysis of lithium intercalating systems: cyclic voltammetry. *Electrochim. Acta* 190, 1087-1099 (2016).

82. Bai, P. & Bazant, M. Z. Charge transfer kinetics at the solid-solid interface in porous electrodes. *Nat. Commun.* 5, 3585 (2014).
83. Henstridge, M. C., Batchelor-McAuley, C., Gusmão, R. & Compton, R. G. Marcus-Hush-Chidsey theory of electron transfer to and from species bound at a non-uniform electrode surface: Theory and experiment. *Chem. Phys. Lett.* 517, 108-112 (2011).
84. Dargaville, S. & Farrell, T. W. The persistence of phase-separation in LiFePO₄ with two-dimensional Li⁺ transport: The Cahn-Hilliard-reaction equation and the role of defects. *Electrochim. Acta* 94, 143-158 (2013).
85. Franceschetti, D. R. Interpretation of Finite-Length-Warburg-Type Impedances in Supported and Unsupported Electrochemical Cells with Kinetically Reversible Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 138, 1368 (1991).
86. Tang, S. B., Lai, M. O. & Lu, L. Study on Li⁺-ion diffusion in nano-crystalline LiMn₂O₄ thin film cathode grown by pulsed laser deposition using CV, EIS and PITT techniques. *Mater. Chem. Phys.* 111, 149-153 (2008).
87. Gao, F. & Tang, Z. Kinetic behavior of LiFePO₄/C cathode material for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* 53, 5071-5075 (2008).
88. Jin, B., Jin, E. M., Park, K.-H. & Gu, H.-B. Electrochemical properties of LiFePO₄-multiwalled carbon nanotubes composite cathode materials for lithium polymer battery. *Electrochem. commun.* 10, 1537-1540 (2008).
89. Shenouda, A. Y. & Liu, H. K. Studies on electrochemical behaviour of zinc-doped LiFePO₄ for lithium battery positive electrode. *J. Alloys Compd.* 477, 498-503 (2009).
90. Deiss, E. Spurious potential dependence of diffusion coefficients in Li⁺ insertion electrodes measured with PITT. *Electrochim. Acta* 47, 4027-4034 (2002).
91. Deiss, E. Spurious chemical diffusion coefficients of Li⁺ in electrode materials evaluated with GITT. *Electrochim. Acta* 50, 2927-2932 (2005).
92. Shaju, K. M., Subba Rao, G. V & Chowdari, B. V. R. EIS and GITT studies on oxide cathodes, O₂-Li_{(2/3)+x}(Co_{0.15}Mn_{0.85})O₂ (x=0 and 1/3). *Electrochim. Acta* 48, 2691-2703 (2003).
93. Tang, K., Yu, X., Sun, J., Li, H. & Huang, X. Kinetic analysis on LiFePO₄ thin films by CV, GITT, and EIS. *Electrochim. Acta* 56, 4869-4875 (2011).
94. Yang, S. et al. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in spherical Li[Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}]O₂. *Electrochim. Acta* 66, 88-93 (2012).
95. Yu, D. Y. W. et al. Study of LiFePO₄ by Cyclic Voltammetry. *J. Electrochem. Soc.* 154,

A253-A257 (2007).

96. Santos-Mendoza, J. V.-A., I, G., G, R.-S. & O, C.-A. C. Revisiting Electrochemical Techniques to Characterize the Solid-State Diffusion Mechanism in Lithium-Ion Batteries. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 0, (2018).

97. Zhang, S. M., Zhang, J. X., Xu, S. J., Yuan, X. J. & He, B. C. Li ion diffusivity and electrochemical properties of FePO₄ nanoparticles acted directly as cathode materials in lithium ion rechargeable batteries. *Electrochim. Acta* 88, 287-293 (2013).

98. Kumar, A. et al. Structural and Electrochemical Characterization of Pure J. *Nanotechnol.* 2009, 176517 (2009).

99. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319 (1938).

100. Rao, C. V., Cabrera, C. R. & Ishikawa, Y. In Search of the Active Site in Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Electrodes for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 2622-2627 (2010).

101. Franger, S., Benoit, C., Bourbon, C. & Le Cras, F. Chemistry and electrochemistry of composite LiFePO₄ materials for secondary lithium batteries. *J. Phys. Chem. Solids* 67, 1338-1342 (2006).

102. Bard, A. J. *Electrochemical methods: fundamentals and applications* / Allen J. Bard, Larry R. Faulkner. (Wiley, 1980).

