



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

**División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica**

Presenta:

Ing. Josué Francisco González Ramírez

Para obtener el título de:

Maestro en Ciencias de la Ingeniería Química

**Modelo fisicoquímico de baterías de ion-litio
empleando cátodos de cuprato de litio de alta
capacidad**

Asesores:

**Dr. Hugo Joaquín Ávila Paredes
Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas**

Octubre 2017

Índice

Resumen.....	1
Introducción	2
1. Antecedentes	4
1.1. Energías renovables	4
1.2. Baterías como sistemas de almacenamiento electroquímico	5
1.3. Baterías de ion-litio	9
1.3.1. Mejoras en las baterías de ion-litio.....	11
1.3.2. Potencial de celda	13
1.3.3. Capacidad	15
1.3.4. Electrodo.....	16
1.4. Cuprato de litio.....	17
1.5. Modelado de baterías	20
1.5.1. Difusión multicomponente	26
1.5.1.1. Colisiones moleculares.....	26
1.5.1.2. Electrolito binario.....	29
1.5.1.3. Potencial en fase líquida	31
1.5.2. Difusividad variable en estado sólido.....	32
1.5.3. Potencial de Equilibrio.....	33
1.5.4. Coeficiente de Bruggeman	34
1.6. Justificación	34
1.7. Objetivos	34
1.7.1. General	34
1.7.2. Específicos	34
1.8. Hipótesis.....	35
2. Procedimientos	36
2.1. Planteamiento del modelo.....	36
2.1.1. Macroscópico	36
2.1.2. Partícula.....	37
2.1.3. Solución numérica.....	37

2.1.4. Verificación.....	37
2.2. Ensamble de celdas	38
2.2.1. Material compuesto	38
2.2.1.1. Pintura	38
2.2.1.2. Pastilla	39
2.2.2. Electrolito	39
2.2.3. Contra-electrodo	39
2.2.4. Celdas	39
2.2.4.1. Celda moneda	39
2.2.4.2. Celda con soporte	40
3. Resultados	41
3.1. Modelo	41
3.1.1. Macroscópico	41
3.1.1.1. Ánodo de litio	42
3.1.1.2. Separador	43
3.1.1.3. Cátodo	44
3.1.2. Partícula.....	45
3.1.3. Solución numérica	48
3.1.3.1. Variables, parámetros y constantes.....	52
3.1.3.2. Área activa superficial	53
3.1.3.3. Corriente de intercambio	54
3.1.3.4. Evaluación	54
3.1.4. Verificación.....	55
3.2. Ensamble de celdas	74
Conclusiones	75
Bibliografía	79
Anexos.....	84

Índice de Tablas y Figuras

Tabla

1. Propiedades típicas de las baterías secundarias. ^{6,7}	6
2. Tareas involucradas en el mejoramiento de sistemas químicos y desempeño en baterías. Parámetros que se modifican o mejoran (Sombreados), al promover mejoras en alguno de los electrodos. ¹⁹	11
3. Capacidades reales de materiales activos en ánodos y cátodos ^{4,6}	17
4. Resumen de ecuaciones simplificadas y condiciones de frontera para el modelo.	49
5. Tiempos de cómputo de estudios a diferentes velocidades de descarga.	55
6. Valores usados en el modelo (corriente aplicada, gramos de cuprato y velocidad de descarga) para validar simulaciones con los datos experimentales.....	65
7. Valores utilizados para el modelo.	73

Figura

1. Diagrama simplificado de Ragone, mostrando el dominio de los diferentes sistemas de almacenamiento de energía. ^{1,2}	5
2. Representación de una celda de ion litio, mostrando los procesos redox para cada uno de los procesos, el flujo de electrones y el transporte de ion litio. ¹	6
3. Mecanismos en electrodos de baterías comunes. ¹	7

4. Capacidad teórica y real de diferentes materiales activos catódicos ^{4,6}	18
5. Estructuras cristalinas de las fases Li_2CuO_2 , $\text{Li}_{1.5}\text{CuO}_2$ y LiCuO_2 . ³⁰	19
6. Curvas de carga/descarga para una celda de Li_2CuO_2 a C/26, calculada con base en la capacidad teórica de LiCuO_2 . ⁴	20
7. Celda: litio/polímero/cátodo, Doyle <i>et al.</i> (1993). ³⁸	22
8. Celda de doble inserción, usada por Doyle <i>et al.</i> en 1994. ³⁹	24
9. Esquema de la celda usada por Doyle <i>et al.</i> en 1996, ⁴² donde los círculos dentro del material compuesto representan el aditivo conductor electrónico.	25
10. Volumen de Control ³⁵	27
11. Esquema de celda con soporte ECC-Std ⁵⁴	40
12. Esquema de la celda ensamblada con Li_2CuO_2 (arriba) y geometría 1D para el modelo macroscópico (abajo).....	42
13. Discretización de la partícula usada en el modelo. Descripción fenomenológica de la de carga en una partícula (izquierda), la idealización con sólo material activo (centro), y la geometría usada (derecha).	46
14. Geometría 1D para modelo macroscópico con dos dominios y tres fronteras, usado en COMSOL.....	50
15. Geometría 2D con mallado definido como una cuadrícula de tamaño fijo en COMSOL.	51
16. Modelo y los módulos usados para la secuencia de cálculo.....	51

17. Curva de experimental (negro) y ajuste (rojo), hecho para el potencial de circuito abierto en función del estado descarga de la celda.....	56
18. Variación del coeficiente de difusión debido al factor termodinámico, α , dependiente de la saturación de litio.	57
19. Descargas en función del tiempo simuladas a diferentes velocidades.....	58
20. Descargas en función de la capacidad específica simuladas a diferentes velocidades.....	58
21. Descargas en función de la capacidad específica a diferentes velocidades donde no se ha incluido una resistencia inter-partícula en el sobrepotencial de la reacción de intercalación.	59
22. Descargas experimentales en función de la capacidad específica y una simulación a C/15 ($1.47 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$); 1998: Li/Li ₂ CuO ₂ , C/10.6 ($0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) ²⁹ ; 2003: Li/Li ₂ CuO ₂ , C/45 ($0.204 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) ⁴ ; 2011: C/26.5 ($0.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) ²⁸ ; y 2017: Li/Li ₂ CuO ₂ , C/15 ³¹	60
23. Curva de descarga experimental en función de la capacidad específica ($0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) y una modelada a C/10.6, usando la corriente experimental aplicada y un peso de material activo de 0.03g, para la capacidad específica.	61
24. Curva de descarga experimental en función de la capacidad específica ($0.204 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) y una modelada a C/45, usando la corriente experimental aplicada y un peso de material activo de 0.015g, para la capacidad específica.	62
25. Curva de descarga experimental en función de la capacidad específica ($0.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) y una modelada a C/26.5, usando la corriente experimental aplicada y un peso de material activo de 0.031 g, para la capacidad específica.....	63

26. Curva de descarga experimental en función de la capacidad específica a C/15 (con base en una capacidad teórica de $490 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) y una modelada a C/15, usando la corriente experimental aplicada y un peso de material activo de 0.045 g, para la capacidad específica.....	64
27. Perfiles de concentración de ion litio en el electrolito para la celda a una simulación de 10C ($I_{\text{app}} = 220.5 \text{ mA}$).....	66
28. Variación espacial y temporal de diferencia de potencial en la fase sólida del cátodo a una velocidad de 10C (220.5 mA).	67
29. Variación de la densidad de corriente de intercalación a lo largo de la celda a diferentes tiempos (segundos), en una descarga de 10C (220.5 mA).	68
30. Variación de la densidad de corriente de intercalación para el cátodo en una descarga de C/15 (1.47 mA) a diferentes tiempos (horas). Imagen insertada: variación temporal de la densidad de corriente en $x = 1$	69
31. Perfil de concentración de ion litio en el electrolito para una descarga de C/15 a diferentes tiempos (horas).	70
32. Perfiles de concentración de ion litio en fase sólida (arriba) a diferentes tiempos de descarga y curva de descarga de un modelado a C/15 (abajo).	72

Notación

LATINA

A_i	Producto de actividad de la especie i.	
c^0	Concentración inicial.	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
c_i	Concentración de la especie i.	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
c_T	Concentración molar total.	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
C_t	Capacidad teórica.	$\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$
C	Constante de carga/descarga.	
C_n	Capacidad.	$\text{A}\cdot\text{h}$
d_i	Fuerza motriz difusiva del sistema.	m^{-1}
D_i	Coefficiente de difusión Fickiano.	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_{ij}	Coefficiente de difusión binario.	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
E	Voltaje de celda.	V
E°	Potencial de celda en estado estándar.	
\mathbf{E}	Campo eléctrico.	$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$
F	Constante de Faraday.	$96487\text{ C}\cdot\text{eq}^{-1}$
F	Fuerza eléctrica.	N
\mathbf{F}	Fuerza.	N
f_{\pm}	Coefficiente de actividad molar racional.	
f_{I2}	Constante de proporcionalidad.	
G	Energía libre de Gibbs.	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
G°	Energía libre de Gibbs en estado estándar.	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
H	Entalpía.	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
H°	Entalpía en estado estándar.	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
I	Intensidad de corriente.	A
i^0	Factor de corriente de intercambio.	$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
i	Densidad de corriente.	$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
L	Distancia.	m
m_i	Masa de la especie i.	g
M	Peso molecular.	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
N	Número de electrones transferidos por mol de reactivo limitante.	
P	Potencia eléctrica.	W
P	Presión.	Pa
q_i	Carga eléctrica de la especie i.	C
Q	Capacidad específica.	$\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$
R	Constante universal de los gases.	$8.3143\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
R_p	Radio de partícula.	m
R_c	Resistencia de contacto inter-partícula.	$\Omega\cdot\text{cm}^2$
S	Entropía.	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
S°	Entropía en estado estándar.	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

T	Temperatura.	K
t	Tiempo.	s
t_h	Tiempo.	h
t_i^0	Número de transporte de la especie i con velocidad de referencia del solvente.	
U_d	Función del potencial de circuito abierto vs. SoD del sistema Li/Li ₂ CuO ₂ .	
u_i	Velocidad de difusión de la especie i .	m·s ⁻¹
x_i	Fracción molar de la especie i .	
Y_i	Número estequiométrico de litio en Li ₂ CuO ₂ .	
Z	Longitud.	m

GRIEGA

$\bar{\mu}_i$	Potencial electroquímico de la especie i .	J·mol ⁻¹
∇	Vector nabra.	
α	Factor termodinámico.	
β	Coefficiente de transferencia de carga.	
γ	Número estequiométrico adimensional.	
Γ	Energía.	W·h
δ	Espesor.	m
ϵ	Permitividad del medio.	F·cm ⁻¹
ϵ	Porosidad.	
ϵ^0	Permitividad en el vacío.	8.8542 x 10 ⁻¹⁴ F·cm ⁻¹
η	Sobre potencial.	V
κ	Conductividad iónica.	S·cm ⁻¹
μ_i	Potencial químico de la especie i ,	
ν	Número de moles de iones en los que un mol de electrolito se disocia.	
ν_i	Número de iones en el que un electrolito i se disocia.	
π	Pi.	3.1416 ...
ρ_e	Densidad de carga eléctrica por unidad de volumen.	
σ	Conductividad eléctrica.	S·cm ⁻¹
Υ	Coefficiente de Bruggeman.	
Φ	Potencial eléctrico.	V
ϕ	Potencial electrostático.	V
ζ	Coefficiente de Bruggeman.	

SUBÍNDICES

1	Fase sólida
2	Fase líquida
a	Corriente aplicada o fija.
c	Cátodo
<i>f</i>	Ánodo de litio
Li	Ion litio
LiPF ₆	Hexafluorofosfato de litio
p	Partícula sólida del material activo
s	separador

Resumen

En este trabajo se presenta la aplicación de un modelo para baterías de ion-litio, basado en modelos desarrollados por diferentes investigadores aplicados con diferentes materiales tanto teórica como experimentalmente. Se seleccionó el cuprato de litio (Li_2CuO_2) como material catódico como un material novedoso por su alta capacidad. El modelo permite dar una aproximación al entendimiento de los procesos que ocurren durante la descarga del sistema que pudieran limitar el desempeño de su máxima capacidad.

En el capítulo 1 se plantean los antecedentes generales para las baterías de tipo ion-litio, desarrollándose el contexto tecnológico de las baterías, las definiciones básicas para el funcionamiento de ese tipo de sistemas de almacenamiento y algunos modelos empleados. El capítulo 2 incluye los procedimientos durante el desarrollo de este trabajo y que se divide en dos secciones: el ensamble de celdas de ion-litio y el modelo. En el capítulo 3 se muestran los resultados, haciendo énfasis en el modelo que comprende la descripción de las ecuaciones usadas, las diferentes variables observadas durante su resolución, y su verificación.

Finalmente, se presentan las conclusiones y perspectivas cuanto a la mejora de éste y otros modelos para distintos materiales, incluyendo observaciones de la caracterización electroquímica para estos sistemas.

Introducción

En los últimos años, el aumento en el uso de los combustibles fósiles ha ocasionado una gran problemática de contaminación principalmente a nivel atmosférico, como resultado de la emisión de importantes cantidades de dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero como metano, óxido nitroso, y ozono. Por tal motivo, se han buscado fuentes alternas de energía con el objetivo de minimizar el uso de combustibles fósiles y se ha promovido el uso de la energía hidroeléctrica, la eólica, la solar, la geotérmica, la mareomotriz o la utilización energética de la biomasa. Cabe destacar que la captación y transformación de estas fuentes es intermitente, por lo que se requieren sistemas de almacenamiento de energía, que suministren energía de manera ininterrumpida. De esta forma, para cubrir la demanda energética actual, son necesarios sistemas de almacenamiento eficientes, prácticos y potentes.

Los sistemas de almacenamiento de energía más empleados en los últimos años son las baterías, dentro de las cuales están las que conocemos como baterías recargables. Desde el descubrimiento, aplicación y distribución de las baterías de plomo utilizadas en la industria automotriz, los sistemas recargables han ido evolucionando hasta llegar a las baterías de ion litio que tienen una alta energía y potencia específica.

Hoy en día existe una gran demanda de baterías recargables por el uso de dispositivos electrónicos portátiles, así como en los nuevos sistemas de vehículos eléctricos, vehículos híbridos, aplicaciones domésticas y fuentes de poder ininterrumpida. Tales aplicaciones electrónicas demandan sistemas de almacenamiento de energía con mejores desempeños en términos de su densidad de energía, potencia específica, y menor costo, por lo que, investigaciones recientes, en materia almacenamiento de energía, se han centrado en mejorar las propiedades de sus componentes, a través de la creación de nuevos materiales sólidos (electrodos) y electrolitos.

Para caracterizar las propiedades de nuevos componentes se llevan a cabo diversas pruebas experimentales, pero, el uso de modelos con base en los resultados de estas

pruebas o a partir planteamientos teóricos fenomenológicos, son también una forma de caracterización.

Con el empleo de un modelo que describa el funcionamiento de un sistema de almacenamiento con base en el transporte de ion litio se pueden realizar modificaciones; ya sea en las condiciones experimentales, de operación o teóricas; sin la necesidad de pruebas experimentales extensivas, escatimando en tiempo, recursos y esfuerzo en la mejora de dichos sistemas.

La aplicación de los modelos, además, puede proporcionar un mayor entendimiento de los procesos que están ocurriendo dentro del sistema, ya que predicen distribuciones de corriente, potencial y concentración a lo largo del funcionamiento de la celda. Así, haciendo construcciones teóricas acertadas y conforme se comprueban experimentalmente, si es posible, se pueden establecer mejores modelos.

Los modelos desarrollados en los últimos años para baterías de ion litio han sido validados sólo para celdas empleando cátodos de LiFePO_4 , siendo un material usado comercialmente.

El cuprato de litio, es un material activo para cátodos, con la fórmula Li_2CuO_2 , presenta de primera mano una mayor cantidad de litio en su estructura atómica debido a su estequiometría comparado con otros compuestos de la misma configuración (AMO_2) usados como material activo en cátodos, lo cual se traduce en una mayor capacidad teórica ($490 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), su elección en el estudio como material activo catódico basado en lo anterior es un área de oportunidad en el desarrollo de baterías de ion litio, ya que el aumento de la capacidad de estos sistemas de almacenamiento es mucho más significativo con el aumento de la capacidad en el cátodo que en el ánodo. Sin embargo, este material presenta cierta irreversibilidad a lo largo de ciclos de carga-descarga, debido al drástico cambio de fase cristalina en su estructura dependiente de la concentración de litio en la misma. El cuprato de litio está compuesto por elementos de gran abundancia terrestre y que no presentan, un riesgo ambiental significativo.

1. Antecedentes

1.1. Energías renovables

El aumento de la contaminación así como el agotamiento paulatino de recursos no renovables conlleva a la necesidad de desarrollar fuentes alternas de energía renovable (energía hidroeléctrica, la eólica, la solar, la geotérmica, la mareomotriz y la biomasa), y sistemas de conversión de energía amigables con el medio ambiente, que involucren bajas emisiones de contaminantes. En la actualidad, estas fuentes renovables tienen un aprovechamiento intermitente pues dependen de los factores externos responsables de su generación, como en el caso de la energía solar, aprovechada solo durante el día; la energía eólica utilizada cuando las corrientes de viento son lo suficientemente fuertes para accionar las turbinas; la energía hidráulica que requiere de un caudal constante, una fuerte inversión en infraestructura y una localización geográfica privilegiada; la energía geotérmica, hasta el agotamiento de los pozos; y la oceánica, que necesita de condiciones climáticas por lo menos moderadas para un funcionamiento óptimo; con lo anterior se hace evidente que es necesario desarrollar sistemas de almacenamiento de energía que faciliten la disponibilidad, transporte y portabilidad de dicha energía de manera eficiente y sustentable.

Para tener un análisis cuantitativo, los sistemas de energía, están posicionados en intervalos energéticos, como se muestra en el diagrama de Ragone en la **Figura 1**. Para el caso de baterías, se observa que son sistemas con una energía específica alta, y poder (o potencia) específico desde bajo hasta moderado, que se traduce a una aplicación que involucra tiempos de almacenamiento prolongados y potencias moderadas.¹

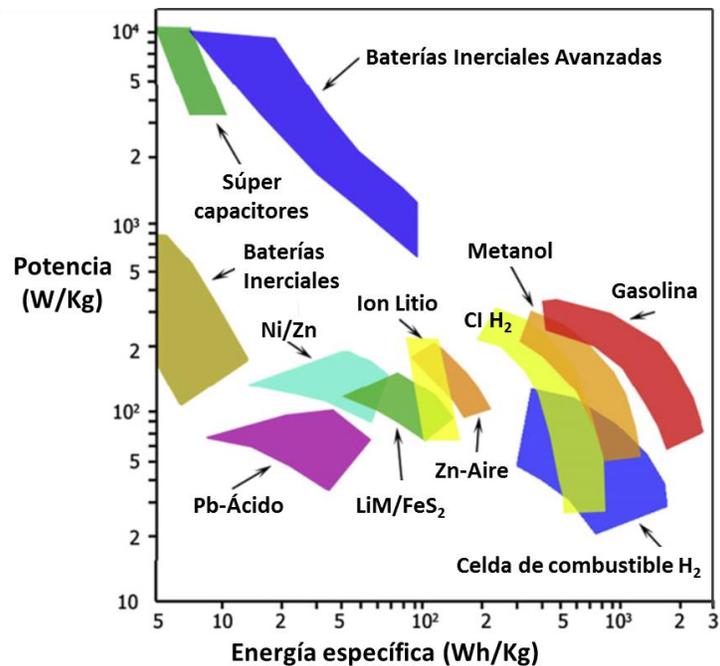


Figura 1. Diagrama simplificado de Ragone, mostrando el dominio de los diferentes sistemas de almacenamiento de energía.^{1,2}

1.2. Baterías como sistemas de almacenamiento electroquímico

La baterías son sistemas electroquímicos, es decir, que se llevan a cabo reacciones de oxidación y de reducción, simultáneas pero separadas físicamente una de la otra, propiciando así la transferencia de electrones por medio de un conductor eléctrico externo, y el transporte de iones, por medio de soluciones electrolíticas. Así, al generar una corriente eléctrica por medio de las reacciones se obtiene energía (descarga), o bien, se almacena energía al circular una corriente en dirección contraria y generando las reacciones de manera inversa, teniendo la energía disponible en forma de energía química (carga); en otras palabras, una inter-conversión entre energía eléctrica y energía química. En la **Figura 2** se muestra un esquema general del funcionamiento de una celda de ion litio; donde M es un sitio catiónico octaédrico trivalente (Ni, Co, Fe, Mn)^{3, 4}. Las baterías donde es posible almacenar energía una y otra vez, se les denomina secundarias (recargables)^{1, 5}, generalmente compuestas de varias celdas de ion litio.

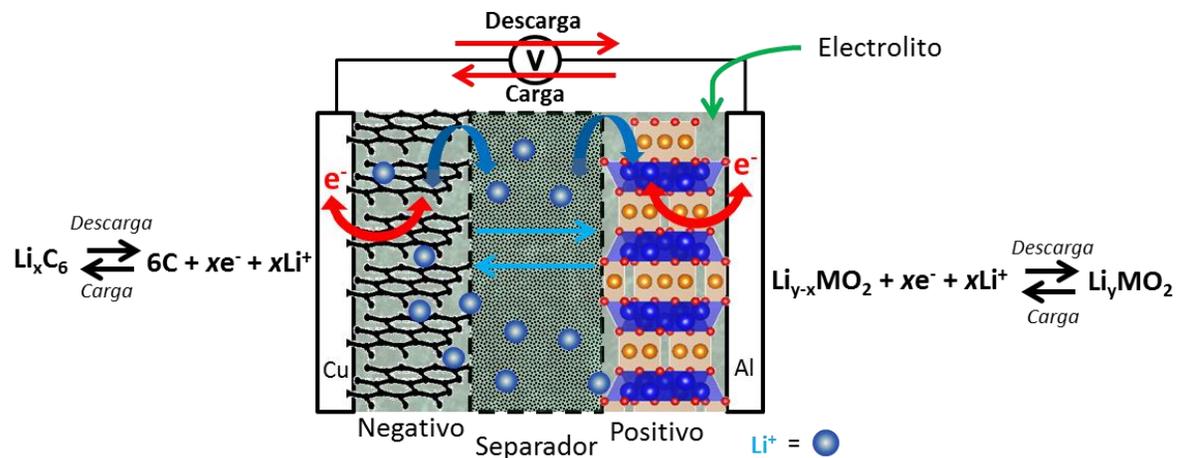


Figura 2. Representación de una celda de ion litio, mostrando los procesos redox para cada uno de los procesos, el flujo de electrones y el transporte de ion litio.¹

Existen diversos tipos de baterías recargables, en la Tabla 1, se muestran sus diferentes propiedades características.

Tabla 1. Propiedades típicas de las baterías secundarias.^{6,7}

Sistema	Voltaje nominal de Celda (V)	Energía específica (Wh/kg)	Ciclo de vida (superior al 80% de capacidad inicial)	Tiempo de Carga (h)	Auto-descarga por mes (%)	Demanda Global (billones de dólares, 2010)
Plomo-ácido	2	30-50	200-350	8 – 16	5	28
Ni-Cd	1.25	45-80	1500	1	20	12
Ni-MH	1.25	60-120	300-500	2 – 4	30	14
Ion-Li	3.6	110-180	500-1000	2 – 4	10	
Polímero-Li	3.6	100-130	300-500	2 – 4	10	
Li-O ₂	2.5-3.2	691	>100	-	-	-
Li-S	1.7-2.5	500	1500	-	-	-

Las baterías de ion litio, como se observa en la Tabla 1 se destacan por su voltaje nominal, energía específica y tiempo de carga, ventaja evidente para el almacenamiento y nicho de oportunidad para su desarrollo.

Además de las características mostradas en la Tabla 1, existen diferencias en cuanto a los mecanismos necesarios para el almacenamiento de energía. En la **Figura 3** se muestra un esquema de los mecanismos más comunes llevados cabo en los electrodos.

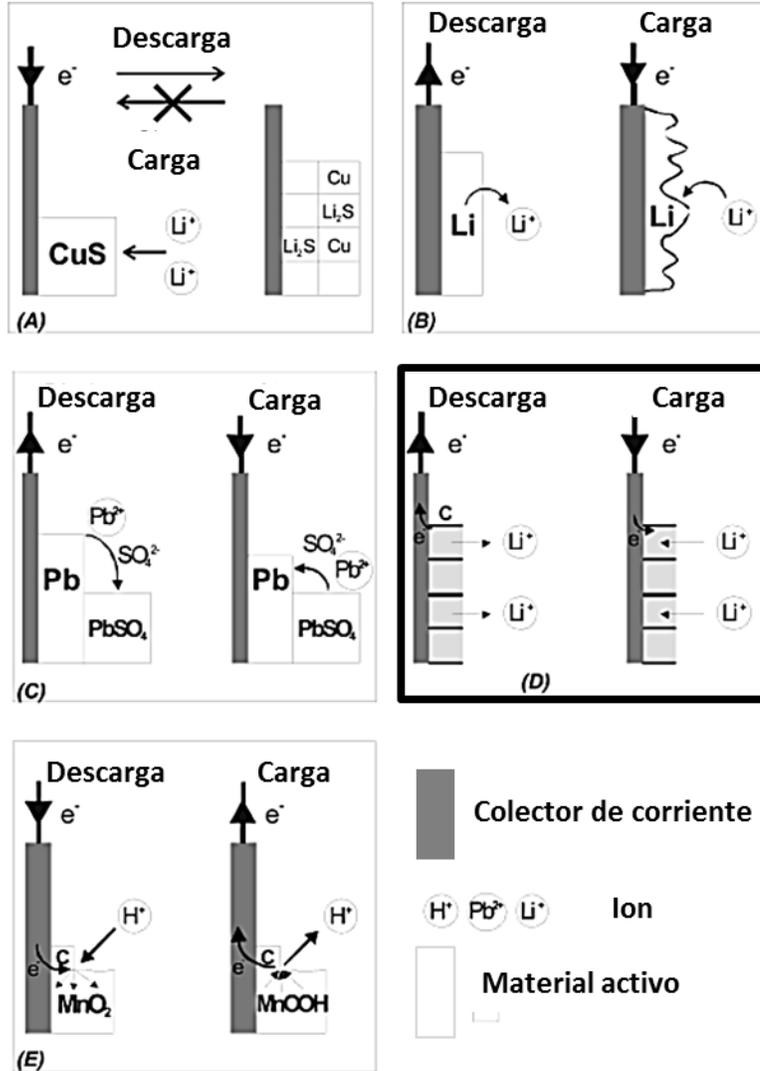
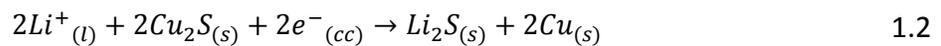
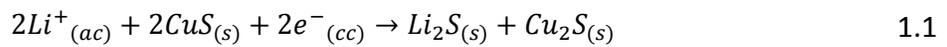


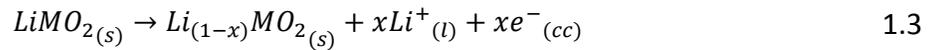
Figura 3. Mecanismos en electrodos de baterías comunes.¹

En la **Figura 3a**, de muestra la reacción del electrodo de CuS (cátodo) en una celda no recargable de LiCuS. Las catódicas ocurren secuencialmente como sigue⁸:



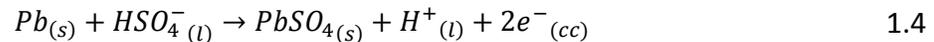
Donde los subíndices indican la fase: s, fase sólida; l, fase líquida y cc, colector de corriente. Durante la descarga el cobre es desplazado por el litio segregándose dentro de una fase sólida distinta en el cátodo. Los productos de este tipo de desplazamiento de reacción, Li_2S y Cu , son estables, y la reacción no puede ser fácilmente revertida.

En la **Figura 3b**, el electrodo de litio (ánodo) es descargado por oxidación, descrita la reacción de manera general:



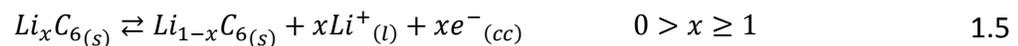
El catión Li^+ es transportado hacia la solución. La reacción es reversible por re-deposición de litio (carga). Sin embargo, esta re-deposición de Li se lleva rápida y aleatoriamente, lo cual puede resultar en serios problemas de seguridad cuando se comienza a formar dendritas que atraviesan la celda provocando un corto circuito.

La **Figura 3c**, muestra un electrodo de plomo, durante la descarga el Pb^{+2} formado, es ligeramente soluble en la solución de ácido sulfúrico, el PbSO_4 formando durante la reacción se precipita en el sitio de reacción en la superficie del electrodo. Llevando a cabo la siguiente reacción⁹:



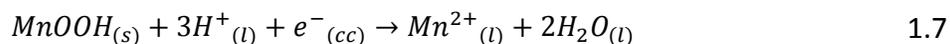
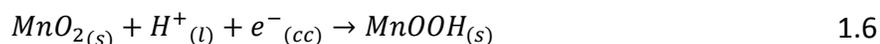
El mecanismo de solución-precipitación está también activo durante la reacción de carga, cuando el PbSO_4 se disuelve y es re-transformado en plomo metálico.

La **Figura 3d**, muestra una típica reacción de inserción electroquímica en el electrodo de carbono (ánodo)^{1, 10}:



Que consiste explícitamente sólo en transporte de ion litio, y será explicado con detalle en el siguiente apartado. A diferencia de los electrodos de tipo desplazamiento (**Figura 3a**) y de tipo solución (**Figura 3b**), éstos electrodos de inserción tienen capacidad para alta reversibilidad, debido a una combinación de estabilidad estructural y molecular.

En la **Figura 3e** se observa un electrodo de dióxido de manganeso (cátodo) de una batería alcalina, debido a su baja conductividad electrónica, se le ha agregado carbono, la reacción de descarga consta de dos fases y se lleva a cabo de la siguiente manera:



La mayoría de los electrodos en las baterías sigue alguno de los mecanismos anteriores, particularmente para este trabajo el mecanismo que se lleva a cabo en nuestro sistema es del de inserción (**Figura 3d**) donde el litio *per se* no sufre una modificación en su estado de oxidación, sólo es transportado; a continuación se hace la imprescindible descripción del funcionamiento en baterías de ion-litio.

1.3. Baterías de ion-litio

Las baterías de Ion-Litio, han sido utilizadas en los últimos años, principalmente en dispositivos electrónicos portátiles como computadoras y teléfonos celulares, debido a su significativa capacidad de almacenamiento volumétrico y gravimétrico, comparado con otros sistemas, lo que quiere decir que son celdas más pequeñas y ligeras, además de ser más seguras comparadas con las baterías de litio.^{6, 10}

En general, las reacciones en las baterías de ion litio, siguen un mecanismo de inserción electroquímica tanto en el ánodo como en el cátodo, es decir, en lugar de que la transferencia de carga se lleve a cabo por cationes (o aniones) hasta reaccionar

electroquímicamente en la superficie del electrodo; el ion litio pasa a transportarse dentro de la estructura sólida; esto ocurre de la siguiente manera: los iones de litio transportados a través del electrolito se insertan (o extraen) por medio de una reacción electroquímica superficial en el material activo, equilibrando la diferencia de carga promovida por el movimiento de electrones en el circuito externo, debido a la diferencia de potencial. En la estructura del material activo del cátodo ocurre que, uno de los elementos atómicos es el que se oxida o reduce, conforme se va empobreciendo o enriqueciendo de litio, respectivamente, modificando así su estructura cristalina.^{1, 6, 11, 12}

Los requisitos para un buen electrodo de inserción son la conductividad iónica y electrónica. Se sabe que en el caso de los materiales catódicos, es común una baja conductividad electrónica. En este caso, se incorporan aditivos altamente conductivos (entre otros) en la matriz del electrodo, formando de esta manera un “material compuesto”.

El material compuesto del cátodo (o compuesto catódico), está conformado de una red porosa de material activo llena de electrolito líquido, dentro de un aditivo aglomerante que es un conductor iónico y un conductor electrónico recubriendo las partículas. En la descarga, el ion litio viaja desde el ánodo al cátodo a través del electrolito líquido, hasta que llega a la superficie del material activo; el otro acarreador de corriente, los electrones, son conducidos por su parte, desde el colector de corriente hasta llegar a la superficie del material activo y justo donde se encuentran ambos acarreadores (de carga) sucede, de manera general, la siguiente reacción electroquímica:



Donde los subíndices representan la fase donde se están transportando: *l*, fase líquida; *cc*, colector de corriente; y *s*, fase sólida. En el material activo, el Li^+ ocupa lugares intersticiales mientras que los electrones viajan por una banda de sitios en el metal de transición, de esta manera se establece un balance en la carga permitiendo al ion litio

moverse dentro de la estructura, considerando al ion litio como una especie virtualmente neutra que se transporta sólo por difusión en la matriz sólida, representándose como sigue:



Procesos electroquímicos y las características estructurales del material deben ser tomados en cuenta para describir adecuadamente el transporte de ion litio, así, se considera que no existe un gradiente de potencial en la fase de la matriz sólida.^{13, 14}

1.3.1. Mejoras en las baterías de ion-litio

Existen áreas de investigación enfocadas en diferentes componentes de las celdas de los sistemas de almacenamiento de energía con el fin de mejorarlos; sin embargo, el aumento de su capacidad, que se traduce en una mayor cantidad de energía almacenada, se logra por el incremento de la conductividad electrónica y disminuyendo las limitaciones por difusión en el material anódico o catódico.¹⁴ En la Tabla 2 se presentan en resumen, las tareas involucradas con el mejoramiento de las propiedades químicas y desempeño de las baterías de ion-Litio, remarcándose las áreas de mejoramiento en el estudio del cátodo y su efecto en las otras.

El uso de nuevos materiales en el cátodo para la mejora de propiedades en el proceso intercalación de litio en su estructura, y su conducción electrónica, es una estrategia clave para aumentar su capacidad como sistema de almacenamiento de energía; uno de estos nuevos materiales es el cuprato de litio cuya fórmula molecular es Li_2CuO_2 , algunas propiedades fisicoquímicas y cristalográficas de este material han sido estudiadas con anterioridad, así como sus propiedades superconductoras bajo ciertas condiciones; además de su capacidad de inserción de litio y modificación estructural,^{9, 11, 15-17} por lo que es un buen candidato en el estudio como material catódico de baterías.^{4, 12, 18}

Tabla 2. Tareas involucradas en el mejoramiento de sistemas químicos y desempeño en baterías. Parámetros que se modifican o mejoran (Sombreados), al promover mejoras en alguno de los electrodos.¹⁹

Química		Voltaje de celda, reversibilidad, estabilidad, ciclado, capacidad de carga, temperaturas de operación, costos.
Electrodo	Verificación química, capacidad, estabilidad mecánica, toxicidad.	
Electrolito	Voltaje de descomposición, límites de temperatura, productos de descomposición, toxicidad, seguridad, costos.	
Separador	Porosidad, espesor, límites de temperatura, estabilidad mecánica, seguridad, costos.	
Aglomerante y Solvente	Adhesión, viscosidad, conductividad, toxicidad, costos.	
Pruebas de sistemas electroquímicos (Laboratorio)		Manejo de potencia, inserción de carga, eficiencia coulombica, ciclo de vida, generación de calor, límites de temperatura, impedancia interna, auto-descarga, formación dendrítica, reacciones secundarias, disolución de componentes activos e inactivos, descomposición metálica.
Aditivos al sistema químico	Eliminación de reacciones secundarias, formación de dendritas, impedancia interna, auto descarga.	
Morfología de Partícula	Optimización de forma y tamaño, métodos de preventivos de destrucción, revestimiento de conductores.	
Escalabilidad de Materiales	Evaluación, pureza, procesamiento, control de tamaño de partícula.	
Especificación de componentes inactivos	Cubierta, colectores de corriente, aislamiento, terminales, sellos, aliviadores de presión	
Diseño práctico de Celdas		Construcción, espesor de la capa activa, adaptación de la capacidad del electrodo, peso, seguridad, diseño automático, costos.
Muestras de Pre-Producción	Verificación de desempeño, capacidad, potencia, densidad de energía, impedancia, rendimiento, fugas, costos.	
Pruebas externas y de abuso	Estrés mecánico y eléctrico, vibración, corto, generación de gases, presión, seguridad.	
Manejo térmico	Temperatura óptima de operación, generación de calor, remoción de calor, fuga térmica.	
Diseño de proceso de producción de celda		Cubierta, devanado, ensamble automático, formación, prueba de producto.
Producción de Materiales Activos en Masa	Especificación, estudio de factibilidad	
Requerimientos de cargador específicos	Perfil de carga, nivel de terminación de carga, control de carga.	
Diseño de equipo de fabricación de celda	Diseño y fabricación de máquinas automáticas, control ambiental.	
Diseño de equipo de producción de materiales activos	Diseño y fabricación de máquinas automáticas	
Construcción de Infraestructura de fabricación	Arranque, controles de proceso, reclutamiento, entrenamiento	
Ingeniería de Aplicaciones	Construcción de batería, circuitos externos, manejo térmico, monitoreo, protección, control.	
Ventas y mercadeo		Ingeniería de aplicaciones de usuario, soporte técnico al usuario, empaçado.
FMEA	Modos de falla y análisis de efectos; obligatorio en la industria automotriz y otras industrias.	
Calificación de producto	Prueba de conformidad, seguridad internacional, estándares de transporte e industriales.	
Prueba de confiabilidad	Verificación del tiempo de vida de la batería, cálculos de la garantía.	
Opciones para cargadores	Manufactura o compra	

1.3.2. Potencial de celda

El almacenamiento de energía y potencia en sistemas de conversión de energía electroquímica se basan en formulaciones termodinámicas y cinéticas para reacciones químicas orientadas específicamente a reacciones electroquímicas²⁰.

Las ecuaciones básicas para una transformación química están dadas por²¹:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 1.10$$

Y

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad 1.11$$

Donde: ΔG es el cambio de energía de Gibbs, o la energía de reacción disponible para trabajo útil ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$); ΔH es el cambio de entalpía o energía liberada (o absorbida) por la reacción ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$); ΔS es el cambio en la entropía ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T , temperatura absoluta (K); ΔG° , ΔH° , ΔS° , son el cambio de energía de Gibbs, entalpía y entropía de reacción, en condiciones estándar, respectivamente.

Dado que el cambio en la energía de Gibbs representa la energía neta útil disponible de una reacción dada, en términos eléctricos la energía neta disponible de una reacción en una celda está dada por:

$$\Delta G = -nFE \quad 1.12$$

Y

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad 1.13$$

Donde: n representa el número de electrones transferidos por mol de reactivo limitante; F es la constante de Faraday ($96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$); E es el potencial de celda con la reacción química específica; en otras palabras, la fuerza electromotriz de la reacción de la celda (V); E° es el potencial estándar de celda (V).

Los procesos espontáneos tienen valores de energía de Gibbs negativa y una fuerza electromotriz positiva. La isoterma de Van't Hoff identifica la relación entre la energía libre para reacciones químicas en el seno de una solución:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{A_P}{A_R} \right) \quad 1.14$$

Donde: A_P es el producto de actividad de los productos; A_R es el producto de actividad de los reactantes.

Dividiendo la ecuación 1.22 entre nF , y a partir de la definición de potencial de celda de las ecuaciones 1.12 y 1.13, se llega a la ecuación de Nernst²²:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{A_P}{A_R} \right) \quad 1.15$$

Los componentes activos de la celda son los productos químicos que forman parte directamente en el transporte de ion litio dentro del cátodo, ánodo, y el electrolito. Los electrodos contienen estos componentes con ciertas características: en el cátodo se presentan materiales con un potencial de reducción alto; en el ánodo materiales con potencial de reducción bajo. La diferencia de estos potenciales es el potencial estándar de celda, o voltaje de celda^{1, 5, 23}:

$$E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} \quad 1.16$$

La energía de una batería está determinada colectivamente por la capacidad específica de los electrodos y el voltaje de celda, de la siguiente manera:

$$\Gamma = P \cdot t = (I \cdot E) \cdot t = I \cdot (E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}) \cdot t \quad 1.17$$

Donde: Γ es la energía (W·h); P es la potencia eléctrica (W); t es el tiempo (s); I es la intensidad de corriente (A).

Mientras que la diferencia de potencial de la celda está determinada por los potenciales de reducción de cada una de las semi-reacciones de la celda, la energía está

determinada por el voltaje y la capacidad, donde esta última depende de la capacidad de los electrodos de almacenar ion litio.^{6, 24}

1.3.3. Capacidad

La capacidad de una batería parte de la unidad de carga eléctrica (Culombio) y se calcula mediante:

$$C_n = I * t_h \quad 1.18$$

Donde: I es la corriente (A); y t_h es el tiempo (h). Se obtiene así, una capacidad en A·h, y para sistemas de baja capacidad de carga se calcula en mA·h.

Sin embargo, para el uso de nuevos materiales catódicos es necesario hacer una estimación de la capacidad basándose en la composición química del material activo, puesto que el cátodo es el electrodo limitante, la capacidad teórica representa la máxima capacidad que pudiera alcanzar la celda y se calcula con la siguiente expresión:

$$C_t = \frac{n * F}{M} \quad 1.19$$

Donde: n es el número de electrones involucrados en la reacción global; F , constante de Faraday y M , peso molecular de la especie activa ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)¹⁰.

Los fabricantes de baterías determinan una capacidad nominal (o constante de carga/descarga), usada para definir la velocidad de la descarga representada con:

$$C/t_h \quad 1.20$$

Donde: C , en este caso, es la capacidad del sistema bajo condiciones de operación establecidas por el fabricante y t_h , el tiempo en horas de la descarga (o carga)²⁵, relativo a la capacidad máxima de la batería. Para el estudio de nuevos electrodos, se definen las

velocidades de carga y descarga a partir de la capacidad teórica (ecuación **1.19**), esto es lo que se denomina capacidad nominal, también llamada velocidad de descarga o *C-rate*.

El cálculo de la corriente aplicada en las celdas se realiza mediante la ecuación:

$$I_a = C_t * \frac{m_i}{t_h} \quad 1.21$$

Donde: m_i , masa de material activo (g). Que es la corriente a la que se lleva a cabo la carga o descarga (+ o -, respectivamente).

Toda vez que se obtienen los datos de una descarga, se calcula la capacidad específica, mediante:

$$\int_0^t i/m_i dt = Q \quad 1.22$$

Donde: Q es la capacidad específica o gravimétrica ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$). Lo anterior parte de la forma integrada de la Ley de Faraday por gramo de material activo.²⁶ La magnitud de la capacidad específica es usada para comparar con otros sistemas¹⁰.

1.3.4. Electrodo

La capacidad de los electrodos en una batería de ion litio está determinada por la capacidad del material activo empleado para la intercalación de iones litio, la cual depende de su estructura, estabilidad mecánica, física y química, cambios de número de oxidación y número de electrones involucrados en la reacción de intercalación. Estas propiedades son diferentes en cada tipo de material, sin embargo la diferencia de capacidad entre los materiales para ánodos y cátodos es mayor al 106%, lo cual puede observarse evidentemente comparando los valores de la **Tabla 3**.

Los ánodos presentan capacidades muy superiores a las de los materiales de los cátodos, debido principalmente a su capacidad de almacenar mayor cantidad de iones litio

en su estructura, ya sea por un mecanismo de inserción, puesto que presentan estructuras laminares, o mediante un proceso de aleación, como en el caso de Li, Si, o Al. Los ánodos actúan como una fuente o sumidero de iones litio disponibles en la celda, además que los materiales anódicos presentan una alta conductividad eléctrica, evitando el uso aditivos, a diferencia de los materiales activos para cátodos.^{6, 25, 27}

Tabla 3. Capacidades reales de materiales activos en ánodos y cátodos^{4, 6}.