103. Zheng, H., Yang, R., Liu, G., Song, X. & Battaglia, V. S. Cooperation between Active Material, Polymeric Binder and Conductive Carbon Additive in Lithium Ion Battery Cathode. *J. Phys. Chem. C* 116, 4875-4882 (2012).

104. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. & Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today* 41, 207-219 (1998).

105. Fongy, C., Gaillot, A.-C., Jouanneau, S., Guyomard, D. & Lestriez, B. Ionic vs Electronic Power Limitations and Analysis of the Fraction of Wired Grains in LiFePO₄ Composite Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 157, A885-A891 (2010).

106. Dreyer, W. et al. The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries. *Nat. Mater.* 9, 448-453 (2010).

107. Marongiu, A., Nußbaum, F. G. W., Waag, W., Garmendia, M. & Sauer, D. U. Comprehensive study of the influence of aging on the hysteresis behavior of a lithium iron phosphate cathode-based lithium ion battery - An experimental investigation of the hysteresis. *Appl. Energy* 171, 629-645 (2016).

108. Gaberscek, M., Dominko, R. & Jamnik, J. Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO₄ cathodes. *Electrochem. commun.* 9, 2778-2783 (2007).
109. Gaberscek, M. Towards optimized preparation of cathode materials: How can modeling and concepts be used in practice. *J. Power Sources* 189, 22-27 (2009).
110. Cornut, R., Lepage, D. & Schougaard, S. B. Interpreting Lithium Batteries Discharge Curves for Easy Identification of the Origin of Performance Limitations. *Electrochim. Acta* 162, 271-274 (2015).
111. Zheng, H., Li, J., Song, X., Liu, G. & Battaglia, V. S. A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes. *Electrochim. Acta* 71, 258-265 (2012).
112. Boukamp, B. A. & Bouwmeester, H. J. M. Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics. *Solid State Ionics* 157, 29-33 (2003).
113. Chang, Y. & Sohn, H. Electrochemical Impedance Analysis for Lithium Ion Intercalation into Graphitized Carbons. *J. Electrochem. Soc.* 147, 50-58 (2000).
114. Churikov, A. V. et al. Determination of lithium diffusion coefficient in LiFePO₄ electrode by galvanostatic and potentiostatic intermittent titration techniques. *Electrochim. Acta* 55, 2939-2950 (2010).
115. Krachkovskiy, S. A., Bazak, J. D., Fraser, S., Halalay, I. C. & Goward, G. R. Determination of Mass Transfer Parameters and Ionic Association of LiPF₆: Organic Carbonates Solutions. *J. Electrochem. Soc.* 164, A912-A916 (2017).
116. Han, B. C., Van der Ven, A., Morgan, D. & Ceder, G. Electrochemical modeling of intercalation processes with phase field models. *Electrochim. Acta* 49, 4691-4699 (2004).
117. Morgan, D., Van der Ven, A. & Ceder, G. Li Conductivity in Li_xMPO₄ Olivine Materials. *Electrochem. Solid-State Lett.* 7, A30-A32 (2004).
118. Latz, A. & Zausch, J. Thermodynamic derivation of a Butler-Volmer model for intercalation in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* 110, 358-362 (2013).
119. Srinivasan, V. & Newman, J. Existence of Path-Dependence in the LiFePO₄ Electrode. *Electrochem. Solid-State Lett.* 9, A110-A114 (2006).
120. Rucci, A., Ngandjong, A. C., Primo, E. N., Maiza, M. & Franco, A. A. Tracking variabilities in the simulation of Lithium Ion Battery electrode fabrication and its impact on electrochemical performance. *Electrochim. Acta* 312, 168-178 (2019).
121. Onsager, L. Theories of Concentrated Electrolytes. *Chem. Rev.* 13, 73-89 (1933).