Ánodo	Capacidad real (mAhg ⁻¹)	Cátodo	Capacidad real (mAhg ⁻¹)
Grafito	365	LiCoO ₂	160
MCMB [*]	330	LiNiO ₂	220
MCF ^{**}	330	LiMn ₂ O ₄	110
Li	1840	LiAlMnO ₄	100
Al	990	LiFePO ₄	160
Si	4200	Li ₂ CuO ₂	310

*MCMB: Microperlas esféricas de mezocarbón grafito

**MCF: Fibra de carbón grafito

1.4. Cuprato de litio

El cuprato de litio (Li₂CuO₂) es fácil y barato de preparar debido a sus bajas temperaturas de fabricación, es decir, alrededor de 410 °C, en comparación con la mayoría de los compuestos AMO₂ (A = Alcali, M = sitio catiónico octaédrico trivalente)³. La mayoría de estos compuestos tienen capacidades menores a 280 mAhg⁻¹, mientras que el cuprato de litio muestra una alta capacidad específica real de carga que comprende de 320 a 340 mAhg⁻¹,⁴ debido a la extracción de litio en la oxidación a 4.5 V vs. Li⁺/Li⁰, haciéndose evidente su superioridad como material activo prometedor para almacenamiento de energía en la **Figura 4**:

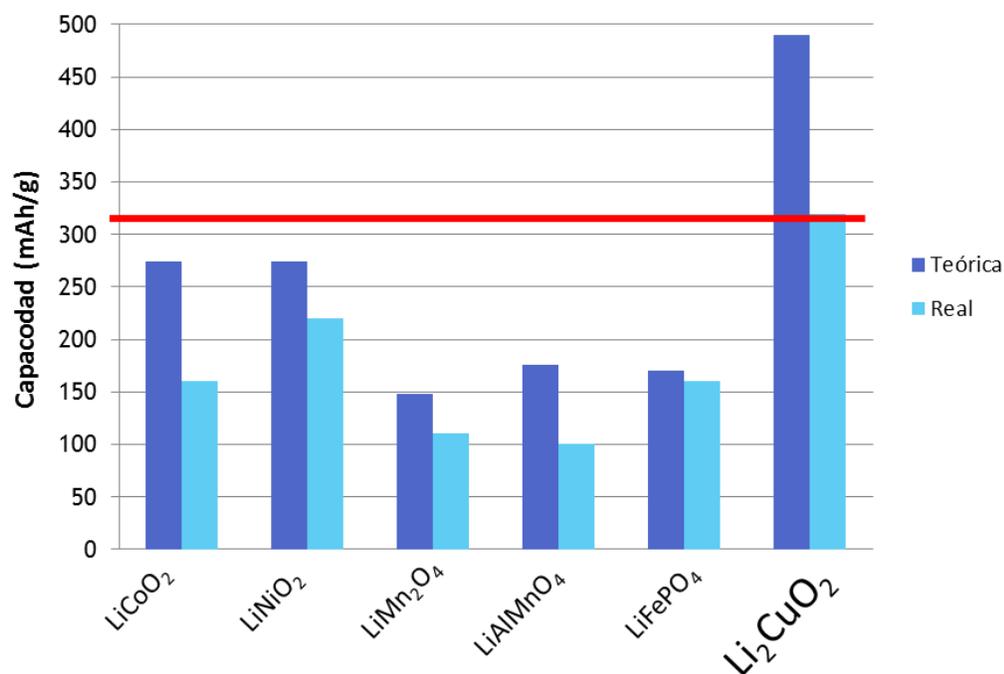


Figura 4. Capacidad teórica y real de diferentes materiales activos catódicos^{4, 6}.

Como se mencionó anteriormente, para que exista una intercalación de ion-litio, es necesario que exista una reacción electroquímica superficial que permita su inserción/extracción en el material activo. En la inserción un componente del material activo se oxida, modificando su arreglo cristalográfico dando lugar a cambios en la estructura, y en la extracción, un componente del material se reduce;^{1, 27} esta modificación es la responsable de que se pueda llevar a cabo dicha intercalación, y es altamente deseable que sea totalmente reversible. El cuprato de litio^{4, 11, 15, 28} se caracteriza por cambios estructurales importantes que dependen de la concentración de litio, y porque el cambio de su densidad es inversamente proporcional a la inserción de litio.^{29, 30}

El cambio de fase cristalina del cuprato de litio se debe a la interacción de litio dentro de sitios vacíos o disponibles de la estructura provocando un reacomodo en las caras planas que contienen los iones de cobre. En la **Figura 5** se muestra un esquema de la transformación cristalina durante la carga.³⁰ El cuprato saturado de iones litio (Li₂CuO₂) es un cristal de fase ortorrómbica *Imm/m*, pues el litio mantiene una interacción con cuatro iones oxígeno dando

una estructura tetraédrica compacta; al perder iones litio, éste cambia paulatinamente a una estructura monoclinica $C2/m$, ya que el litio interacciona con seis oxígenos formando una estructura octaédrica de mayor volumen.

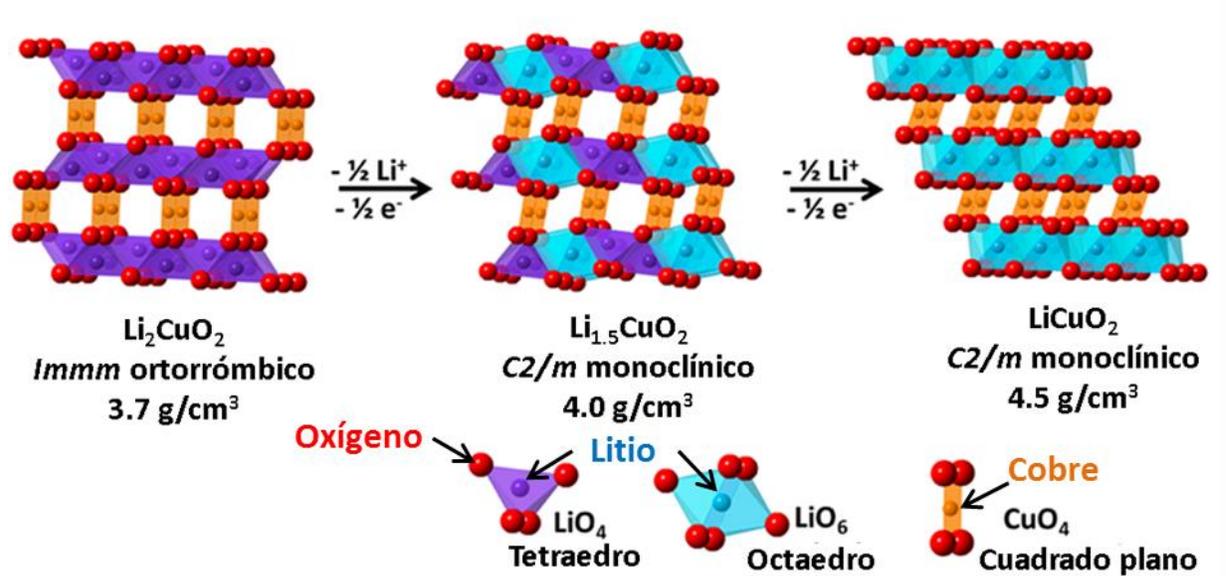


Figura 5. Estructuras cristalinas de las fases Li_2CuO_2 , $\text{Li}_{1.5}\text{CuO}_2$ y LiCuO_2 .³⁰

En la **Figura 6** se presentan ciclos de carga/descarga experimentales⁴. Las curvas de descarga, presentan dos mesetas, atribuidas a que existen transformaciones monofásicas y bifásicas relacionadas con el estado de carga/descarga del material, es decir, dependientes de la concentración de litio en la estructura. Debido a la pérdida de capacidad se observa una histéresis de 1 a 1.5 V, que puede ser atribuida a las transiciones estructurales cinéticamente impedidas que ocurren durante la oxidación y reducción de Li_xCuO_2 .

En general la reacción para el cuprato de litio es:^{4, 18, 28, 31, 32}



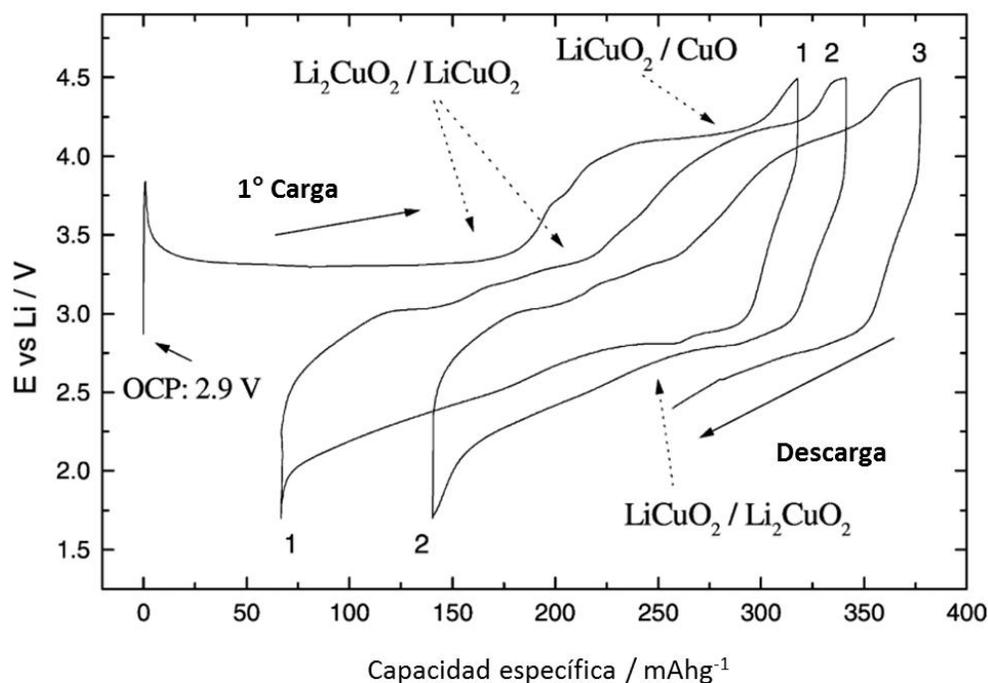


Figura 6. Curvas de carga/descarga para una celda de Li_2CuO_2 a C/26, calculada con base en la capacidad teórica de LiCuO_2 .⁴

Se ha encontrado por Parkash et al.¹¹, que la mayor reversibilidad de la estructura se presenta sólo para el intervalo de transición $\text{LiCuO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_{1.5}\text{CuO}_2$; con su correspondiente intervalo de voltaje de 3.8 a 1.75 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. Durante la carga se tiene una primera meseta, debido a la energía consumida para el cambio estequiométrico de litio de 1 a 1.5 en Li_xCuO_2 . En ciclos de carga/descarga consecutivos con valores de potencial correspondientes a esa primera meseta, se obtuvo la mayor retención de la capacidad a lo largo de los ciclos.

1.5. Modelado de baterías

El modelo matemático más representativo para describir baterías de ion litio ha sido desarrollado por Newman et al.¹³ Para el modelo se tiene como precedente la publicación de la teoría del electrodo poroso aplicado a baterías desarrollado por Newman y Tiedemann en 1975³³, usada en la descripción de la microestructura de las diferentes fases, considerando una descripción macroscópica, despreciando detalles geométricos de los poros, asumiendo funciones continuas tanto en coordenadas espaciales como temporales, con parámetros

promedio; y teoría de solución concentrada basada en las ecuaciones de Stephan-Maxwell^{20, 34-36} para describir los fenómenos de transporte de acarreadores de carga.

En 1982 West *et al.*³⁷ realizaron un modelo simplificado de inserción en un compuesto catódico, con el transporte acoplado en las fases de electrodo y el electrolito. En ese trabajo se describe un método numérico para evaluar la respuesta tanto del potencial como de la corriente, y se presentaron los resultados numéricos para la descarga de un electrodo poroso de TiS_2 en un electrolito orgánico ideal. Se demostró que el gradiente de concentración del ion litio en el electrolito es el principal factor limitante en la capacidad durante la descarga. Se utilizó la teoría del electrodo poroso en el compuesto catódico, modelando el electrolito con base en soluciones diluidas incluyendo difusión y migración. Por su parte, el material catódico activo se describió como un continuo súper impuro, sin considerar la estructura microscópica. La teoría de solución diluida tiene muchas aplicaciones útiles, sin embargo, sólo se considera interacciones entre el soluto y el solvente³⁸. Por otra parte, para despreciar los efectos de la migración, en la práctica, se utilizan altas concentraciones de electrolito de soporte, por lo que modelarlo bajo el concepto de solución diluida resulta inadecuado. Las concentraciones constantes de ion litio en el electrolito es también una de las limitaciones del modelo, puesto que existe una distribución significativa de la misma a lo largo de su carga-descarga.

Posteriormente en 1993, Doyle, Fuller y Newman³⁸ modelan la carga y descarga de un cátodo utilizando: la teoría de solución concentrada, reacciones electroquímicas superficiales y principios de cinética electródica; el sistema utilizado para el modelado consiste en una celda con ánodo de litio, separador sólido polimérico y compuesto catódico, mostrado en la **Figura 7:**

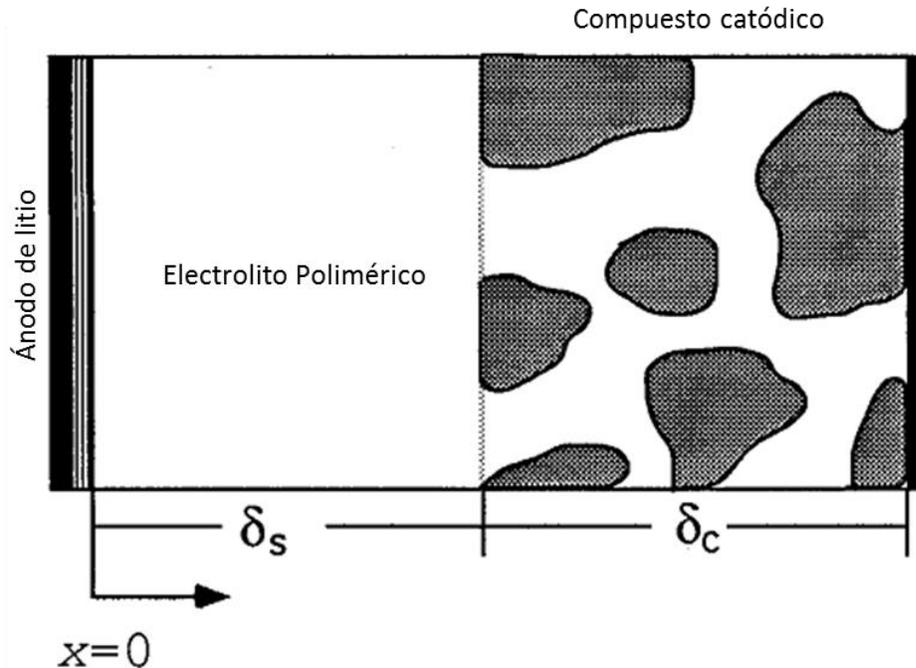


Figura 7. Celda: litio/polímero/cátodo, Doyle *et al.* (1993).³⁸

Se describe la inserción de ion litio utilizando el método de superposición (principio de Duhamel) y permitiendo la variación de parámetros que representan las propiedades físicas en el modelo (temperatura, espesores, radio de partícula, concentración inicial de ion litio en el electrolito y porosidad del material catódico), con el transporte de ion litio en el electrolito con teoría de solución concentrada ya que proporciona una gran flexibilidad sobre la teoría de solución diluida, además con la posibilidad de incluir especies adicionales en la fase polimérica, ya sea de portadores de carga o de electrolito de soporte. Se usaron las siguientes consideraciones: transporte en una sola dimensión, no hay formación de película en la interfase litio/polímero, no hay cambios de volumen, electrolito binario, solvente polimérico de una sola fase y la concentración del solvente en el cátodo independiente de la concentración del electrolito. Las propiedades de transporte dependientes de la concentración son: conductividad eléctrica, número de transporte de ion litio y el coeficiente de difusión de ion litio en el electrolito. Se utilizan propiedades físicas variables, para las características anteriores; tomando en cuenta una aproximación macroscópica.

El modelo sirvió para observar la sensibilidad de más parámetros y relacionarlos con fenómenos y observar limitaciones en el proceso de inserción en el electrodo poroso

comparado por el modelo desarrollado por West et al.³⁷ que atribuía solo a la concentración en el electrolito el factor limitante de la descarga. Además, fue posible incluir fenómenos secundarios y más elementos en la solución del electrolito para modelos posteriores, aunque estos últimos no fueron comprobados para otros sistemas de electrolito. El modelo no fue validado con datos experimentales.

En 1994 Doyle *et al.*³⁹ modelan la carga y descarga de una batería de ion litio con doble inserción, es decir, una celda completa donde ocurre el proceso de inserción tanto en el ánodo como en el cátodo, cuyo fundamento fue planteado por Scrosati⁴⁰ en 1992. El sistema descrito en este modelo se muestra en la **Figura 8**, con un cátodo de óxido de manganeso, un separador polimérico con 3 componentes, y un ánodo de carbón litiado. Este modelo se derivó del trabajo de Newman (1991)²⁰ y del modelo previo de Doyle *et al.* (1993)³⁸, se considera: el transporte en el electrolito con teoría de solución concentrada en una sola dimensión y que existe una inserción en ambos electrodos, a pesar de que el LiMn_2O_4 sufre un cambio de fase en la inserción de litio, pues experimentalmente se presentan dos mesetas en el potencial de circuito abierto.⁴¹ Los valores para las densidades del factor de corriente de intercambio corresponden a procesos de transferencia de carga altamente reversibles. Experimentalmente se utilizó una mezcla de solventes; sin embargo, en el modelo se considera carbonato de propileno puro pues en ese momento sólo se conocían las propiedades de transporte de este solvente. Se consideró la conductividad en función de la concentración, puesto que las otras propiedades de transporte dependientes de la concentración están incompletas, ésta es la única propiedad física variable.

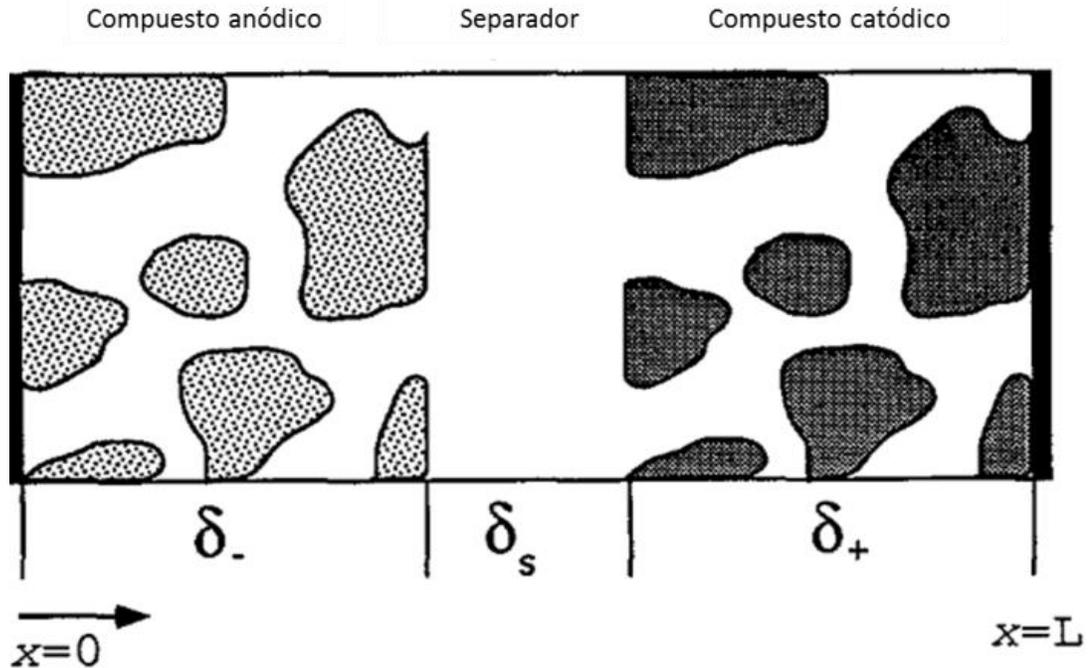


Figura 8. Celda de doble inserción, usada por Doyle *et al.* en 1994.³⁹

A pesar de las limitaciones con los datos para el sistema, con el modelo se comprobó que usando mayores concentraciones de electrolito se mejora la capacidad, teniendo en cuenta el límite de solubilidad. El proceso principal que limitó las altas velocidades de descarga en este sistema fue el incremento del sobrepotencial de concentración debido a la desaparición de electrolito. Un análisis de la distribución de corriente muestra la importancia de la velocidad de cambio del potencial de circuito abierto por la inserción del material con el estado de carga.

En 1996 Doyle *et al.*⁴² presentaron otro modelo de doble inserción, con un sistema descrito en la **Figura 9**. Se consideró la batería óhmicamente limitada, se utilizó un valor ajustable de resistencia eléctrica en el sobrepotencial de la expresión cinética tipo Butler-Volmer en el ánodo; también se incluyó esta resistencia en la expresión del cátodo, pero su variación no fue tan satisfactoria en los resultados. Se utiliza nuevamente una mezcla de solventes tanto en el separador como en ambos electrodos, pero a diferencia del modelo anterior, se construye una función a partir de datos experimentales mostrando la variación de la conductividad iónica del electrolito con la concentración de ion litio. En los electrodos compuestos se asume por medio de una expresión empírica que la conductividad iónica y el

coeficiente de difusión de ion litio efectivos dependen de la porosidad, que representan los efectos por tortuosidad. Se asumen que los electrodos están conformados por partículas esféricas uniformes de material activo. Se considera solución ideal pues se desconoce el coeficiente de actividad molar de la sal.

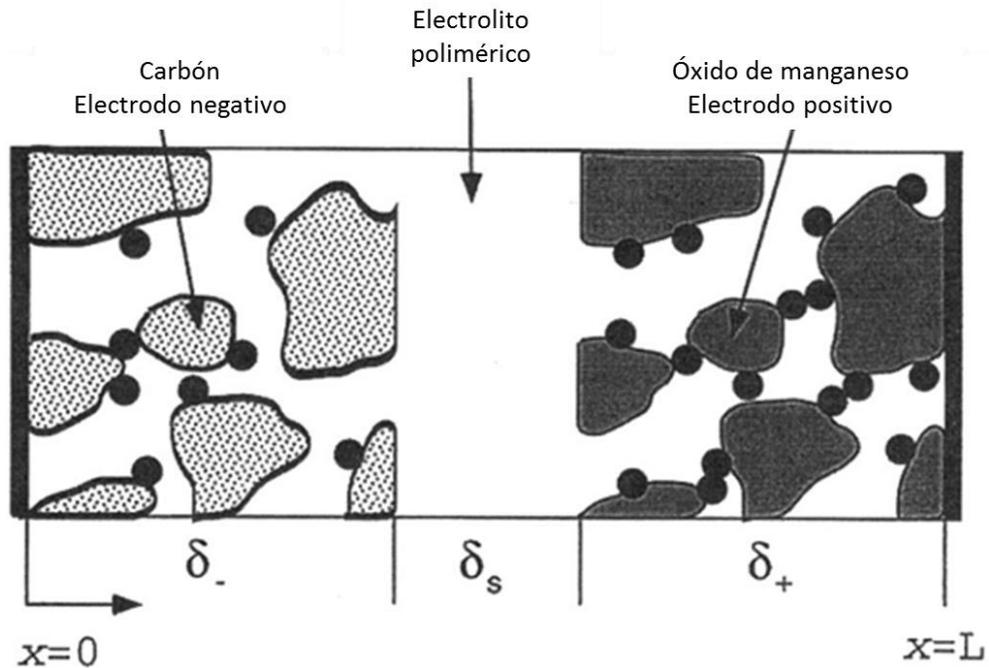


Figura 9. Esquema de la celda usada por Doyle *et al.* en 1996,⁴² donde los círculos dentro del material compuesto representan el aditivo conductor electrónico.

El coeficiente de difusión de ion litio en la fase líquida se mantuvo constante, y es suficiente para describir todas las curvas de descarga experimentales. Las limitaciones difusivas en el estado sólido son rápidamente dominadas por la caída óhmica en la solución a altas velocidades de descarga. La concordancia a bajas velocidades es buena considerando la falta de datos de propiedades de transporte (coeficiente de actividad y número de transporte) necesarios para calcular el sobrepotencial de concentración. Se asumieron valores constantes de propiedades de transporte, a pesar de que estas varían con la concentración del electrolito fue posible de describir y predecir respuestas del sistema, a diferentes velocidades y con diferentes configuraciones experimentales de celda con ajuste de la resistencia, de ahí su aplicación como un modelo general para otros sistemas.

A partir del modelo anterior surgieron diversos modelos tanto simplificados como completos para baterías de ion litio basándose en las ecuaciones desarrolladas principalmente por Newman, y es hasta años más recientes cuando se usan diferentes métodos para modelar las curvas de carga y descarga.⁴³⁻⁴⁵

De los diferentes modelos que surgieron basados en los anteriores, existen algunos que consideran el cambio de estructura dentro del material catódico, mientras ésta va perdiendo o ganando litio, que es lo que sucede experimentalmente en el material;^{11, 18, 28, 30, 32}. Por lo anterior estos modelos son denominados de doble fase, así el primero de estos modelos surge con el nombre de modelo de núcleo-coraza.⁴⁶

1.5.1. Difusión multicomponente

Se abordará la difusión multicomponente cuya descripción se basa en las ecuaciones de Maxwell-Stefan, partiendo de colisiones moleculares en el vacío, para después aplicar un análisis de momento y un balance de fuerzas en un elemento de volumen para desarrollar la descripción del transporte en soluciones binarias.^{20, 35, 36, 47}

1.5.1.1. Colisiones moleculares

Se tienen dos tipos de moléculas que colisionan: las del tipo 2 que se “atraviesan” en el camino de las moléculas del tipo 1, y ejercen un efecto de arrastre de manera semejante en que la pared de un tubo ejerce un arrastre por fricción en el fluido que fluye a través de éste. De acuerdo con la segunda ley de Newton: *“la suma de las fuerzas actuando en el sistema es directamente proporcional al cambio de momento del sistema”*.^{35, 36}

Se aplica esta ley al volumen de control representado en la Figura 10.

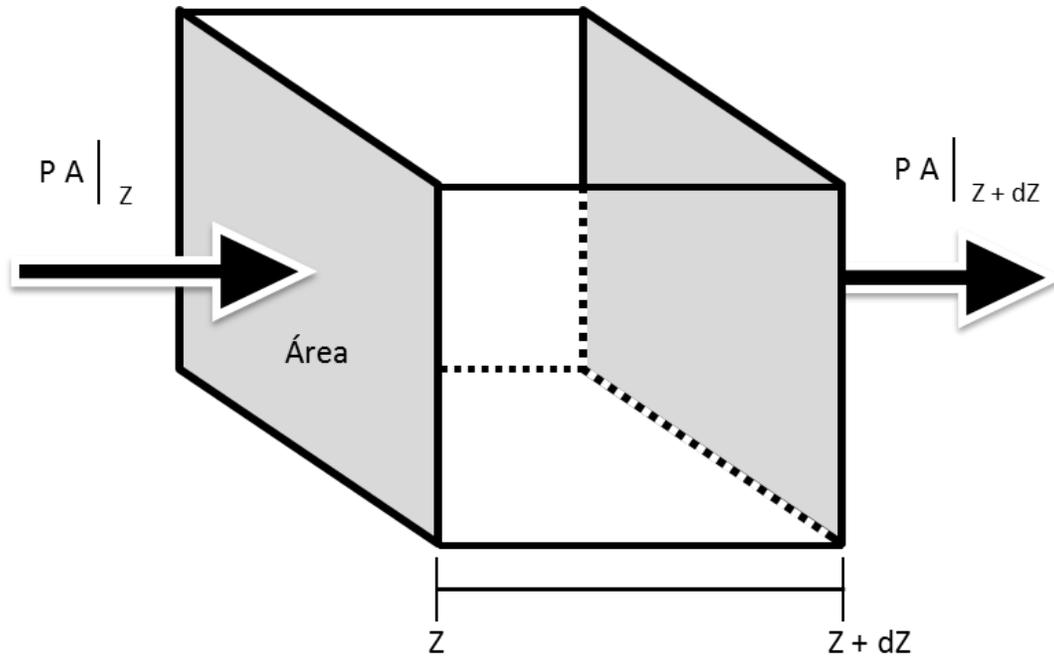


Figura 10. Volumen de control³⁵

Dentro del volumen de control las moléculas de la especie 1 pueden ganar (o perder) momento cada vez que colisionen con átomos o moléculas de las otras especies. Se considerará un sistema isobárico.

La velocidad de las colisiones entre las moléculas de la especie 1 y de la especie 2 depende del número de moléculas de la especie 1 por unidad de volumen:

$$c_1 = c_t x_1 \quad 1.24$$

Donde: c_t es la concentración molar total y x_1 es la fracción molar de la especie 1.

Análogo para la especie 2:

$$c_2 = c_t x_2 \quad 1.25$$

Entre más moléculas de ambos tipos estén presentes por unidad de volumen, habrá mayor número de colisiones. Entonces el número de colisiones de moléculas 1 y 2 por unidad de tiempo, es directamente proporcional a $x_1 x_2$.

Se establece, pues, que la velocidad de cambio de momento de las moléculas del tipo 1 por unidad de volumen es directamente proporcional cantidad de momento intercambiado en una colisión simple multiplicado por el número de colisiones 1-2 por unidad de volumen por unidad de tiempo.

Teniendo en cuenta la descripción anterior de la colisión entre moléculas, se sigue con las expresiones de fuerza sobre el elemento de volumen.

La fuerza neta actuando en la pared del lado izquierdo es la fuerza de presión PA ejercida por las moléculas fuera del volumen presionando la superficie A imaginaria (Figura 10). La fuerza actuando en las moléculas de la especie 1 es la presión parcial de las especie 1, multiplicada por el área A $p_1 = P \cdot x_1$. Así la fuerza actuando en las moléculas de las especies 1 en el plano z es $A \cdot p_1|_z$; la fuerza actuando en las moléculas de la especie 1 en el plano $z + \Delta z$ es $-A p_1|_{z + \Delta z}$. La fuerza neta actuando en las moléculas de la especie 1 contenidas en el volumen de control es $A(p_1|_z - p_1|_{z+\Delta z})$.³⁵

Entonces, se expresa la fuerza actuando en las moléculas del tipo 1 por unidad de volumen en la dirección z , dividiendo entre $A \cdot \Delta z$ y tomando el límite $\Delta z \rightarrow 0$:

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left(\frac{p_1|_z - p_1|_{z+\Delta z}}{\Delta z} \right) = - \frac{dp_1}{dz} \quad 1.26$$

El gradiente de presión en un elemento de volumen es directamente proporcional a la frecuencia de la conservación de momento de las colisiones en el elemento de volumen.

$$\nabla p_1 = -f_{12} x_1 x_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \quad 1.27$$

Donde: f_{12} es un coeficiente de proporcionalidad análogo a un factor de fricción o coeficiente de arrastre, \mathbf{u}_i , es la velocidad de difusión de la especie i , y x_i es la fracción molar de la especie i . Ahora, por conveniencia se define un coeficiente de arrastre inverso como: $D_{12} = P/f_{12}$, donde \mathcal{D}_{ij} es el coeficiente de difusión, sustituyéndolo en la ecuación anterior se define la expresión de fuerza motriz difusiva, d_j :³⁵

$$d_1 \equiv \left(\frac{1}{P}\right) \nabla p_1 = -\frac{x_1 x_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)}{\mathcal{D}_{12}}$$

$$d_2 \equiv \left(\frac{1}{P}\right) \nabla p_2 = -\frac{x_1 x_2 (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1)}{\mathcal{D}_{21}} \quad 1.28$$

Debido a que se considera un sistema en condiciones isobáricas:

$$\nabla x_1 = -\frac{x_1 x_2 (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)}{\mathcal{D}_{12}}$$

$$\nabla x_2 = -\frac{x_1 x_2 (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1)}{\mathcal{D}_{21}} \quad 1.29$$

1.5.1.2. Electrolito binario

Ya que d_i , es la fuerza motriz de la difusión multicomponente, para una mezcla de gases a temperatura y presión constante:

$$d_i \equiv \left(\frac{1}{P}\right) \nabla p_i \quad 1.30$$

La fuerza que actúa sobre las especies i por unidad de volumen de la mezcla que tiende a mover las moléculas de la especie i es $c_i RT d_i$, donde la fuerza motriz difusiva (d_i) está relacionada con las velocidades relativas por $(u_i - u_j)$, por

$$d_i = -\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)}{\mathcal{D}_{ij}} \quad 1.31$$

Para fluidos no ideales, d_i se considera una fuerza motriz y se define como:

$$d_i \equiv \frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i \quad 1.32$$

El equilibrio entre fases está definido por la igualdad de potenciales químicos en ambas fases, la presencia de gradientes de potenciales químicos indica la ausencia de este equilibrio.³⁵

Sustituyendo la definición de d_i :

$$x_i \nabla_{T,P} \mu_i = RT \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i)}{\mathcal{D}_{ij}} \quad 1.33$$

Expresando en función de las concentraciones molares, y sabiendo que el sistema está a presión y temperatura constante:

$$c_i \nabla \mu_i = RT \sum_{j=1}^n \frac{c_i c_j (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i)}{c_t \mathcal{D}_{ij}} \quad 1.34$$

Considerando que ahora existe una contribución de campo eléctrico, entonces, se tiene un potencial electroquímico, dado que ahora hay una contribución eléctrica a la fuerza motriz en el transporte, por lo tanto:

$$c_i \nabla \bar{\mu}_i = RT \sum_{j=1}^n \frac{c_i c_j (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i)}{c_t \mathcal{D}_{ij}} \quad 1.35$$

Donde: $\bar{\mu}_i$ es el potencial electroquímico de la especie i .

A partir de aquí se define de manera particular el flux de las especies de la sal del electrolito binario y un solvente, tomando de éste último su velocidad de referencia, despreciando el término de convección, y de acuerdo a la inversión matricial de las ecuaciones desarrollado por Newman²⁰ e introduciendo además la definición de densidad de corriente:

$$i = F \sum_i z_i N_i \quad 1.36$$

Se obtienen los fluxes en términos de las fuerzas motrices:

$$N_+ = \frac{v_+ \mathcal{D} c_T}{v R T c_0} c \nabla \mu_e + \frac{i \mathbf{t}_+^0}{z_+ F} \quad 1.37$$

$$N_- = \frac{v_- \mathcal{D} c_T}{v R T c_0} c \nabla \mu_e + \frac{i \mathbf{t}_-^0}{z_- F} \quad 1.38$$

Donde: $\nabla\mu_e$ representa el gradiente de potencial químico del electrolito.

El gradiente de potencial químico puede ser expresado en términos del gradiente de concentración y está relacionado al coeficiente de difusión de Maxwell-Stefan, mediante:²⁰

$$\frac{\mathfrak{D}c_T}{\nu RTc_0} c \nabla\mu_e = D \left(1 - \frac{d \ln c_0}{d \ln c} \right) \nabla c \quad 1.39$$

Donde: D representa el coeficiente de difusión Fickiano.

Sustituyendo la ecuación **1.39** en el flux del catión (ecuación **1.37**), teniendo en cuenta una concentración de solvente igual $1 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$:

$$N_+ = D \nabla c + \frac{it_+^0}{z_+ \nu_+ F} \quad 1.40$$

1.5.1.3. Potencial en fase líquida

En la ecuación **1.41** se observa una celda de concentración con variación de concentración de un electrolito binario:



Donde: α y α' son metales con la misma composición; β y β' son electrodos con la misma composición; δ y ϵ , solución con la misma composición pero diferente concentración, y una zona de transición donde se realiza la mezcla gradual de las soluciones electrolíticas.²⁰

Con la ecuación general de la diferencia de potencial de celda con una unión líquida a partir del equilibrio entre fases:

$$FU = \int_{\delta}^{\epsilon} \frac{t_+^0}{z_+ \nu_+} \frac{d\mu_A}{dm} dm \quad 1.42$$

Asumiendo que en el equilibrio sólo intervienen los cationes, e introduciendo los coeficientes de actividad molar racional, ignorando la dependencia de la concentración del número de transporte, se tiene:

$$\Phi = U = \frac{\nu}{z_+ \nu_+} \frac{RT}{F} t_-^0 \ln \frac{(cf_{\pm})_{\epsilon}}{(cf_{\pm})_{\delta}} \quad 1.43$$

Donde: ν es el número de moles de iones en los que un mol de electrolito se disocia; z_i , es el número de carga de la especie i ; ν_i es el número de iones en los que un mol de sal de electrolito i se disocia; c es la concentración molar del electrolito; y f_{\pm} es el coeficiente de actividad molar racional del electrolito.

1.5.2. Difusividad variable en estado sólido

El modelo de difusividad variable en estado sólido (*Variable Solid State Difusivity, VSSD*), establecido por Farkhondeh y Delacourt (2012)⁴⁸ es un modelo multi-partícula basado en la termodinámica de una solución binaria de sitios vacíos y sitios de litio intercalado en el material anfitrión (material activo). Se usa una expresión empírica o semi-empírica para el exceso de energía libre de Gibb por la interacción entre las dos especies. Comparado con los modelos de núcleo-coraza, éste es de menor complejidad matemática y produce predicciones razonables.

Considera un balance de sitios para la reacción de inserción de litio en el material activo:



Donde: S es un sitio de reacción en el material activo; LiS es un sitio ocupado por litio; los subíndices representan: l electrolito; s matriz sólida; y m material activo.

A partir de esta ecuación de reacción se establece un potencial de equilibrio relativo a una referencia de litio metálico con base en los potenciales químicos de cada uno de los elementos de la reacción, estableciendo una diferenciación con respecto al cambio de la

especie neutra LiS , una expresión de Gibbs-Duhem para la suma total de las especies S y LiS , a presión y temperatura constante, con lo que se obtiene la siguiente expresión para el factor de corrección de la actividad:

$$1 + \frac{\partial \ln \gamma_{LiS}}{\partial \ln y_{LiS}} = \frac{y_{LiS}}{RT} \frac{\partial \mu_{LiS}}{\partial y_{LiS}} = -\frac{F}{RT} y_{LiS} (1 - y_{LiS}) \frac{\partial U}{\partial y_{LiS}} \quad 1.45$$

Donde: γ es la fracción de sitios ocupados por litio, μ el potencial químico de la especie, U el potencial de equilibrio, en el cual se introduce la función empírica o semi-empírica del potencial de circuito abierto (*Open Circuit Potential, OCP*) de la celda con el material de interés. Esta expresión es usada como término termodinámico en la definición de flux de la especie LiS .

1.5.3. Potencial de Equilibrio

Para el uso de la cinética electroquímica de Butler-Volmer, es necesario el conocimiento del potencial de equilibrio característico pues es el marco de referencia de la desviación del potencial (sobrepotencial) durante la evolución del sistema, así, en las baterías es necesario el uso de un potencial de equilibrio para introducirlo en la expresión de sobrepotencial, para esto, es necesaria una función de variación de potencial del sistema cuando se está en equilibrio, ya que este tipo de celdas, el potencial varía en función de la concentración de ion litio.

Para lograr tal objetivo, experimentalmente se carga y descarga una celda a velocidad muy lenta, debido a esta baja velocidad, se considera un estado “estacionario” o de pseudo-equilibrio, ya que la transferencia de carga es tan lenta que se consideran despreciables las limitaciones por difusión, migración e incluso cinéticas, y procesos termodinámicamente no favorables. También se han utilizado técnicas de valoración galvanostática intermitente. La descarga resultante se ajusta a una función analítica y representaba la operación del sistema en equilibrio, que es la variación del potencial en función del estado de carga/descarga del sistema, utilizándose el método tanto para cátodos como ánodos así como para cargas y

descarga con diferentes sistemas y electrodos. Cabe destacar que para predicciones precisas ha de obtenerse dicha función para usarla en el sobrepotencial.^{37-39, 42, 48-53}

1.5.4. Coeficiente de Bruggeman

En los electrodos porosos los fenómenos de transporte son muy complejos, debido a factores como: distribución de tamaño de poro, diferencias en el radio de partícula, la proporción en los aditivos en el material activo, formación de la doble capa y tortuosidad, por lo que es necesario introducir un factor que englobe estas características y poder abordarlas de una manera simple para la resolución del modelo, por lo que se han utilizado parámetros efectivos para reproducir tales resistencias o limitaciones al transporte de una manera generalizada. Es así como surgen los coeficientes de Bruggeman, utilizados en este tipo de modelos, en parámetros efectivos, tales como: conductividad electrónica e iónica, y coeficiente de difusión. Así la mayor parte de los modelos usan estos coeficientes para representar tales limitaciones sin todas sus complejidades.

1.6. Justificación

La implementación de un modelo para una celda de ion litio usando cuprato de litio, permitirá determinar parámetros cinéticos y de transporte característicos del material, ya que, este material no se ha modelado con anterioridad.

1.7. Objetivos

1.7.1. General

Desarrollar y validar un modelo fisicoquímico, tomando en cuenta los fenómenos que ocurren dentro de la celda, que permita describir curvas de descarga a diferentes velocidades, de una celda con cuprato de litio.

1.7.2. Específicos

Validar el modelo con datos experimentales.

Determinar los siguientes parámetros cinéticos:

- Potencial de equilibrio de celda con cuprato de litio.
- Factor de corriente de intercambio

Determinar los siguientes parámetros de transporte:

- Coeficiente de difusión de ion litio en fase sólida (cuprato de litio).
- Resistencia eléctrica inter-partícula
- Coeficientes de Bruggeman:
 - Conductividad eléctrica
 - Difusión binaria

Describir los siguientes fenómenos:

- Variación de potencial de fase sólida en el cátodo.
- Variación de la corriente de intercalación en la descarga.
- Variación de la concentración en la partícula.

1.8. Hipótesis

El modelo será válido cualitativa y cuantitativamente. Los parámetros cinéticos obtenidos, propios de una celda con cuprato de litio, serán correctos y los parámetros de transporte representarán la fenomenología descrita para el cuprato de litio, lo que permitirá en un futuro plantear otros modelos para este sistema usando estos datos.

2. Procedimientos

2.1. Planteamiento del modelo

Se define el modelo con base en la resolución de balances de carga y materia en una celda de ion litio ensamblada con cuprato de litio como material activo. La cinética de reacción-intercalación está acoplada a ambos balances con un término fuente en la superficie de las partículas.

Planteamiento para una celda de dos electrodos, conteniendo un ánodo de litio, un separador poroso y un cátodo de material compuesto (Li_2CuO_2 , C-sp y PVDF), todo embebido en un electrolito binario (DMC, EC y LiPF_6). Se consideraron dos escalas: nivel macroscópico para la celda y nivel partícula sólo para el material activo del cátodo.