122. Bird, R. B., Stewart, W. E. & Lightfoot, E. N. Transport Phenomena. (Wiley, 2006).
123. Smith, J. M. Chemical engineering kinetics. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1956). AIChE J. 3, 12S-12S (1957).
124. Froment, Gilbert F., Bischoff, K. B. Chemical Reactor-Analysis and Design. Journal of Chemical Education 59, (American Chemical Society, 1982).
125. Vannice, M. A. Kinetics of Catalytic Reactions. (Springer, 2005).
126. Guo, M., Sikha, G. & White, R. E. Single-Particle Model for a Lithium-Ion Cell: Thermal Behavior. J. Electrochem. Soc. 158, A122-A132 (2011).
127. Kim, J.-K. et al. Effect of mechanical activation process parameters on the properties of LiFePO₄ cathode material. J. Power Sources 166, 211-218 (2007).
128. Chouchane, M., Rucci, A., Lombardo, T., Ngandjong, A. C. & Franco, A. A. Lithium ion battery electrodes predicted from manufacturing simulations: Assessing the impact of the carbon-binder spatial location on the electrochemical performance. J. Power Sources 444, 227285 (2019).
129. John Newman, K. E. T.-A. Electrochemical Systems. (Wiley, 2012).
130. Laidler, K. J. & King, M. C. Development of transition-state theory. J. Phys. Chem. 87, 2657-2664 (1983).
131. Valøen, L. O. & Reimers, J. N. Transport Properties of LiPF₆-Based Li-Ion Battery Electrolytes. J. Electrochem. Soc. 152, A882-A891 (2005).
132. Do, R. G. R. and D. D. Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers. (2012).
133. Deuffhard, P. Newton Methods for Nonlinear Problems. (2004).
134. Rosenbrock, H. H. An Automatic Method for Finding the Greatest or Least Value of a Function. Comput. J. 3, 175-184 (1960).
135. Boggs, P. T., Donaldson, J. R., Byrd, R. h. & Schnabel, R. B. Algorithm 676: ODRPACK: Software for Weighted Orthogonal Distance Regression. ACM Trans. Math. Softw. 15, 348-364 (1989).
136. Marquardt, D. W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. J. Soc. Ind. Appl. Math. 11, 431-441 (1963).
137. Ehrl, A., Landesfeind, J., Wall, W. A. & Gasteiger, H. A. Determination of Transport Parameters in Liquid Binary Lithium Ion Battery Electrolytes: I. Diffusion Coefficient. J. Electrochem. Soc. 164, A826-A836 (2017).
138. Eftekhari, A. Electrochemical Deposition and Modification of LiFePO₄ for the Preparation

of Cathode with Enhanced Battery Performance . J. Electrochem. Soc. 151, A1816-A1819 (2004).

139. Xu, M., Reichman, B. & Wang, X. Modeling the effect of electrode thickness on the performance of lithium-ion batteries with experimental validation. Energy 186, 115864 (2019).

140. Jeong, J., Lee, H., Choi, J., Ryou, M.-H. & Lee, Y. M. Effect of LiFePO₄ cathode density and thickness on electrochemical performance of lithium metal polymer batteries prepared by in situ thermal polymerization. Electrochim. Acta 154, 149-156 (2015).

141. Suthar, B., Northrop, P. W. C., Braatz, R. D. & Subramanian, V. R. Optimal Charging Profiles with Minimal Intercalation-Induced Stresses for Lithium-Ion Batteries Using Reformulated Pseudo 2-Dimensional Models. J. Electrochem. Soc. 161, F3144-F3155 (2014).

142. Mao, Z.-Y., Sun, Y.-P. & Scott, K. Evaluation of apparent lithium-ion diffusion coefficients in FePO₄/LiFePO₄ cathode material particles from linear non-equilibrium thermodynamics and principle of electroneutrality. J. Electroanal. Chem. 766, 107-119 (2016).

Anexo A

Derivación del modelo de medio efectivo a partir de las ecuaciones locales

En general, los métodos de escalamiento/homogeneización como el de promedio volumétrico ¹⁻³ se pueden utilizar para convertir las ecuaciones que gobiernan los distintos fenómenos de transporte, normalmente llamadas ecuaciones microscópicas, a ecuaciones promediadas de medio efectivo, que son normalmente llamadas ecuaciones macroscópicas. La idea del promedio de volumétrico es integrar las ecuaciones diferenciales sobre un elemento de volumen representativo. El elemento de volumen es lo suficientemente pequeño como para incluir todos los fenómenos que tienen lugar en la escala microscópica (sólidos, líquidos y procesos interfaciales, etc.) pero lo suficientemente grande como para representar las propiedades macroscópicas, de tal forma que si la variación del valor de una variable en el elemento de volumen representativo es pequeña, el volumen promedio se puede utilizar para describir su comportamiento a escala mesoscópica. Aunque esto es relativo, este tipo de metodologías ha servido para desarrollar o justificar desde un punto de vista matemático y fenomenológico las ecuaciones de medio efectivo que describen distintos fenómenos de transporte que tienen lugar en procesos químicos, biológicos y electroquímicos.

En este apéndice se presenta el desarrollo del modelo de medio efectivo para una semicelda utilizando un electrodo poroso compuesto por $\text{LiFePO}_4/\text{Csp}:\text{PVDF}$ y una solución electrolítica 1M de LiPF_6 en un 1:1:1 EC:DMC:EMC ver Fig. A1(a). Para desarrollar este modelo, se considera que esta semicelda está compuesta por un cátodo y un separador utilizando como contra electrodo Li° metálico. El modelo se desarrolla tanto para el cátodo que se considera como un medio poroso como para el separador que se considera como un medio homogéneo. Para el caso del cátodo poroso, ver Figura A1(a), se considera que se tiene un sólido, compuesto por el material activo y los aditivos, rodeado por un electrolito, ver Fig. A1(b). Bajo este escenario, las fronteras, que incluyen la región donde se tiene a los colectores de corriente, y la región donde se tiene separación entre el cátodo

y el separador, se consideran como interfaces líquido-sólido. De acuerdo a las consideraciones que se establecieron en la sección 5.2 página 49 donde se conceptualizó la semicelda, ésta se considera como pseudo unidimensional donde de acuerdo a la Figura A1(c), la línea discontinua se establece como la trayectoria x , mientras que z es la dirección a lo largo del grosor del electrodo. La superficie entre el líquido y el sólido es S y el vector unitario normal es \vec{n} . La relación entre las direcciones x y z se conoce como la tortuosidad τ .

$$\tau = \frac{dx}{dz} \quad (\text{A.1})$$

El elemento de volumen de la figura 1d se conoce como modelo de Levie para microestructuras porosas^{1,4}. El área de la sección transversal del elemento de volumen representativo, del sólido y del líquido se define como A_0 , A_s y A_ℓ , respectivamente. Del mismo modo, se considera que el volumen del elemento representativo, del sólido y del líquido son o de volumen representativo, del sólido y del líquido se define como V_0 , V_s y V_ℓ , respectivamente.