2.1.1. Macroscópico

La descripción macroscópica se basó principalmente en el modelo desarrollado por Newman y colaboradores para baterías de ion litio descrito en el capítulo anterior, con las siguientes consideraciones:

- Isotermicidad
- No existe fase gaseosa
- Especies diluidas en un electrolito binario
- Sólo se toma en cuenta el material activo del cátodo
- Se ignoran reacciones secundarias
- No se toman en cuenta procesos de solvatación
- Se ignora la formación de la interfase en estado sólido (*Solid Electrolyte Interphase, SEI*)
- Cinética de transferencia de carga Butler-Volmer
- Transporte de especies sólo por migración y difusión

2.1.2. Partícula

Se realizó la descripción a nivel partícula con base en los trabajos de Farkhondeh *et al.*^{48, 53}, es decir, comportamiento de un material activo con una difusividad variable en estado sólido, usando solución binaria no ideal de litio intercalado y sitios vacíos, capturando la no idealidad introduciendo un potencial de circuito abierto experimental en el sobrepotencial y un factor de corrección termodinámico para la difusión dependiente de la concentración. Se tuvieron las siguientes consideraciones:

- Geometría de rectangular (dos dimensiones)
- Se ignoran efectos geométricos del electrodo poroso
- Una sola partícula de material activo
- Se ignoran efectos de los aditivos en el material compuesto
- Volumen constante, es decir, porosidad constante

Se desarrolló una función de equilibrio del sistema obtenida experimentalmente a una velocidad de descarga muy baja.

2.1.3. Solución numérica

Se resolvieron las ecuaciones del modelo empleando COMSOL v4.3b y un servidor de 12 procesadores, Intel® Xeon® CPU E5-2620 v2 @2.10GHz x 24, con 62.9 GB de memoria RAM en el sistema operativo: Ubuntu 16.04 LTS.

Se ajustó una función para la variación de potencial de equilibrio utilizando la herramienta “Curve Fitting Toolbox” en el programa MATLAB R2015b v8.6.0.267246 (64-bit).

2.1.4. Verificación

Se compararon los resultados del modelo usando las condiciones de operación experimentales con los resultados de descarga experimentales.

2.2. Ensamble de celdas

2.2.1. Material compuesto

2.2.1.1. Pintura

La preparación de un cátodo de material compuesto por medio de una pintura se llevó a cabo en tres pasos:

1. Se mezcló el material compuesto. El procedimiento se llevó a cabo dentro de la caja de guantes (MBRAUN, LABstar). Se pesaron en diferentes viales de vidrio 80, 10 y 10 mg de LiFePO_4 (MTI Corp.), poli-difluoruro de vinilideno (PVDF, ALDRICH) y carbón (MTI Corp.), respectivamente en la balanza analítica (BOECO Germany). Se llevaron los reactivos a la caja de guantes de acrílico elaborada en el laboratorio, se agregó, con agitación magnética constante, 2.8 ml de n-metil pirrolidona al PVDF, al disolverse totalmente se añadió el LiFePO_4 , se agitó magnéticamente hasta que se disolvió, y se agregó el carbón. Se dejó agitando durante 1 hora y finalmente se le aplicó ultrasonido durante 30 minutos.
2. Se preparó el colector de corriente. Se cortó una hoja de papel aluminio (MTI Crop. > 99.9 %) de tamaño rectangular de aproximadamente 20 por 30 centímetros y 18 micrómetros de espesor; se lijaron las caras con una lija 320 (FANDELI A-99) de y se limpiaron con etanol y acetona.
3. Se aplicó el material compuesto (pintura) sobre el colector de corriente. Se utilizó el aplicador de película automático (MTI Corp., AFA III), con un espesor de 10 μm y velocidad de 5. Se secó en el aplicador durante 6 horas a temperatura ambiente, después en el horno (BINDER, VD-53) a 120 °C durante 8 horas aproximadamente. Se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se hizo doble calandrado con la prensa de rodillos (MTI Corp., EQ-HRP -01) a 90 °C con un espesor de 5 μm , se hicieron

cortes circulares utilizando la perforadora (EL-Cell, EL-Cut) de 18 mm de diámetro, se pesaron cada uno de los electrodos y se etiquetaron.

2.2.1.2. Pastilla

El procedimiento se llevó a cabo dentro de una caja de guantes (MBRAUN, LABstar) bajo una atmósfera de Argón, excepto el procedimiento de prensado. Se pesaron en un vial de vidrio 45, 9 y 6 mg de Li_2CuO_2 (sintetizado en el laboratorio), carbón conductor (MTI Corp.) y poli-difluoruro de vinilideno (PVDF, ALDRICH), respectivamente; en balanza analítica (BOECO Germany). Se dejó bajo agitación magnética durante 12 horas. Se introdujo la mezcla en una prensa mecánica circular de 12.96 mm de diámetro. Fuera de la caja de guantes se aplicó una presión de 5 toneladas métricas durante 1 hora. Se ingresó de nuevo a la caja de guantes para montar la celda.

2.2.2. Electrolito

Se preparó una solución 1:1 (v/v) de carbonato de etileno (SIGMA-ALDRICH, 99 %) y di-metil carbonato (SIGMA-ALDRICH, >99 %), con 1 M de LiPF_6 (ALDRICH, >99.99 %)

2.2.3. Contra-electrodo

Dentro de la caja de guantes, se cortó el litio sólido (ALDRICH, 99.9 %), se limpió con una toalla de papel. Se cortó con una perforadora manual circular de 18 mm de diámetro (EL-Cell, ECC-LiPunch).

2.2.4. Celdas

2.2.4.1. Celda moneda

Dentro de la caja de guantes se usó la celda moneda (LIR2032) de 18 mm de diámetro, se colocó la canasta (base), el cátodo, el separador (Whatman, GF/F) y se agregó el electrolito, luego el contra-electrodo, el espaciador, el resorte y por último la tapa. Se selló utilizando el rizador para celda moneda (MTI Corp., MSK-110) de 20 mm de diámetro.

2.2.4.2. Celda con soporte

Dentro de la caja de guantes, se usaron los componentes de la celda con soporte (EL-Cell, ECC-Std), se introdujo la chaqueta plástica en la base, se montó el anillo de seguridad, se pusieron el contra-electrodo, el separador (Whatman GF/F), el electrolito, y el cátodo. Se montaron los demás componentes de la celda como se muestra en la **Figura 11**, el soporte de la celda quedó sellado a presión con la manivela.

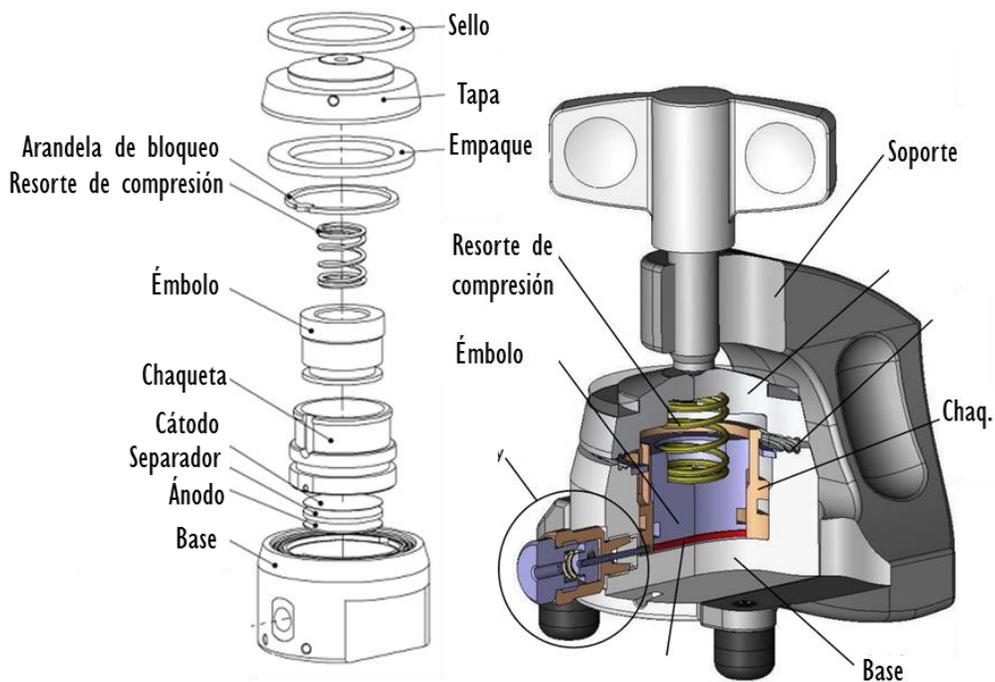


Figura 11. Esquema de celda con soporte ECC-Std⁵⁴.

3. Resultados

3.1. Modelo

3.1.1. Macroscópico

Con base en la teoría del electrodo poroso de Newman³³, se establecieron las ecuaciones macroscópicas para la descripción del transporte de carga y materia a lo largo de la celda. Se usaron dos subdominios: separador y cátodo (electrodo poroso); dos fronteras externas: ánodo y colector de corriente del cátodo, y una interna: interfase separador-cátodo. En la **Figura 12**, se observa en la parte superior el esquema de la celda ensamblada con cuprato de litio, con énfasis en la consideración de la fase líquida de la celda y en la doble fase presentada en la sección del cátodo. En la parte inferior se observa la representación de la geometría 1D empleada, los subdominios están representados por las distancias δ_s y δ_c para el separador y el cátodo respectivamente. Se indican las fronteras por intersecciones con la línea.

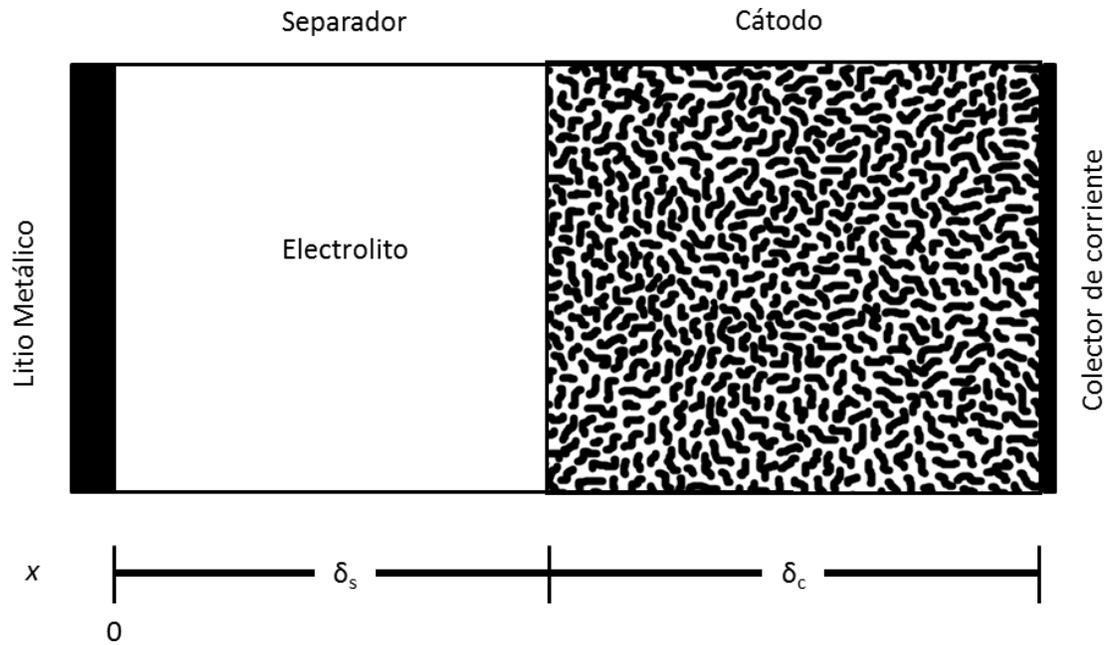


Figura 12. Esquema de la celda ensamblada con Li_2CuO_2 (arriba) y geometría 1D para el modelo macroscópico (abajo).

En este modelo se incluyen simultáneamente los balances de masa y carga para encontrar la variación de concentración de Li^+ en el electrolito, la diferencia de potencial en la fase sólida y la diferencia de potencial en fase líquida.

La diferencia de potencial en el ánodo (interfase litio metálico-electrolito) se obtuvo resolviendo de la ecuación de Butler-Volmer dependiente de la corriente alimentada al sistema.

3.1.1.1. Ánodo de litio

Se genera una corriente por una reacción superficial expresada por medio de la ecuación de Butler-Volmer, como se describió en la ecuación 3.1 en la interfase del litio metálico y el separador, aquí, el sobrepotencial del electrodo se calcula con base en la densidad de corriente que ingresa como término fuente. Se consideró que no existe transferencia de masa y que no existe gradiente de concentración, es decir, que la concentración superficial es igual a la concentración en el seno de la solución, así, la corriente es descrita por la desviación del equilibrio.

$$i_a = i_f^0 \left[\exp\left(\frac{(1 - \beta_f)F}{RT} \eta_f\right) - \exp\left(\frac{-\beta_f F}{RT} \eta_f\right) \right] \quad 3.1$$

Donde: i_a es la densidad de corriente aplicada ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), i_f^0 representa un factor de corriente de intercambio ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), β_f es el coeficiente de transferencia de carga; η es el sobrepotencial (V).

El sobrepotencial se encuentra definido como:

$$\eta_f = \Phi_f - \Phi_2 \quad 3.2$$

Donde: Φ_f es el potencial del litio metálico (V), y Φ_2 , es el potencial de la fase líquida (V).

La ecuación 3.1 representa las contribuciones de una reacción en un sistema electroquímico, el factor de corriente de intercambio relaciona las constantes de velocidad del mecanismo de reacción del sistema. Lo que se encuentra entre corchetes del lado izquierdo representa la contribución anódica y el lado derecho la contribución catódica, ambas sucediendo en la superficie del electrodo correspondiente.

3.1.1.2. Separador

El separador es un medio poroso sin reacción, sólo se consideró el transporte de ion litio en la fase líquida, despreciando efectos de solvatación y formación de la *SEI*, la ecuación 3.3 describe el transporte por migración de Li^+ , y debido a la condición de electroneutralidad no hay separación de carga. Por lo que la variación de Li^+ en la solución del electrolito (partiendo de la ecuación 1.43) usando conductividad efectiva se describe:

$$\nabla \frac{-\kappa_s \varepsilon_s^\zeta}{\delta_s} \left[\nabla \Phi_2 - \frac{2RT(1 - t_+^0)}{F} \nabla \ln c_{\text{Li}} \right] = 0 \quad 3.3$$

Donde: κ_s es la conductividad iónica ($S \cdot m^{-1}$), ϵ es la porosidad, ζ es el coeficiente de Bruggeman, δ es el espesor (m), Φ es el potencial eléctrico (V), t_+^0 es el número de transporte de ion litio con velocidad de referencia en el solvente, y c es la concentración del electrolito ($mol \cdot l^{-1}$).

En la ecuación 3.3 se incluye un gradiente de potencial (aún en ausencia de corriente) considerando que existen gradientes de concentración, donde el segundo término dentro del corchete representa un potencial de difusión expresado por la definición de la ecuación de Nernst-Einstein. El número de transporte es independiente de la concentración, generando un gradiente de potencial de la fase líquida.

El balance de materia se estableció considerando que no hay reacción en el seno de la solución y describe sólo el transporte por difusión, con el término de porosidad para el separador, partiendo de la ecuación 1.31, se tiene:

$$\epsilon_s \cdot \delta_s \frac{\partial c_{Li}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D_{Li} \epsilon_s \gamma \frac{\epsilon_s}{\delta_s} \nabla c_{Li} \right) \quad 3.4$$

La ecuación 3.4 se interpreta como ley de conservación diferencial, y se origina de la ecuación de flux convectivo, definiendo el flux de iones litio en estado transitorio, es decir, la segunda ley de Fick para transporte en la fase sólida.

3.1.1.3. Cátodo

En el cátodo existen dos fases: la fase sólida que representa el material compuesto, donde se consideró que sólo está formada por material activo; y la fase líquida que es el electrolito, en la cual está inmerso el material compuesto. Ambas fases se describieron por separado, pero se encuentran interconectadas por la definición de corriente de intercalación, introducida por la transformación faradaica de ion litio en la superficie de las partículas desde el electrolito, para el caso de la descarga.

El electrolito llena toda la fracción vacía de las partículas de material compuesto, el transporte por migración se describió de la misma manera que en el separador pero con un término de reacción igual a un flux de iones litio, es decir, se produce una densidad de corriente cuando los iones litio atraviesan la superficie de las partículas llevándose a cabo la reacción de intercalación. El transporte y traspaso de la interfase queda expresado como:

$$\nabla \frac{-\kappa_c \varepsilon_c^\zeta}{\delta_s} \left[\nabla \Phi_2 - \frac{2RT(1-t_+^0)}{F} \nabla \ln c_{Li} \right] = \delta_c a_c i \quad 3.5$$

El balance de masa en la fase líquida del cátodo, se describe para especies diluidas:

$$\varepsilon_c \delta_c \frac{\partial c_{Li}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D_{Li} \varepsilon_c^\gamma \frac{\varepsilon_c}{\delta_c} \nabla c_{Li} \right) + \frac{(1-t_+^0)}{c_{Li}^0 F} \delta_c a_c i \quad 3.6$$

Aquí, a diferencia del dominio en el separador, se tiene el término de migración por medio del flux de iones litio obtenido a partir de la teoría del electrolito binario.

En la parte sólida del cátodo, se consideró solo efectos del material activo, ignorando las contribuciones del aglomerante o el conductor electrónico inerte, se tiene un balance de carga a nivel macroscópico como sigue:

$$\nabla \cdot \left(\frac{-\sigma_c (1-\varepsilon_c)^\zeta}{\delta_c} \nabla \Phi_1 \right) = -\delta_c a_c i \quad 3.7$$

3.1.2. Partícula

Se discretizó la partícula considerando que sólo se tiene material activo, y que en la matriz sólida sólo hay transporte de iones litio por difusión. En la superficie hay una reacción

de intercalación que permite que los iones litio ingresen en la fase sólida. Se consideró una sección (o corte) de esta matriz que va desde el centro hasta la superficie, así, se usa la figura de un rectángulo con 3 lados confinados y uno en donde los iones litio atraviesan la interfase, que es, la reacción de intercalación que se lleva en uno de los lados del rectángulo. Lo anterior se ilustra en la **Figura 13**.

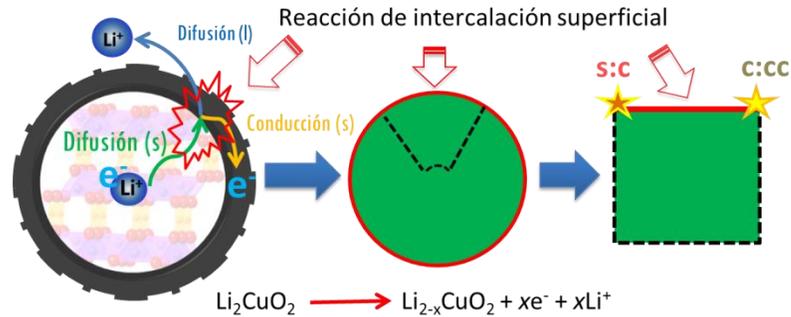


Figura 13. Discretización de la partícula usada en el modelo. Descripción fenomenológica de la de carga en una partícula (izquierda), la idealización con sólo material activo (centro), y la geometría usada (derecha).

Considerando sólo transporte por difusión dentro de la partícula, debido a todos los iones litio que atraviesan su interfase (superficie), y que dentro el ion litio es una especie virtualmente neutra (electrones viajando en la banda de conducción del material y el ion litio entre espacios intersticiales), entonces no hay un gradiente de potencial dentro de la misma, y el balance de masa se representa con la ecuación 3.8:

$$\frac{\partial c_{Li,p}}{\partial t} = -\nabla(\alpha D_p \nabla \gamma_{Li}) \quad 3.8$$

Donde: α es el factor termodinámico; γ_{Li} es el número estequiométrico adimensional de litio en la fórmula de cuprato de litio:

$$\gamma_{Li} = \frac{y_{Li}}{y_{Li,max}} \text{ en } \text{Li}_y\text{CuO}_2$$

La ecuación 3.8 describe el transporte de ion litio debido a un gradiente de concentración, con la variación del coeficiente de difusión con insertando un factor

termodinámico denominado como “ α ”,⁵³ que proviene de la expresión de corrección de la actividad, dependiente del cambio en el número estequiométrico de litio en el material, que se representa con el estado de descarga de la batería. Partiendo de la ecuación 1.36 y usando la derivada en función del OCP del sistema, se tiene:

$$\alpha = -\frac{F}{RT} \gamma_{Li}(1 - \gamma_{Li}) \frac{\partial U_d}{\partial \gamma_{Li}} \quad 3.9$$

Donde: U_d es el OCP para un celda de cuprato de litio, en función de γ_{Li} . Esta función se obtuvo del ajuste de datos experimentales de una descarga a C/86 (partiendo de la capacidad teórica del cuprato de litio de $490 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, y 0.045 g de material activo usado para la celda, es decir, con una corriente equivalente de 0.256 mA) de una celda ensamblada con cuprato de litio por una función racional, para resolver las ecuaciones de manera analítica. Con una función de la siguiente forma:

$$U_d = \frac{(0.1725 \gamma_{Li}^5 + 3.639 \gamma_{Li}^4 - 7.98 \gamma_{Li}^3 + 4.53237 \gamma_{Li}^2 - 0.4246 \gamma_{Li} + 0.0695)}{(\gamma_{Li}^5 - 1.095 \gamma_{Li}^4 - 0.7391 \gamma_{Li}^3 + 0.8492 \gamma_{Li}^2 - 0.026393 \gamma_{Li} + 0.01713)} \quad 3.10$$

Dado que el flux de una especie cargada produce una corriente eléctrica, el flux de iones litio dentro del material activo es la expresión de la corriente usada para la reacción en las ecuaciones del cátodo y se expresa como sigue:

$$i = i^0 \left[\exp\left(\frac{(1 - \beta)F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\beta F}{RT} \eta\right) \right] \quad 3.11$$

Representando el flux iones litio a través de la pared porosa del cátodo que corresponde al material compuesto sólido. El sobrepotencial definido en esta expresión de Butler-Volmer es:

$$\eta = \Phi_1 - \Phi_2 - U_d - iR_c \quad 3.12$$

Donde U_d es la expresión del potencial de circuito abierto en función del estado de carga de la batería, que se obtuvo a partir de una descarga experimental a C/86 (0.256 mA) en una celda de Li/Li₂CuO₂ basada en una pastilla de mezcla seca de material compuesto. Dicha función se considera el potencial de equilibrio en el sobre-potencial para la ecuación de corriente-sobrepotencial 3.11 (Butler-Volmer). Se tiene además una contribución de polarización óhmica, con R_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), resistencia asociada al contacto entre partículas y que en general engloba fenómenos que suceden a nivel microscópico en el cátodo.

El potencial de celda es calculado con una diferencia de potencial de todo el sistema, la diferencia de potencial de la fase sólida en la frontera del cátodo y el colector de corriente menos la diferencia de potencial en el ánodo de litio:

$$E_{cell} = \Phi_1 - \Phi_f \quad 3.13$$

En la **Tabla 4** se tienen las ecuaciones del modelo, así como sus condiciones a la frontera.

3.1.3. Solución numérica

El conjunto de ecuaciones mostradas en la **Tabla 4**, así como sus respectivas condiciones iniciales y de frontera, se introdujeron en el programa de solución matemática por el método de elemento finito COMSOL, mientras que la ecuación para la descripción de la variación del potencial de equilibrio se obtuvo a partir de un ajuste a una curva racional con el programa MATLAB, y optimizando los datos de la función analítica obtenida en una hoja de cálculo, variando los valores de la constantes en la función racional.

Tabla 4. Resumen de ecuaciones simplificadas y condiciones de frontera para el modelo.

Contra electrodo de litio metálico	Condiciones de frontera	
	$i_a = i_f^0 \left[\exp\left(\frac{(1-\beta_f)F}{RT}\eta_f\right) - \exp\left(\frac{-\beta_f F}{RT}\eta_f\right) \right]$ $\eta_f = \Phi_f - \Phi_2$	
Separador		
$\nabla \frac{-\kappa_s \varepsilon_s^\zeta}{\delta_s} \left[\nabla \Phi_2 - \frac{2RT(1-t_+^0)}{F} \nabla \ln c_{Li} \right] = 0$ $\varepsilon_s \cdot \delta_s \frac{\partial c_{Li}}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(D_{Li} \varepsilon_s^\gamma \frac{\varepsilon_s}{\delta_s} \nabla c_{Li} \right)$	$\Phi_2 _{x=0} = 0$ $\varepsilon_s \cdot \delta_s \frac{\partial c_{Li}}{\partial t} \Big _{x=0} = \frac{1-t_+^0}{F C_{Li}^{max}} i_a$	
Cátodo		
$\nabla \frac{-\kappa_c \varepsilon_c^\zeta}{\delta_c} \left[\nabla \Phi_2 - \frac{2RT(1-t_+^0)}{F} \nabla \ln c_{Li} \right] = \delta_c a_c i$ $\varepsilon_c \delta_c \frac{\partial c_{Li}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D_{Li} \varepsilon_c^\gamma \frac{\varepsilon_c}{\delta_c} \nabla c_{Li} \right) + \frac{(1-t_+^0)}{c_{Li}^0} \delta_c a_c i$ $\nabla \cdot \left(\frac{-\sigma_c(1-\varepsilon_c)^\zeta}{\delta_c} \nabla \Phi_1 \right) = -\delta_c a_c i$	$\frac{-\kappa_s \varepsilon_s^\zeta}{\delta_s} \nabla \Phi_2 \Big _{x=\delta_s} = \frac{-\kappa_c \varepsilon_c^\zeta}{\delta_c} \nabla \Phi_2 \Big _{x=\delta_s}$ $D_{Li} \varepsilon_s^\gamma \frac{\varepsilon_s}{\delta_s} \nabla c_{Li} \Big _{x=\delta_s} = D_{Li} \varepsilon_c^\gamma \frac{\varepsilon_c}{\delta_c} \nabla c_{Li} \Big _{x=\delta_s}$ $\sigma_c \nabla \Phi_1 \Big _{x=\delta_s+\delta_c} = -i_a$	
Partícula		
$\frac{\partial c_{Li,p}}{\partial t} = -\nabla(N)$ $N = \alpha D_p \nabla \gamma_{Li} \quad \nabla \gamma_{Li} = \left[\frac{\partial \gamma}{\partial y} y^2 + \frac{\partial \gamma}{\partial x} x^2 \left(\frac{r}{\delta_c} \right)^2 \right]$ $i = i^0 \left[\exp\left(\frac{(1-\beta)F}{RT}\eta\right) - \exp\left(\frac{-\beta F}{RT}\eta\right) \right]$ $\eta = \Phi_1 - \Phi_2 - U_d - i_a R_c$	$N _{y=0} = 0$ $N _{x=0} = 0$	$N _{y=1} = \frac{-r}{C_{Li}^{max} F} i$ $N _{x=1} = 0$
Función de potencial de equilibrio		
$U_d = \frac{(0.1725\gamma_{Li}^5 + 3.639\gamma_{Li}^4 - 7.98\gamma_{Li}^3 + 4.53237\gamma_{Li}^2 - 0.4246\gamma_{Li} + 0.0695)}{(\gamma_{Li}^5 - 1.095\gamma_{Li}^4 - 0.7391\gamma_{Li}^3 + 0.8492\gamma_{Li}^2 - 0.026393\gamma_{Li} + 0.01713)}$		

Para le modelo macroscópico se utilizó la geometría 1D, mostrada en la **Figura 14** con tres fronteras y dos dominios; representando las secciones de la **Figura 12**. Se usaron módulos de ecuaciones diferenciales parciales para la distribución de potencial en la matriz del cátodo y distribución de potencial en el electrolito; módulos de ecuaciones diferenciales ordinarias para el flux en la pared sólida porosa (reacción de intercalación) y la expresión para el electrodo de litio metálico; y el módulo de transporte de especies diluidas para el balance de masa del electrolito en ambos dominios.

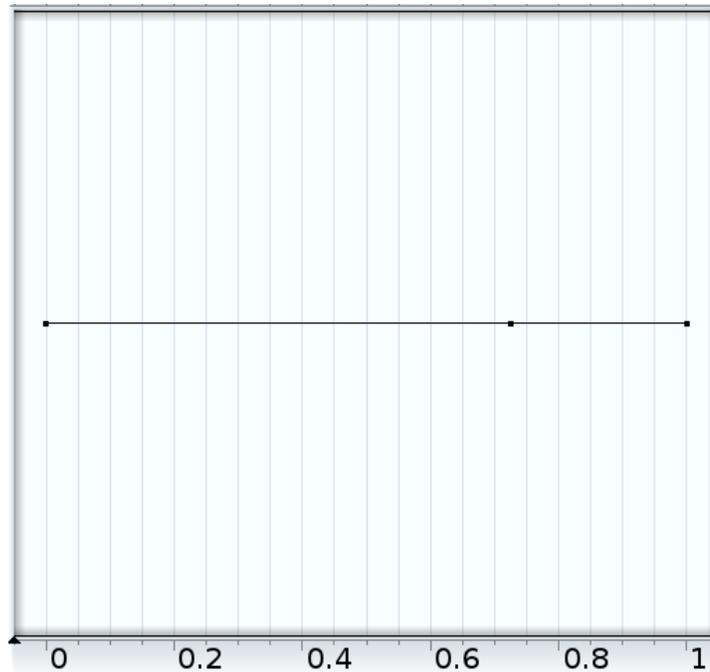


Figura 14. Geometría 1D para modelo macroscópico con dos dominios y tres fronteras, usado en COMSOL.

Para el modelo de la partícula se utilizó la geometría 2D con un mallado establecido manualmente y con una distribución uniforme de 20 elementos fijos para cada lado, la cual se observa en la **Figura 15**, calibrado para una física general de configuración normal. Se usaron módulos de ecuaciones diferenciales parciales para describir el cambio de fracción molar dentro de la partícula.

Ambos modelos están conectados con una variable, la corriente de intercalación de iones litio, introducida en los balances de carga y masa; el valor se ingresa directamente en las expresiones desde la frontera donde se lleva a cabo la reacción superficial en la partícula hasta lo largo del dominio del cátodo en el electrodo, por medio de una extrusión lineal, así, se tienen valores infinitesimales para cada una de las secciones en ambas fronteras.

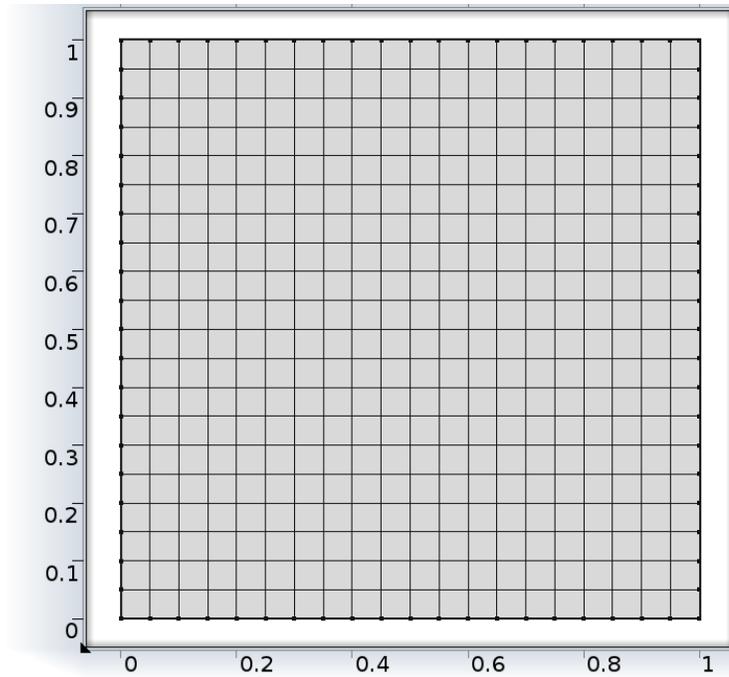


Figura 15. Geometría 2D con mallado definido como una cuadrícula de tamaño fijo en COMSOL.

En la **Figura 16** se observan los módulos para el modelo, usados para el cálculo de las soluciones numéricas dentro del programa de COMSOL, los dos modelos principales, sus módulos y su conexión.

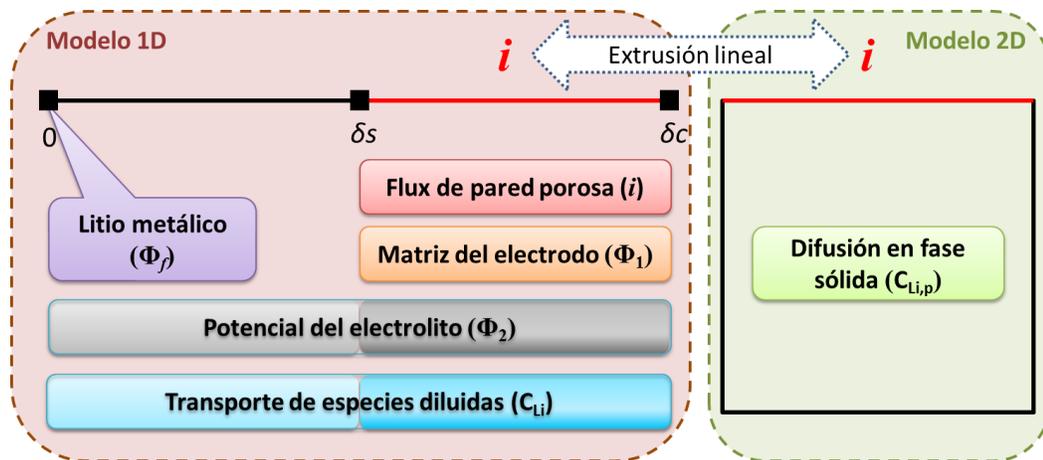


Figura 16. Modelo y los módulos usados para la secuencia de cálculo.

Se calcularon los jacobianos del sistema de soluciones por el método de elemento finito, generando matrices que deben ser numéricamente consistentes para el análisis matemático, ya que el programa produce un error de tipo matemático al intentar resolver las expresiones, los distintos órdenes de magnitud generan incongruencias. Lo anterior se resolvió dividiendo los balances de carga y masa entre el espesor del dominio correspondiente, a manera de normalización.

El sistema de ecuaciones antes descrito se resolvió con COMSOL v4.3b utilizando un servidor de 12 procesadores, Intel® Xeon® CPU E5-2620 v2 @2.10GHz x 24, con 62.9 GB de memoria RAM en el sistema operativo: Ubuntu 16.04 LTS.

3.1.3.1. Variables, parámetros y constantes

Durante el desarrollo del modelo se establecieron ciertos valores para que se puedan llevar a cabo predicciones precisas que tienen que ver con cuestiones experimentales y para este caso, con el cuprato de litio que es el material activo. Desde luego existen variables y valores constantes que tienen una mayor influencia en el modelo, para el caso de las funciones variables se tiene que:

- la función de equilibrio es el factor más importante en el modelo para la descripción de las curvas, ya que es el marco de referencia de toda la descarga, y al ser el punto de partida para su descripción, anula un tratamiento teórico más robusto en cuanto a sus zonas predominantes y su comportamiento en el equilibrio;
- la función “alfa” determina el comportamiento de los gradientes de concentración en la partícula y proporciona la propiedad de difusividad variable en la misma;

Para el caso de los valores constantes, con base en un análisis de sensibilidad los que más influyentes fueron:

- la resistencia inter-partícula da una idea de un comportamiento no ideal que sucede experimentalmente evitando que se hicieran aproximaciones en

cuanto a la influencia de los procesos a diferentes velocidades de reacción (corriente aplicada), así se capturó la disminución progresiva de capacidad con respecto a la velocidad, determinando el tiempo de descarga a diferentes velocidades;

- el factor de corriente de intercambio modifica el sobrepotencial de activación de la descarga desplazando el valor de potencial de la meseta en la zona de polarización óhmica; fenomenológicamente captura la cinética electroquímica en función de la concentración;
- el coeficiente de difusión en fase sólida modifica ligeramente la curva de descarga y la capacidad total durante la descarga.

Para otras constantes fue necesario usar valores de la bibliografía o basarse en datos experimentales, tal es el caso de los espesores, la densidad y el área activa superficial. Los resultados del análisis de sensibilidad se encuentran en el Anexo E.

3.1.3.2. Área activa superficial

El área activa superficial del material compuesto del cátodo se usó en forma de valor medio, dado que no es posible determinarlo experimentalmente, sin embargo, se parte de dos intervalos que dan una idea de la magnitud de la misma, el primero, se toma como límite inferior, que es el cálculo del área superficial con base en el diámetro del electrodo utilizado, el cual para el caso de la pastilla es de 0.0001319 m^2 ; el segundo, como límite superior es calculado con base en el área superficial específica por BET (Brunauer, Emmett y Teller) determinado experimentalmente para cuatro muestras de material activo (Li_2CuO_2) sintetizado dentro del grupo de trabajo y con la masa utilizada para el material compuesto, dando un límite superior de 0.07605 m^2 ; así estos límites tienen que ver con el sistema físico presentado, el valor utilizado fue de 0.002 m^2 . Estos límites han de considerarse consistentes pero mutuamente excluyentes, o por decirlo de otra manera, extremos, ya que para el caso del límite inferior (área superficial del cátodo) se sabe que el material compuesto es una conformación de partículas sobre una superficie, por lo que un área de esa naturaleza representaría una superficie lisa, perfectamente pulida; mientras que para el caso del límite

superior, supondría que se tiene únicamente el material activo en forma granulada, sin ningún aditivo ni modificaciones físicas en el material, por presión, temperatura o adición de solventes.

3.1.3.3. Factor de corriente de intercambio

El factor de corriente de intercambio en la expresión para el cátodo fue usada como un parámetro, ya que de usarse una expresión cinética completa, deben conocerse más datos con respecto a la transferencia de carga del cuprato de litio, o agregar más parámetros a estimar para el modelo. A pesar de lo anterior, se hizo un análisis del factor de corriente de intercambio con expresiones usadas por otros autores para modelar otros sistemas, en donde se tomó la constante de velocidad como parámetro y la estequiometría del litio como variable independiente. De ese análisis se obtuvieron diversos valores del factor de corriente de intercambio, donde ésta tuvo variaciones desde 1×10^{-5} hasta valores arriba de $300 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ que no representó grandes cambios en las descargas modeladas al menos para velocidades de C/15, por lo que se optó por sólo dejar el factor de corriente de intercambio como un parámetro para ajustar el modelo.

3.1.3.4. Evaluación

El único parámetro en el modelo para validación fue la corriente de descarga que se calculó con base en las velocidades de descarga reportadas usando la ecuación **1.21**. Se calculó la capacidad específica usando el área o los gramos de material activo experimentales con base en la ecuación **1.22**.

Los valores de la corriente se tomaron de acuerdo a una masa de 0.045 g de material activo y la capacidad teórica del cuprato de litio.

Los tiempos de resolución para los diferentes casos, están presentados en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Tiempos de cómputo de estudios a diferentes velocidades de descarga.

Velocidad	Corriente aplicada (mA)	Tiempo de cómputo (s)
C/45*	0.49	83
C/26.5*	0.832	65
C/15*	1.47	45
C/10.6*	2.08	38
C/10	2.205	36
C/5	4.41	34
C/3	7.35	26
1C	22.05	26
3C	66.15	27
5C	110.25	33
10C	220.5	40

*Velocidad calculada para la validación con los datos experimentales

3.1.4. Verificación

En la **Figura 17** se observa la curva experimental de descarga a C/86 y la función descrita por la ecuación **3.10**, siendo la función analítica bastante cercana con un error medio de ± 0.009 . Un ajuste numérico apropiado es aquel que tiene mayor coincidencia con los datos asegurando una mejor descripción de la fenomenología experimental. Usar una función analítica es más adecuado que una interpolación, pues asegura valores infinitesimales de cálculo y es posible manipular la función para otras expresiones, como en el caso de la difusividad variable.

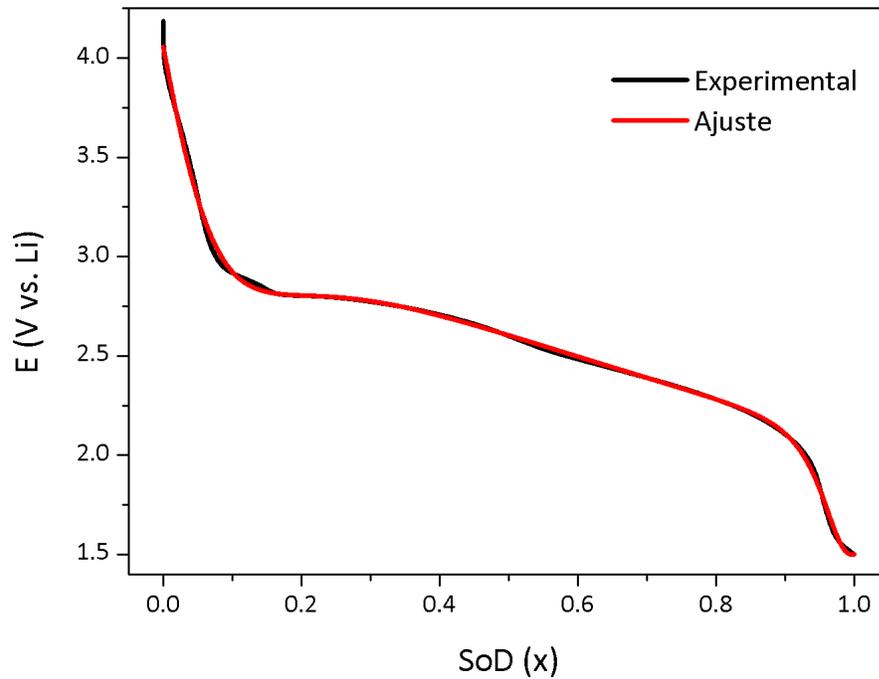


Figura 17. Curva de experimental (negro) y ajuste (rojo), hecho para el potencial de circuito abierto en función del estado descarga de la celda.

En la **Figura 18**, se observa la variación del coeficiente de difusión en estado sólido empleando el factor termodinámico en la partícula, cuya función está representada dentro de la gráfica. La magnitud de esta variación ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) concuerda con los datos de la literatura, pues dicho coeficiente varía desde 10^{-19} a $10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en los trabajos de Farkhondeh y Delacourt (2012)⁴⁸ con diferentes partículas; y de 10^{-20} a $10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ con Farkhondeh et al. (2014)⁵³; ambos para material activo de LiFePO_4 . Sin embargo existen diferencias en cuanto a la forma de la función, esto puede deberse a la naturaleza del potencial de equilibrio, por el cambio de fase cristalina del cuprato de litio.

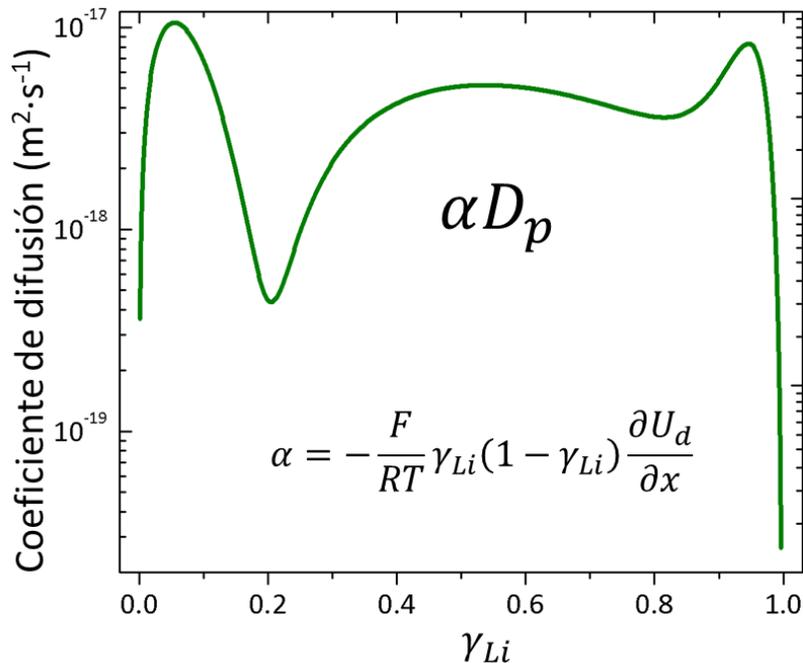


Figura 18. Variación del coeficiente de difusión debido al factor termodinámico, α , dependiente de la saturación de litio.