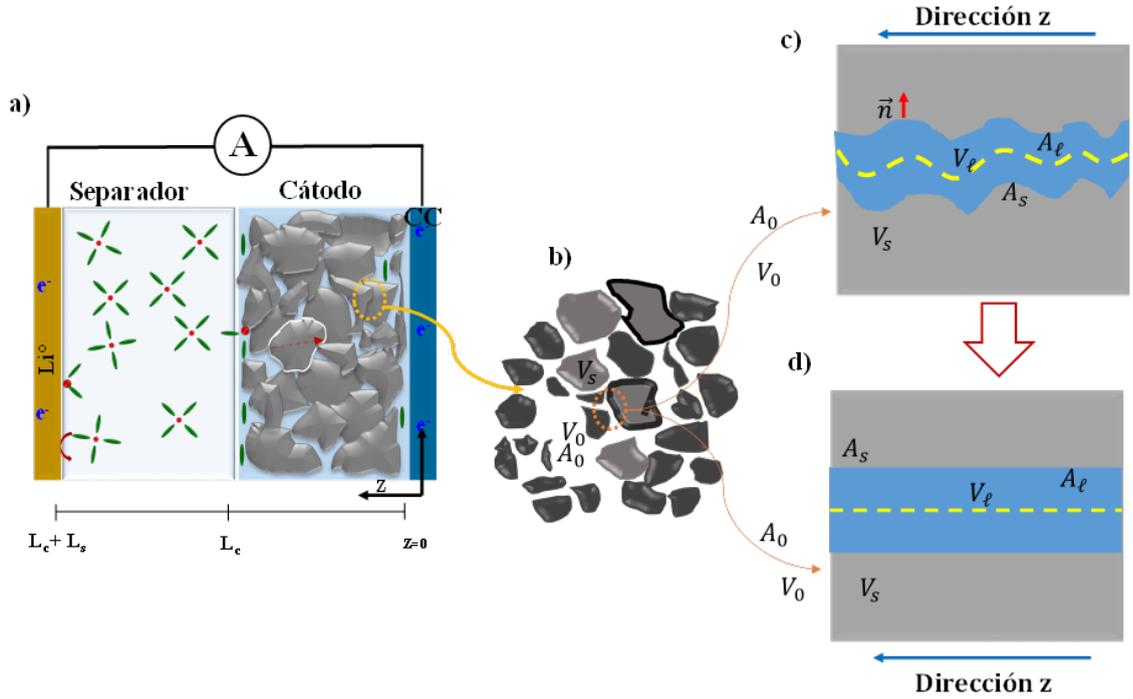


Figure A.1: (a) Representación de la celda de almacenamiento con un (b) electrodo poroso compuesto por $\text{LiFePO}_4/\text{Csp}:\text{PVDF}$ y una solución electrolítica 1M de LiPF_6 en un 1:1:1 EC:DMC:EMC. (c) Un elemento de volumen representativo de un electrodo compuesto poroso. La geometría se toma como pseudo unidimensional. (d) Elemento de volumen equivalente con poros rectos que también se conoce como modelo de Levie.

Para desarrollar las ecuaciones de medio efectivo promediadas, primero se definen algunos conceptos y teoremas relacionados con la metodología de promediado volumétrico. La definición del promedio de volumen de un parámetro Ψ sobre el volumen V_0 está dado por^{2,3}:

$$\langle \Psi \rangle = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} \Psi dV \quad (\text{A.2})$$

Si la variable Ψ se define el volumen de la fase k en el cátodo:

$$\langle \Psi \rangle = \varepsilon_k \langle \Psi \rangle^k = \frac{1}{V_0} \int_{V_k} \Psi dV \quad (\text{A.3})$$

De forma tal que la variación de la variable Ψ se define como la variable promedio menos las desviaciones:

$$\hat{\Psi} = \Psi - \langle \Psi \rangle \quad (\text{A.4})$$

Y el promedio de un producto de dos cantidades Ψ y Φ se da por:

$$\langle \Psi \cdot \Phi \rangle = \varepsilon_k \langle \Psi \cdot \Phi \rangle^k = \varepsilon_k \langle \Psi \rangle^k \langle \Phi \rangle^k + \varepsilon_k \langle \hat{\Psi} \cdot \hat{\Phi} \rangle^k \quad (\text{A.5})$$

Para nuestros desarrollos, el caso de un cátodo^{5,6}, se supone que el orden de magnitud de la variación es mucho más pequeño que el promedio, de tal forma que el término $\langle \hat{\Psi} \cdot \hat{\Phi} \rangle$, al ser menor que el promedio, no aparecerá en las ecuaciones de transporte.

Los teoremas de promediado para la derivada temporal, gradiente y la divergencia están dadas por^{5,6}:

$$\varepsilon_\ell \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\rangle^k = \varepsilon_\ell \frac{\partial \langle \Psi \rangle^k}{\partial t} - \frac{1}{V_0} \int_{S_k} \Psi^k v_k \cdot \vec{n}_k dS \quad (\text{A.6})$$

$$\varepsilon_\ell \langle \nabla \Psi \rangle^k = \varepsilon_\ell \nabla \langle \Psi \rangle^k + \frac{1}{V_0} \int_{S_k} \Psi^k \vec{n}_k dS \quad (\text{A.7})$$

$$\varepsilon_\ell \langle \nabla \cdot \Psi \rangle = \varepsilon_\ell \nabla \cdot \langle \Psi \rangle^k + \frac{1}{V_0} \int_{S_k} \Psi^k \cdot \vec{n}_k dS \quad (\text{A.8})$$

donde v_k es la velocidad en la fase k . Para la ecuación A.6, si se supone que no hay cambio de volumen, v es igual a cero y esto lleva a la desaparición del término integral. Las ecuaciones de conservación macroscópicas y de las interfaces son válidas para cualquier sistema multifásico. Al especificar relaciones constitutivas para las fuerzas, fluxes y términos de transporte interfacial, las

ecuaciones se pueden adaptar para modelar un sistema físico específico. El sistema físico que se considera, en este caso, es el electrodo poroso que consiste en las fases sólida (s) y líquida (ℓ). Por lo tanto, tenemos:

$$\varepsilon_s + \varepsilon_\ell = 1 \quad (\text{A.9})$$

$$A_s + A_\ell = A_o \quad (\text{A.10})$$

$$\Gamma_s = -\Gamma_\ell = \Gamma \quad (\text{A.11})$$

Dónde Γ_k es tasa de transferencia de masa interfacial

Ecuaciones macroscópicas para el electrodo poroso.

Fase electrolítica:

Para la concentración en el electrolito, las consideraciones sobre promediado en un elemento de volumen que se presentaron anteriormente nos llevan a definir lo siguiente:

$$\langle c \rangle = \varepsilon_\ell \langle c \rangle^\ell \quad (\text{A.12})$$

$$\left\langle \frac{\partial c}{\partial t} \right\rangle = \varepsilon_\ell \frac{\partial \langle c \rangle^\ell}{\partial t} \quad (\text{A.13})$$

Donde ε_ℓ es la fracción de volumen líquido y $\langle c \rangle^\ell$ es el promedio de en la fase líquida.

$$\varepsilon_\ell = \frac{V_\ell}{V_0}, \langle c \rangle^\ell = \frac{1}{V_\ell} \int_{V_\ell} c dV \quad (\text{A.14})$$

Para el flux de las especies N de forma similar se tiene que:

$$\varepsilon_\ell \langle \nabla \cdot N_+ \rangle^\ell = \varepsilon_\ell \nabla \cdot \langle N_+ \rangle^\ell - \frac{1}{V_0} \int_{A_o} N_+ \cdot \vec{n}_\ell dS \quad (\text{A.15})$$

$$\varepsilon_\ell \langle \nabla \cdot N_- \rangle^\ell = \varepsilon_\ell \nabla \cdot \langle N_- \rangle^\ell \quad (\text{A.16})$$

Basados en la literatura este término para la fase electrolítica para un modelo pseudo heterogéneo la integral en la ecuación A.14 se relaciona con el transporte describe el transporte interfacial ³

$$\frac{1}{V_0} \int_{A_\ell} N_+ \cdot \vec{n}_\ell dS = a_i \Gamma \quad (\text{A.17})$$

Γ es el valor promedio de N_+ o N_{CT} sobre la interface y a_i es el área de la interface volumétrica. Para el flujo catiónico de Li^+ , hay intercambio entre el líquido y el sólido en la interface y esto da el término extra en la ecuación A.15. Por otro lado, el flujo aniónico es cero dando como resultado la ecuación A.16. Al utilizar las cantidades promedio, el volumen promedio de las ecuaciones de flux del anión y catión, de manera transiente y sólo en la dirección x, resulta lo siguiente:

$$\varepsilon_\ell \frac{\partial \langle c \rangle^\ell}{\partial t} + \frac{\partial \langle N_+ \rangle^\ell}{\partial z} = -a_i \Gamma \quad (\text{A.18})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{\partial \langle c \rangle^\ell}{\partial t} - \frac{\partial \langle N_- \rangle^\ell}{\partial z} = 0 \quad (\text{A.19})$$

Combinando estas ecuaciones se obtiene lo siguiente:

$$\varepsilon_\ell \frac{\partial \langle N_+ + N_- \rangle}{\partial z} = -a_i \Gamma \quad (\text{A.20})$$

Para promediar las densidades de corriente se tiene que:

$$\varepsilon_\ell \langle N_+ + N_- \rangle^\ell = -\varepsilon_\ell \langle \sigma \rangle^\ell \frac{\partial \langle \phi \rangle^\ell}{\partial z} + \frac{\varepsilon_\ell}{t^+} \langle D \rangle^\ell \frac{\partial \langle c \rangle^\ell}{\partial z} \quad (\text{A.21})$$

De acuerdo a la definición de la tortuosidad tenemos:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \left(\frac{1}{\tau} \right) \left(\frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (\text{A.22})$$

De tal forma que manipulando las ecuaciones (A.18 -A.21) tenemos:

$$\varepsilon_\ell \frac{\partial \langle c \rangle^\ell}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left[-\frac{\varepsilon_\ell}{\tau^2} \langle D \rangle^\ell \frac{\partial \langle c \rangle^\ell}{\partial z} \right] = -a_i \Gamma \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[-\frac{\varepsilon_\ell}{\tau^2} \langle \sigma \rangle^\ell \frac{\partial \langle \phi \rangle}{\partial z} + \frac{1}{t_+} \frac{\varepsilon_\ell}{\tau^2} \langle D \rangle^\ell \frac{\partial \langle c \rangle^\ell}{\partial z} \right] = a_i \Gamma \quad (\text{A.24})$$

Para una solución electrolítica con una sal binaria como el LiPF₆ se tiene que la ecuación A.21_{1,7,8}:

$$\varepsilon_\ell \langle N_+ + N_- \rangle^\ell = \varepsilon_\ell 2k_B \langle T \rangle^\ell \langle \sigma \rangle^\ell (1 - t_+) \left(1 + \frac{\partial \ln \langle f_\pm \rangle^\ell}{\partial \ln \langle c \rangle^\ell} \right) \nabla \ln \langle c \rangle^\ell - \langle \sigma \rangle^\ell \nabla \langle \tilde{\mu}_+^* \rangle^\ell \quad (\text{A.25})$$