En la **Figura 19** se tienen curvas de descarga a diferentes velocidades, calculadas con el modelo, donde la disminución progresiva del tiempo de descarga es directamente proporcional a la corriente aplicada (velocidad de descarga), asociándose a fenómenos limitantes de transporte a altas velocidades, como son: la difusión de ion litio y el cambio de fase cristalina en el material activo, así, el costo de un movimiento rápido de iones litio es una disminución de la capacidad o energía útil, que se consume en esos fenómenos; entonces, se puede decir que, el proceso a altas velocidades ya no es tan favorable. Así mismo existen otras condiciones del ensamble como la falta de contacto entre las interfases, limitando el paso de la corriente.

En la **Figura 20** se presenta la capacidad específica en descargas simuladas a diferentes velocidades. Se introdujeron los diferentes valores de corriente calculada con base en la ecuación **1.21**, utilizando 0.045 g de material activo, 490 mA·h·g⁻¹ de capacidad teórica.

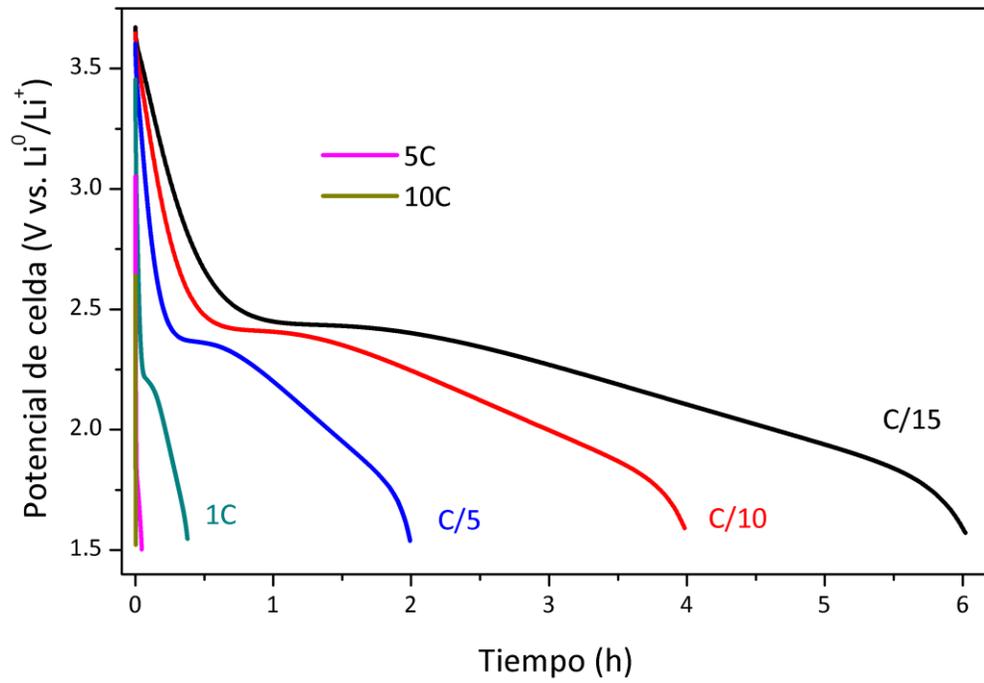


Figura 19. Descargas en función del tiempo simuladas a diferentes velocidades.

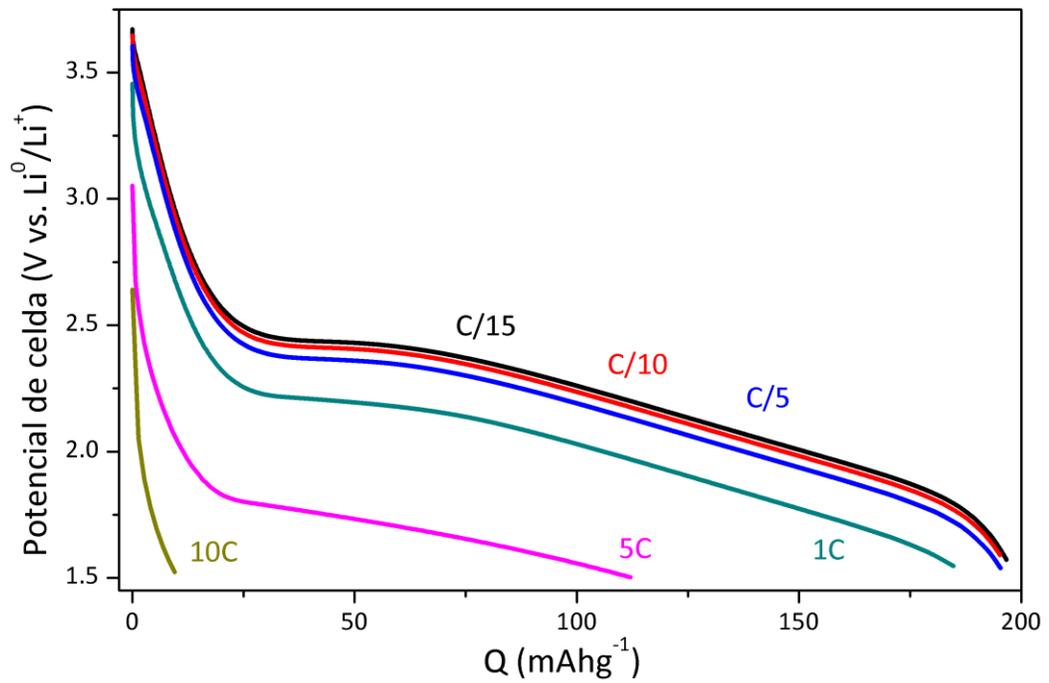


Figura 20. Descargas en función de la capacidad específica simuladas a diferentes velocidades.

Teórica e idealmente, el tiempo de descarga debe ser el mismo que el establecido para cada cálculo de la corriente, al igual que la capacidad específica para todas las descargas, sin embargo, debido a las fenómenos mencionados anteriormente, lo anterior no sucede, en general, el efecto de disminución de la capacidad y tiempo, es capturado mediante la resistencia inter-partícula. Sin esta resistencia las curvas se verían como se muestra en la **Figura 21**, donde no se aprecia una disminución significativa de la capacidad incluso para velocidades muy altas (10C).

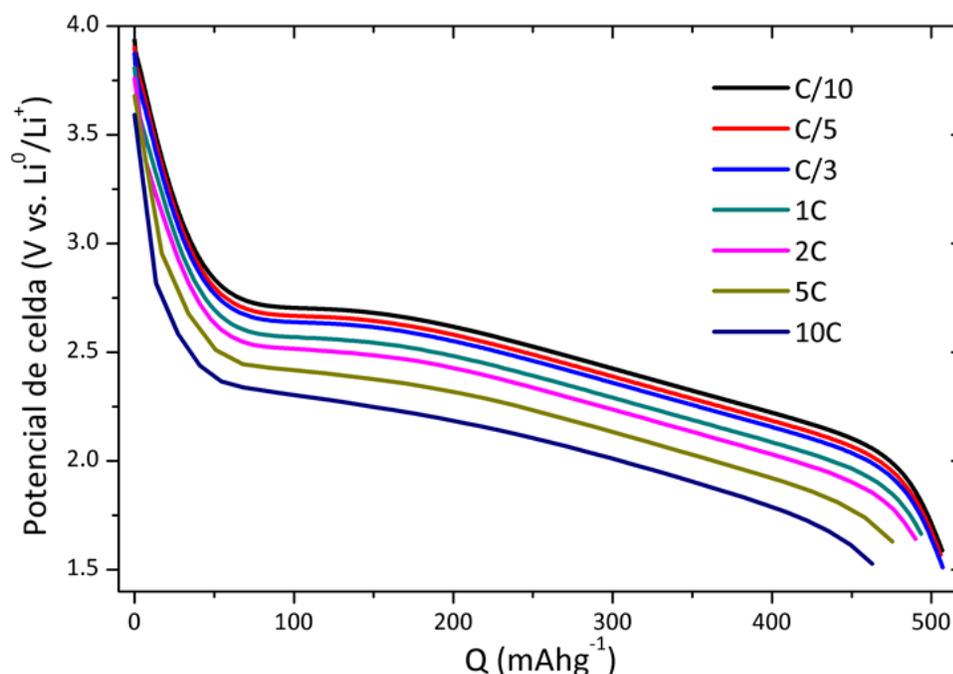


Figura 21. Descargas en función de la capacidad específica a diferentes velocidades donde no se ha incluido una resistencia inter-partícula en el sobrepotencial de la reacción de intercalación.

En la **Figura 22** se observa la capacidad específica de diferentes curvas de descarga experimentales que se han obtenido para el cuprato de litio en la bibliografía. Todas presentan condiciones experimentales de ensamble y operación diferentes, resultando en diferentes formas y capacidades específicas. Se contrastan con una descarga modelada a C/15 con los datos experimentales usados para la función de equilibrio. Cada sistema tiene un potencial de equilibrio diferente en función del estado de descarga, lo cual influye cualitativamente en la curva de descarga debido a lo modificación de cinética de

intercalación. A continuación se presenta la comparación con las curvas experimentales a detalle, utilizando los parámetros experimentales en el modelo.

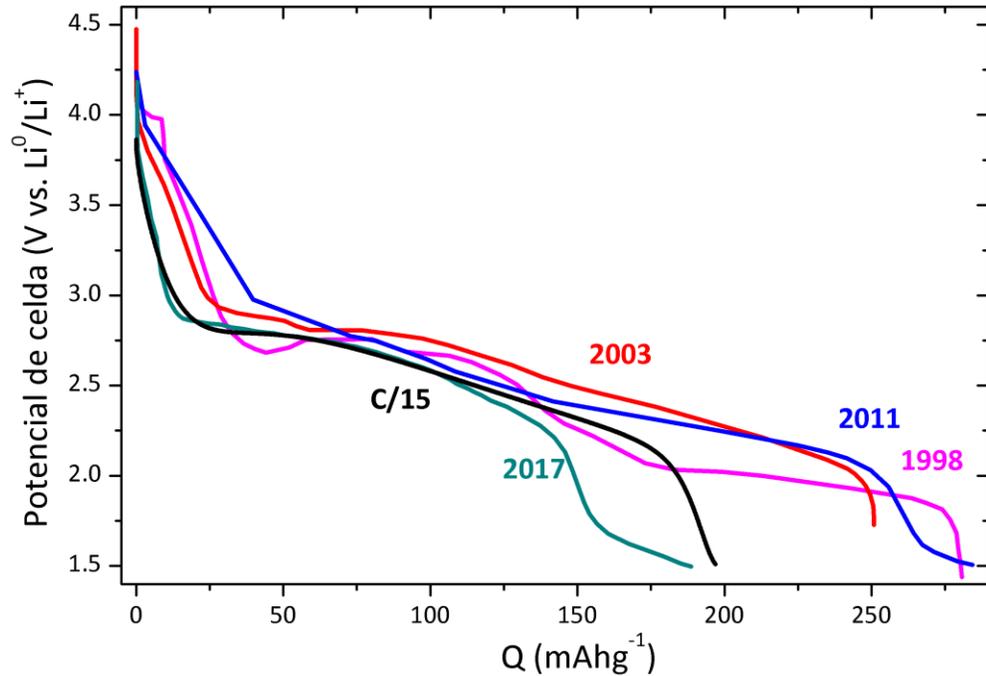


Figura 22. Descargas experimentales en función de la capacidad específica y una simulación a C/15 ($1.47 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$); 1998: $\text{Li}/\text{Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{C}/10.6$ ($0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)²⁹; 2003: $\text{Li}/\text{Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{C}/45$ ($0.204 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)⁴; 2011: $\text{C}/26.5$ ($0.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)²⁸; y 2017: $\text{Li}/\text{Li}_2\text{CuO}_2$, $\text{C}/15$ ³¹.

En general, de los datos experimentales se utilizaron tres parámetros para modelar la descarga y validarla: la corriente aplicada, área superficial y/o gramos de material activo; igualando el valor de corriente experimental se obtuvieron las velocidades de descarga equivalentes para alimentar en el modelo y se usaron las condiciones de operación experimentales para calcular la capacidad específica. Todos los experimentos emplearon un ánodo de litio metálico.

Arai y cols. (1998)²⁹, evaluaron la descarga a $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ de una celda moneda, con un área superficial de 4.16 cm^2 , una ventana de potencial de 1.5 a 4.3 V y una mezcla de material activo, acetileno negro y teflón (PTFE) a 70:25:5 %p/p respectivamente; con un electrolito de LiPF_6 en carbonato de propileno (PC):1,2-dimetoxicarbonato (DMC) en 1:1

%v/v. En la **Figura 23** se observa la comparación de la curva de descarga experimental con el modelo a una velocidad de C/10.6. A pesar de que se observa una buena concordancia en cuanto a los valores de capacidad específica, existe una diferencia significativa entre las curvas, sobre todo por la presencia de dos mesetas muy marcadas en la curva de descarga experimental. Estas mesetas se asocian principalmente a cambios de fase en el cuprato de litio, haciendo que exista una pérdida de potencial mayor pudiéndose interpretar con un cambio brusco en la estructura debido, principalmente, a condiciones experimentales que favorecen la formación de fases irreversibles. Dado que el modelo considera una saturación total en la estructura del cuprato de litio, se observa una capacidad mayor en comparación con las mesetas presentadas en la curva experimental, por decirlo de alguna manera, traslapadas en una pendiente en la zona de polarización óhmica; los cambios estructurales en el modelo dependen de la función de equilibrio, de esta manera quedan limitados a su forma.

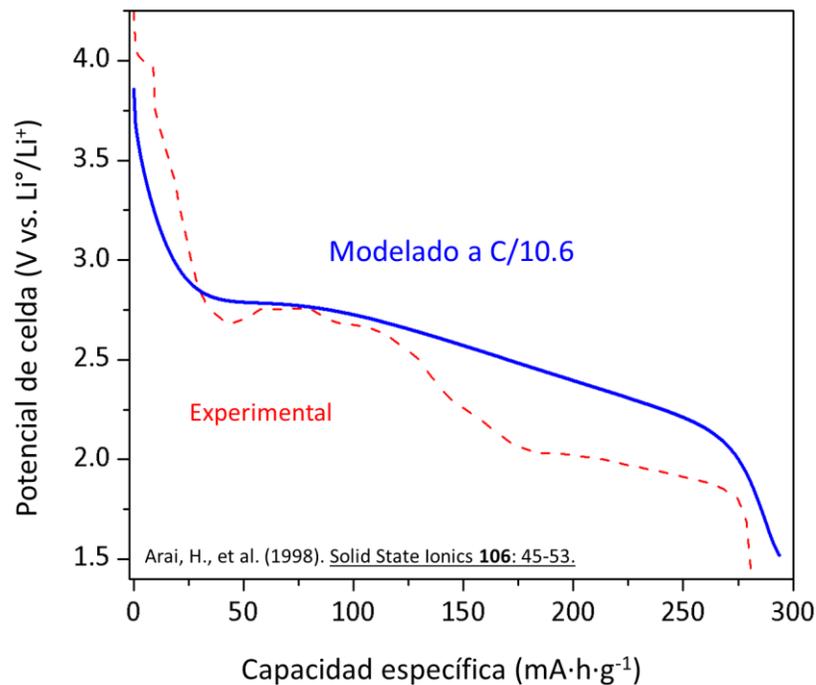


Figura 23. Curva de descarga experimental en función de la capacidad específica ($0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) y una modelada a C/10.6, usando la corriente experimental aplicada y un peso de material activo de 0.03g, para la capacidad específica.

Vitins y cols. (2003)⁴, realizaron curvas de carga y descarga, calculando la capacidad teórica con base en LiCuO_2 ($262 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) aplicando una densidad de corriente de $0.204 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en celdas con 0.015 a 0.017 g de material activo, acetileno negro y teflón (PTFE), a 75:20:5 %p/p respectivamente con una celda de 1 cm^2 de superficie; empleando un electrolito de LiPF_6 1M en carbonato de propileno. En la **Figura 24** se presentan las curvas de descarga experimental y la resultante de la simulación a una velocidad de C/45 y 0.015 g de material activo, observando una buena concordancia con la experimental, difiriendo principalmente al final de la descarga. El manejo de la cantidad de material activo repercute en la densidad de corriente y por lo tanto en la capacidad específica al final de la descarga.

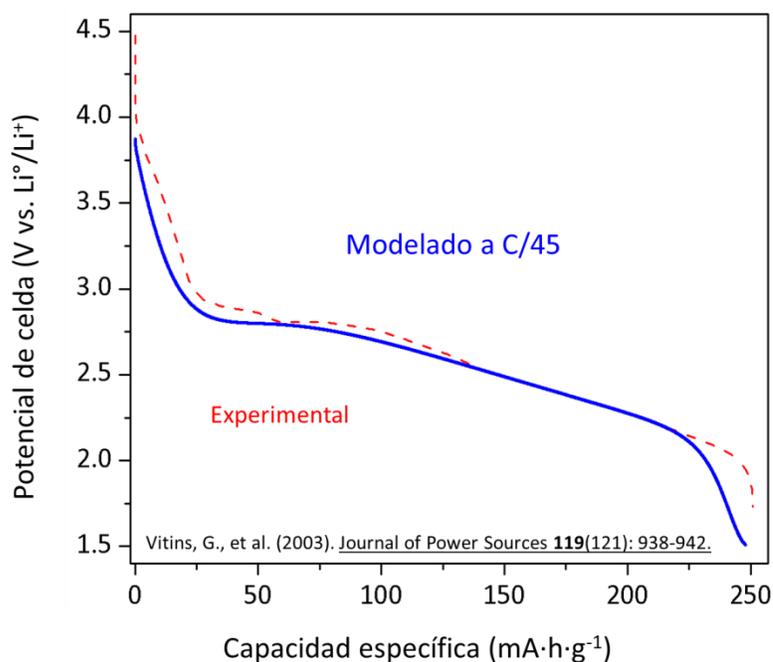


Figura 24. Curva de descarga experimental en función de la capacidad específica ($0.204 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) y una modelada a C/45, usando la corriente experimental aplicada y un peso de material activo de 0.015g, para la capacidad específica.

De Arachi y cols. (2011)²⁸, se tiene una descarga a $0.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, en una celda moneda con un área de 4.16 cm^2 , una ventana de potencial de 1.5 a 4.3 V con mezclas de material activo, acetileno negro y difluoruro de polivinileno (PVdF) 60:20:20 %p/p; empleando un electrolito de LiClO_4 1M, en PC:DMC 1:1 %v/v. En la **Figura 25** se muestra la comparación de

las curvas con una modelada a C/26.5 y una masa de material activo estimada de 0.031 g, con un desplazamiento mayor para la zona de polarización óhmica, dado que la curva experimental presenta una pendiente más pronunciada, la zona en donde termina la polarización por activación concuerda con los valores de capacidad específica, pero difieren con el valor de potencial, en general, la diferencia en los valores de potencial en las curvas de descarga representan la energía que aporta el sistema hacia el exterior, para este caso, la curva experimental tiene valores de potencial mayores, con una zona de polarización por concentración ideal, es decir, una caída de potencial al final de la descarga abrupta que representa una mayor utilización de energía, así, la curva experimental representa una mayor energía hacia el exterior comparada con el modelo.

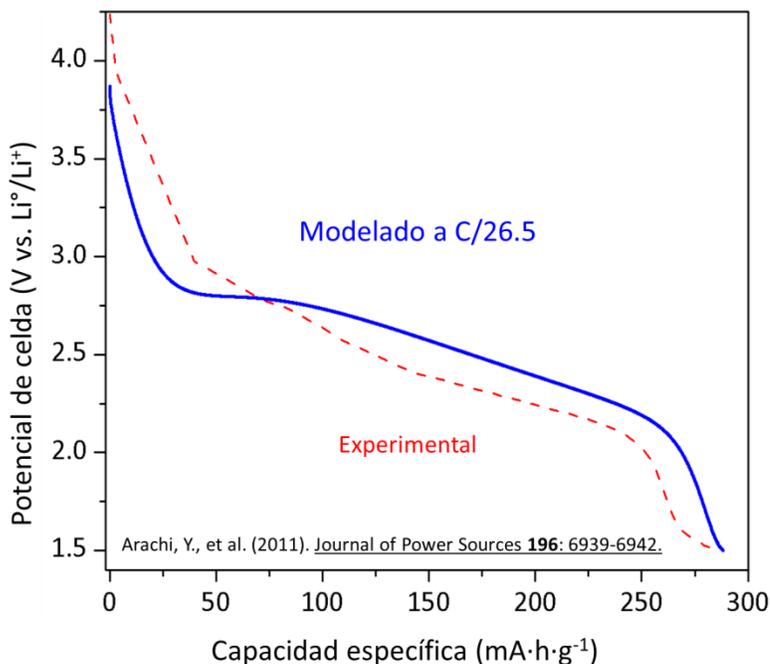


Figura 25. Curva de descarga experimental en función de la capacidad específica ($0.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) y una modelada a C/26.5, usando la corriente experimental aplicada y un peso de material activo de 0.031 g, para la capacidad específica.