Para un caso de solución ideal, el factor termodinámico es igual a uno y esto se reduce a:

$$\varepsilon_\ell \langle N_+ + N_- \rangle^\ell = \varepsilon_\ell 2k_B \langle T \rangle^\ell \langle \sigma \rangle^\ell (1 - t_+) \nabla \ln \langle c \rangle^\ell - \langle \sigma \rangle^\ell \nabla \langle \tilde{\mu}_+^* \rangle^\ell \quad (\text{A.26})$$

Sustituyendo la expresión en la ecuación A.24, la siguiente expresión:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[-\langle \sigma \rangle \frac{\varepsilon_\ell}{\tau^2} \frac{\partial \langle \phi \rangle^\ell}{\partial z} + 2k_B \langle T \rangle^\ell \langle \sigma \rangle^\ell \frac{\varepsilon_\ell}{\tau^2} (1 - t_+) \frac{\partial \ln \langle c \rangle^\ell}{\partial z} \right] = a_i \Gamma \quad (\text{A.27})$$

Donde:

$$a_i \Gamma = a_i \tilde{z} F \left[(1 - \varepsilon_\ell) \langle k_s \rangle \left(\langle c \rangle^\ell - \langle c \rangle^s \right) \right] \quad (\text{A.28})$$

Y los parámetros efectivos se definen como:

$$k_{eff} = \langle \sigma \rangle^\ell \frac{\varepsilon_\ell}{\tau^2} \quad (\text{A.29})$$

$$D_{eff}^\ell = \langle D \rangle^\ell \frac{\varepsilon_\ell}{\tau^2} \quad (\text{A.30})$$

Se llega a las siguientes ecuaciones para describir la concentración y el potencial en la fase líquida del cátodo, las cuales son similares a las que se reportan en el capítulo 5 para la fase electrolítica del electrodo:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(-\kappa_{eff} \frac{\partial \langle \phi \rangle^\ell}{\partial z} \right) + \frac{2k_B \langle T \rangle^\ell}{F} (1 - t_+) \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_{eff} \frac{\partial \ln \langle c \rangle^\ell}{\partial z} \right) = a_i \tilde{z} F (1 - \varepsilon_\ell) \langle k_s \rangle \left(\langle c \rangle^\ell - \langle c \rangle^s \right) \quad (\text{A.31})$$

$$\varepsilon_\ell \frac{\partial \langle c \rangle^\ell}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[-\varepsilon_\ell D_{eff}^\ell \frac{\partial \langle c \rangle^\ell}{\partial x} \right] = a_i (1 - t^+) \langle k_s \rangle (1 - \varepsilon_\ell) \tilde{z} F \left(\langle c \rangle^\ell - \langle c \rangle^s \right) \quad (\text{A.32})$$

Fase s3lida:

Tomando los mismos principios que se presentaron anteriormente, para la fase s3lida se tiene que:

$$\langle c \rangle = \varepsilon_s \langle c \rangle^s \quad (\text{A.33})$$

$$\left\langle \frac{\partial c}{\partial t} \right\rangle = \varepsilon_s \frac{\partial \langle c \rangle^s}{\partial t} \quad (\text{A.34})$$

Donde ε_s es la fracci3n de volumen s3lida y $\langle c \rangle^s$ es el promedio de c en la fase s3lida.

$$\varepsilon_s = \frac{V_s}{V_0}, \langle \Psi \rangle^s = \frac{1}{V_s} \int_{V_s} c^s dV \quad (\text{A.35})$$

Para el flux de la especie N se tiene que:

$$\varepsilon_s \langle \nabla \cdot N_+ \rangle^s = \varepsilon_s \nabla \cdot \langle N_+ \rangle^s - \frac{1}{V_0} \int_{A_s} N_+ \cdot \vec{n}_s dS \quad (\text{A.36})$$

$$\varepsilon_s \langle \nabla \cdot N_- \rangle^s = \varepsilon_s \nabla \cdot \langle N_- \rangle^s \quad (\text{A.37})$$

Para la fase s3lida se toma en cuenta el t3rmino que considera el transporte en la interfase y la reacci3n de intercalaci3n del Li^+ :³

$$\frac{1}{V_0} \int_{S_s} N_+ \cdot \vec{n} dS = a_i \Gamma + \eta_{AP} R_i \quad (\text{A.38})$$

La densidad de corriente depende 3nicamente de la intercalaci3n de Li^+ :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[-\frac{\varepsilon_\ell}{\tau^2} \sigma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right] = z F R_i \quad (\text{A.39})$$

El t3rmino de transporte interfacial se defini3 durante el desarrollo para la fase l3quida y la reacci3n se define como:

$$R_i = \rho_{Cell} \frac{dq_{Li_yFePO_4}}{dt} \quad (A.40)$$

De tal forma que se obtiene:

$$\varepsilon_s \frac{\partial \langle c \rangle^s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left[-\frac{\varepsilon_s}{\tau^2} \tilde{D} \frac{\partial \langle c \rangle^s}{\partial z} \right] = a_i \Gamma + \eta \langle \rho_{Cell} \rangle^s \frac{d \langle q_{Li_yFePO_4} \rangle^s}{dt} \quad (A.41)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[-\frac{\varepsilon_\ell}{\tau^2} \langle \sigma \rangle^s \frac{\partial \langle \phi \rangle^s}{\partial z} \right] = \tilde{z} F \eta_{AP} \langle \rho_{Cell} \rangle^s \frac{d \langle q_{Li_yFePO_4} \rangle^s}{dt} \quad (A.42)$$

De tal forma que:

$$\sigma_{eff} = \langle \sigma \rangle^s \frac{\varepsilon_s}{\tau^2} \quad (A.43)$$

$$D^s_{eff} = \langle D \rangle^s \frac{\varepsilon_s}{\tau^2} \quad (A.44)$$

Manipulando las ecuaciones obtenemos el modelo en términos de las variables promedio:

$$\varepsilon_s \frac{\partial \langle c \rangle^s}{\partial t} = \varepsilon_s D^s_{efs,c} \frac{\partial^2 \langle c \rangle^s}{\partial z^2} + \varepsilon_s \langle k_s \rangle a_i \left(\langle c \rangle^\ell - \langle c \rangle^s \right) + \eta_{AP} \langle \rho_{Cell} \rangle^s \frac{d \langle q_{Li_yFePO_4} \rangle^s}{dt} \quad (A.45)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\sigma_{eff} \frac{\partial \langle \phi \rangle^s}{\partial z} \right) = \tilde{z} F \left(\eta_{AP} \langle \rho_{Cell} \rangle \frac{d \langle q_{Li_yFePO_4} \rangle}{dt} \right) \quad (A.46)$$

Separador:

Para el caso del separador existe una sola fase electrolítica homogénea donde no existe transporte interfacial ni reacción, las ecuaciones promediadas para el potencial y masa siguiendo los teoremas de promediado para una fase k resulta:

$$\frac{\partial \langle c \rangle}{\partial t} = \langle D \rangle \frac{\partial^2 \langle c \rangle}{\partial z^2} \quad (A.47)$$

$$\left(\langle \kappa \rangle \frac{\partial^2 \langle \phi \rangle}{\partial z^2} \right) + \frac{2RT}{F} (1 - t_+) \frac{\partial}{\partial z} \left(\langle \kappa \rangle \frac{\partial \ln \langle c \rangle}{\partial z} \right) = 0 \quad (A.48)$$

Acta de examen



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No 00063

Matricula: 2113802889

Caracterización experimental y teórica del comportamiento electroquímico, fenómenos de transporte y cinéticos de una celda de almacenamiento de Energía de Ion Litio con un catodo de LiFePO_4



ILDA OLIVIA SANTOS MENDOZA
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVSIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

VOCAL

DR. JORGE RAMIREZ MUÑOZ

VOCAL

DR. FERNANDO FELIPE RIVERA ITURBE

VOCAL

DR. ENRIQUE QUIROGA GONZÁLEZ

SECRETARIO

DR. JESUS ALVAREZ CALDERON

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 27 del mes de mayo del año 2020 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA
DR. JORGE RAMIREZ MUÑOZ
DR. FERNANDO FELIPE RIVERA ITURBE
DR. ENRIQUE QUIROGA GONZÁLEZ
DR. JESUS ALVAREZ CALDERON

Bajo la Presencia del primero y con caracter de Secretario e último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: ILDA OLIVIA SANTOS MENDOZA

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

Aprobar

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