De Ramos-Sanchez y cols. (2017)³¹ obtuvieron una curva de descarga a una velocidad de C/15, valor obtenido usando la capacidad teórica de cuprato de litio ($490 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), empleando un método de preparación de material compuesto por mezcla por evaporación

de solvente (n-metil, 2 pirrolidona) con material activo, carbón super-p y PVDF a 75:15:10 %p/p; empleando un electrolito LiPF_6 1M en PC:carbonato de etileno (EC) 1:1 %v/v. En la **Figura 26** se muestra un modelo a C/15, con una buena concordancia a excepción de última parte de la descarga correspondiente a la segunda mitad de la zona de polarización óhmica y toda la polarización por concentración. Se obtuvo un valor de capacidad de descarga cercano al experimental. Ésta marcada diferencia al final se debe, nuevamente, a que el modelo considera en todos los casos que el cuprato de litio se satura completamente de ion litio en su estructura, mientras que en la práctica, pudieran acontecer transformaciones irreversibles en la estructura que no permitieran una saturación total de material activo, por lo que la polarización por concentración es limitante y provoca la disminución de la capacidad.

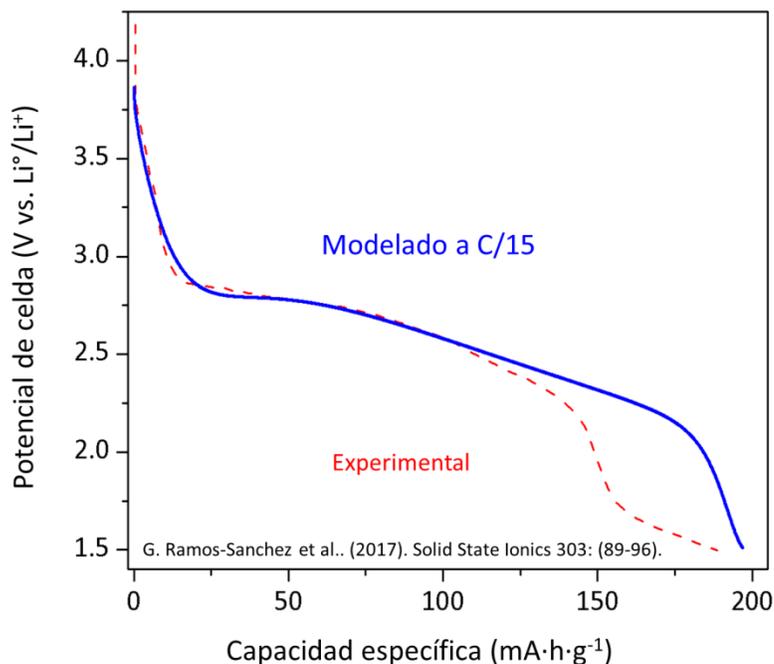


Figura 26. Curva de descarga experimental en función de la capacidad específica a C/15 (con base en una capacidad teórica de $490 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) y una modelada a C/15, usando la corriente experimental aplicada y un peso de material activo de 0.045 g , para la capacidad específica.

En la **Tabla 6** se tienen los diferentes valores de los parámetros empleados en el modelo para la validación con las curvas experimentales. Dados los datos disponibles de la literatura especificada se calcularon las velocidades de descarga en que se llevó a cabo cada

experimento. En la ausencia de datos se estimó el valor para que la diferencia entre las comparaciones fuera el menor posible.

Tabla 6. Valores usados en el modelo (corriente aplicada, gramos de cuprato y velocidad de descarga) para validar simulaciones con los datos experimentales.

Parámetro	Arai <i>et al.</i> 1998 ²⁹	Vitins <i>et al.</i> 2003 ⁴	Arachi <i>et al.</i> 2011 ²⁸	Ramos <i>et al.</i> 2017 ³¹
I_a (mA)	2.08 ^b	0.204 ^a	0.832 ^b	1.47 ^a
Peso (g)	0.03 ^c	0.015 ^b	0.031 ^c	0.045 ^c
Velocidad	C/10.6 ^b	C/45 ^b	C/26.5 ^b	C/15 ^b

^aDato de bibliografía.

^bCalculo con datos de bibliografía.

^cEstimado.

Además se obtuvieron los diferentes perfiles de concentración y potencial a lo largo de la celda, los cuales tienen que ver con el transporte involucrado en la celda, por el acoplamiento del potencial en los balances. La obtención de dichos perfiles ayuda a obtener información durante el desempeño de la celda que es imposible o muy difícil de obtener experimentalmente. En la **Figura 27** se observan los perfiles de concentración de ion litio en el electrolito a lo largo de la celda a diferentes tiempos en la descarga, para una velocidad de 10C. La sección del cátodo comienza alrededor de $x = 0.71$ del espesor total, siendo anterior a este valor el separador, así las pendientes en los diferentes dominios cambian, siendo más pronunciada en el dominio del separador.

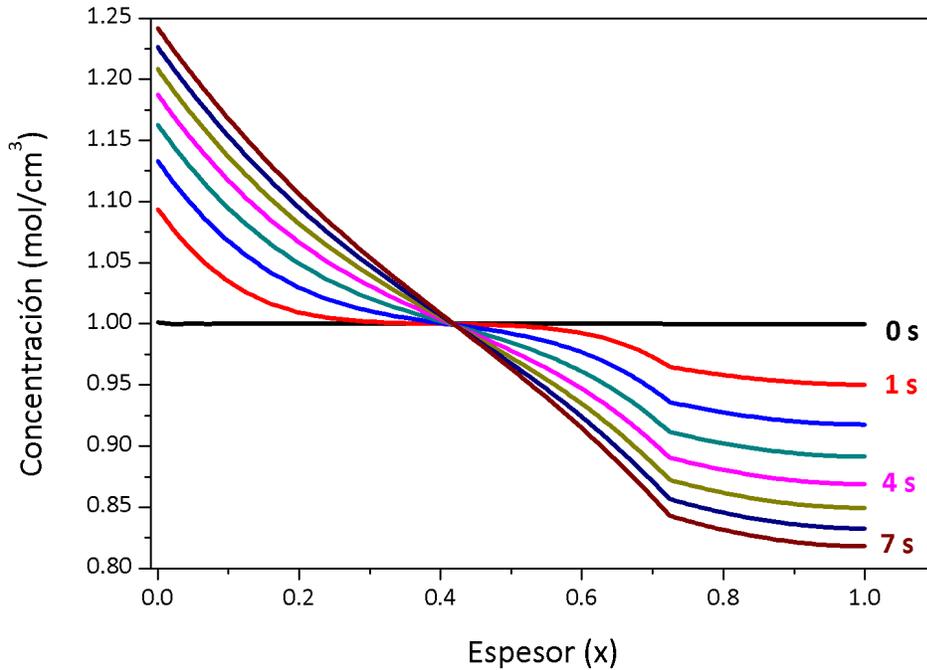


Figura 27. Perfiles de concentración de ion litio en el electrolito para la celda a una simulación de 10C ($I_{app} = 220.5 \text{ mA}$).

En la **Figura 28** se observa la distribución temporal del potencial a lo largo de la celda, dicha distribución es una ligera variación de la curva de descarga, ya que los valores de la diferencia de potencial de la fase líquida son muy pequeños y la diferencia de potencial en el ánodo es un valor que se considera constante debido a la condición de gradientes de concentración ausentes, así también, bajo esa consideración se puede emplear un cinética de Butler-Volmer sin parámetros empíricos para efectos de cambios de concentración cerca de la superficie del electrodo. Así, la distribución de potencial en la fase sólida del material compuesto es una de las contribuciones más importantes para el potencial de celda. Lo anterior es, porque el valor potencial es en realidad una diferencia de potenciales de las interfases existentes, en principio se puede decir que su distribución y magnitud se ve influenciada por las interfases de todo el sistema, a su vez ligadas por contribuciones de transporte.

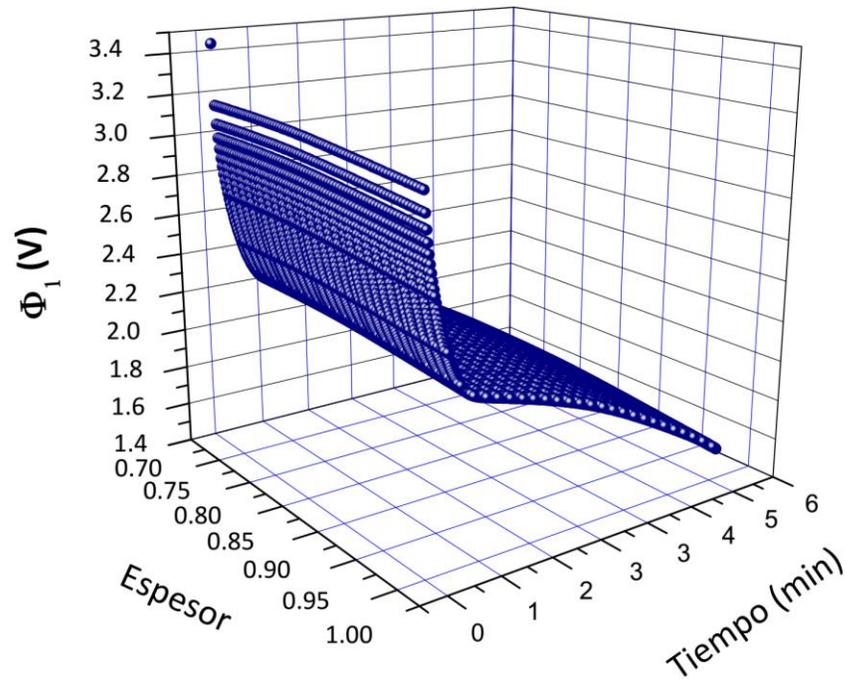


Figura 28. Variación espacial y temporal de diferencia de potencial en la fase sólida del cátodo a una velocidad de 10C (220.5 mA).

El cálculo de potencial de celda con la ecuación 3.13 se realizó en la interfase cátodo-colector de corriente, haciendo una extrusión al valor de la diferencia de potencial del ánodo de litio y potencial en la fase sólida, de ahí que la distribución de este potencial es prácticamente el potencial de celda más el valor de la diferencia de potencial en el ánodo.

La variación de la densidad de corriente de intercalación se observa en la **Figura 29**, para una velocidad de 10C, correspondiente únicamente al cátodo, en su sección correspondiente de la geometría. Al tiempo 0 se tiene una caída de la corriente en la frontera 3, debido a que la velocidad de descarga es muy rápida y no se observa un cambio aparente en el gradiente de la corriente.

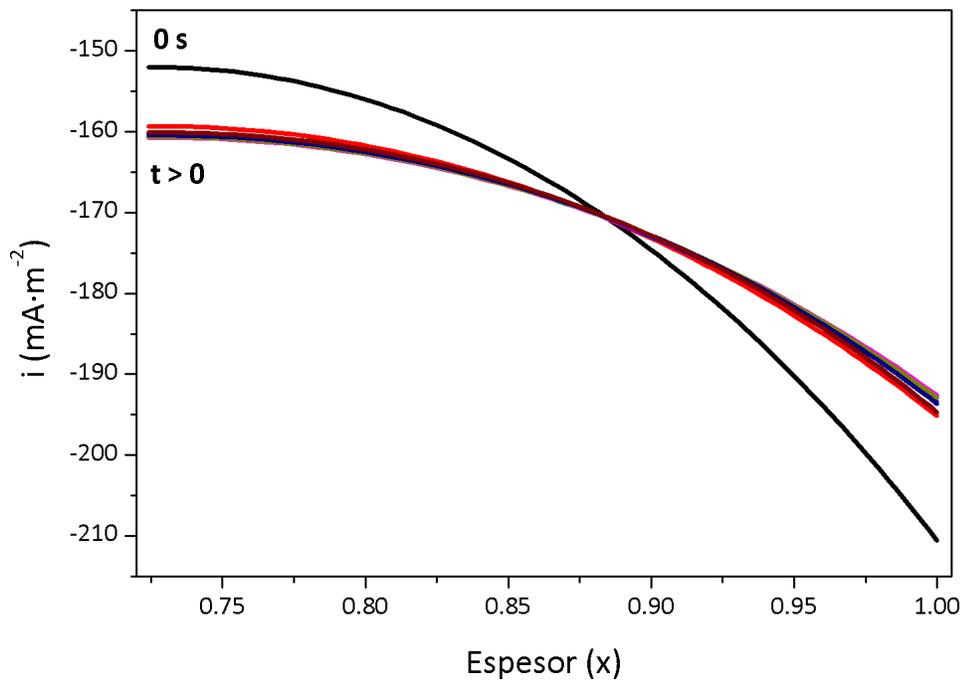


Figura 29. Variación de la densidad de corriente de intercalación a lo largo de la celda a diferentes tiempos (segundos), en una descarga de 10C (220.5 mA).

Para descargas más lentas existen variaciones en los perfiles de la densidad de corriente de intercalación, tal es el caso en la **Figura 30** donde ésta fluctúa a lo largo del cátodo a diferentes tiempos para una descarga de C/15 (1.47 mA). En la figura insertada se presentan los valores al final del cátodo (frontera 3); su variación podría deberse a que han tomado lugar otros fenómenos dominantes al final de la descarga. En general, estos perfiles están relacionados con la inserción de ion litio dentro del material activo, sus cambios en el transporte y disponibilidad de ion litio, ya que, por ejemplo, en la frontera con el separador se tiene una mayor disponibilidad de iones litio que cerca del colector de corriente, pero cerca de éste se tiene una mayor conducción electrónica, lo que favorece una mayor velocidad de reacción de intercalación a tiempos largos.

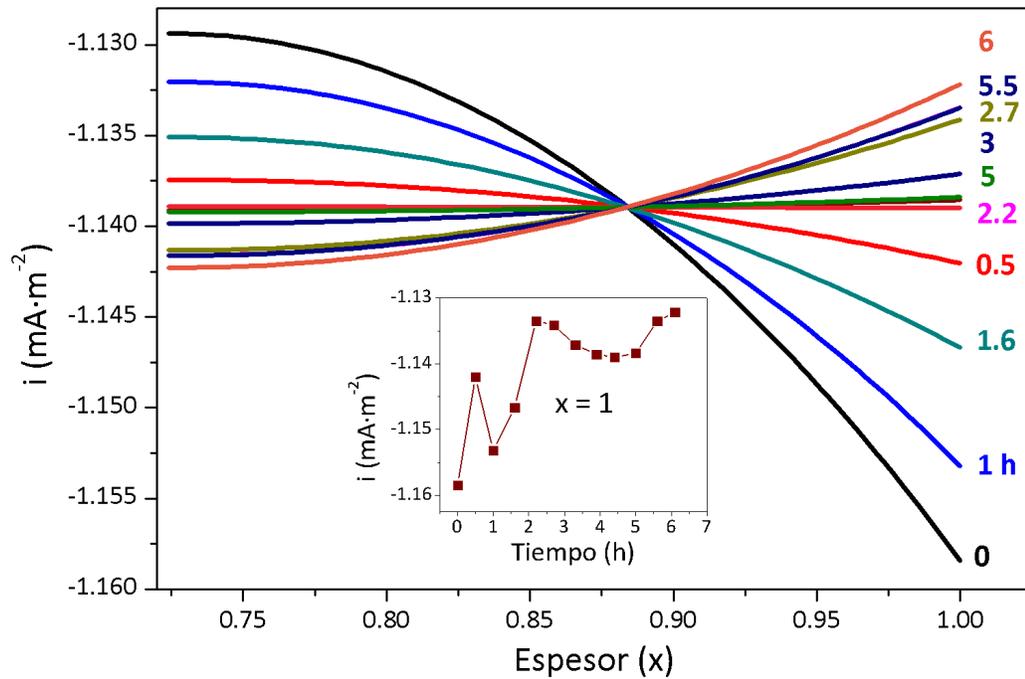


Figura 30. Variación de la densidad de corriente de intercalación para el cátodo en una descarga de C/15 (1.47 mA) a diferentes tiempos (horas). Imagen insertada: variación temporal de la densidad de corriente en $x = 1$.

En la parte superior de la **Figura 31** se muestra que el gradiente de concentración de iones litio en fase líquida para una descarga lenta a C/15 en diferentes tiempos no varía. En la parte inferior se muestra el mismo perfil en una gráfica de 3D; los perfiles después del tiempo 0 aparentan un estado estacionario, con una ligera diferencia en el perfil de concentración a lo largo de la celda. Esto se debe a que cerca de la frontera de litio metálico se están produciendo iones litio que pasan a ser parte de la solución, mientras que en el cátodo los iones litio van intercalándose y transportándose de la fase líquida a la fase sólida del material activo, y dado que este proceso de reacción, dominado por la cantidad de corriente que circula a lo largo de la celda, sucede de manera lenta, las reacciones en la superficie alcanzan a balancearse haciendo que la diferencias de concentración sean pequeñas.

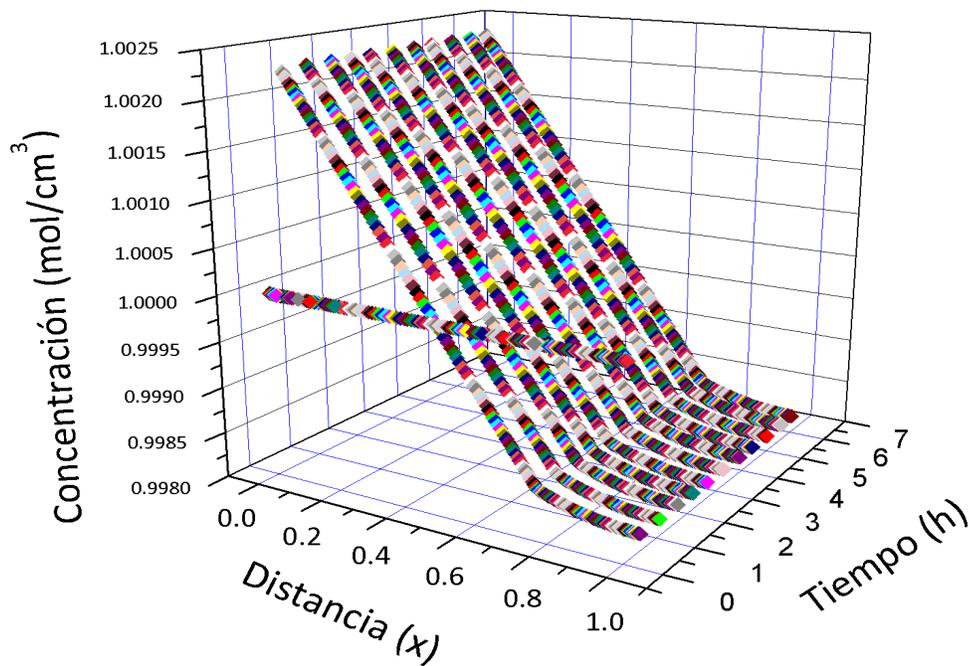
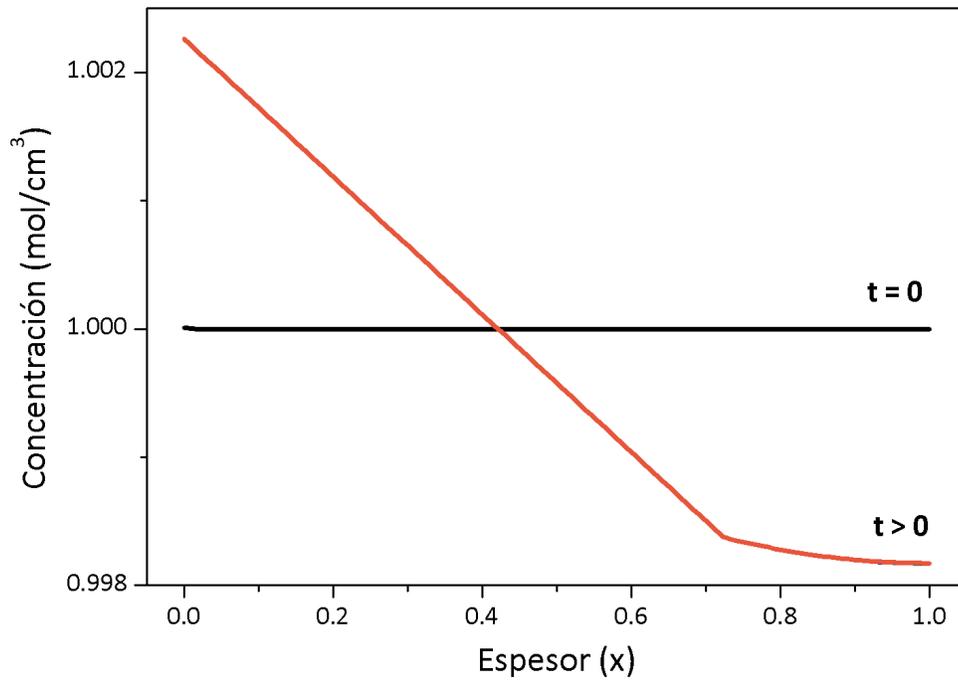


Figura 31. Perfil de concentración de ion litio en el electrolito para una descarga de C/15 a diferentes tiempos (horas).

En la parte superior de la **Figura 32** se tienen los perfiles de concentración en la fase sólida a varios tiempos de descarga, mientras que en la parte inferior la curva de descarga, en la zona de polarización óhmica, alcanza un estado estacionario en los perfiles de concentración pues es la zona de máxima velocidad de descarga de la celda, que comprende

desde 1.8 horas hasta casi 5 horas. Cabe destacar, que en ese periodo de estado estacionario también se observa un flujo preferencial hacia la intercalación en la zona próxima al colector de corriente en el material compuesto del cátodo. Esta preferencia se atribuye a que, cerca del colector de corriente se favorece la conducción eléctrica, es decir, los electrones están llegando más rápido al material activo lo cual se traduce en una mayor cantidad de iones litio que se deben intercalar e insertar en la partícula, todo esto en la zona (o en tiempos) donde se lleva a cabo la polarización óhmica o zona de mayor velocidad de descarga, ya que, para otros tiempos, ha de observarse un frente uniforme a lo largo de la frontera, indicando que las reacciones se están llevando a cabo, de manera simultánea a lo largo de toda la superficie. A pesar de que no hay una distinción en la conductividad eléctrica de la matriz del electrodo y el colector de corriente, justo en la frontera del colector de corriente se tiene el término de salida de la corriente, que, si bien no describe propiamente el transporte de electrones, el transporte se ve forzado a un requerimiento de la corriente en esa sección.

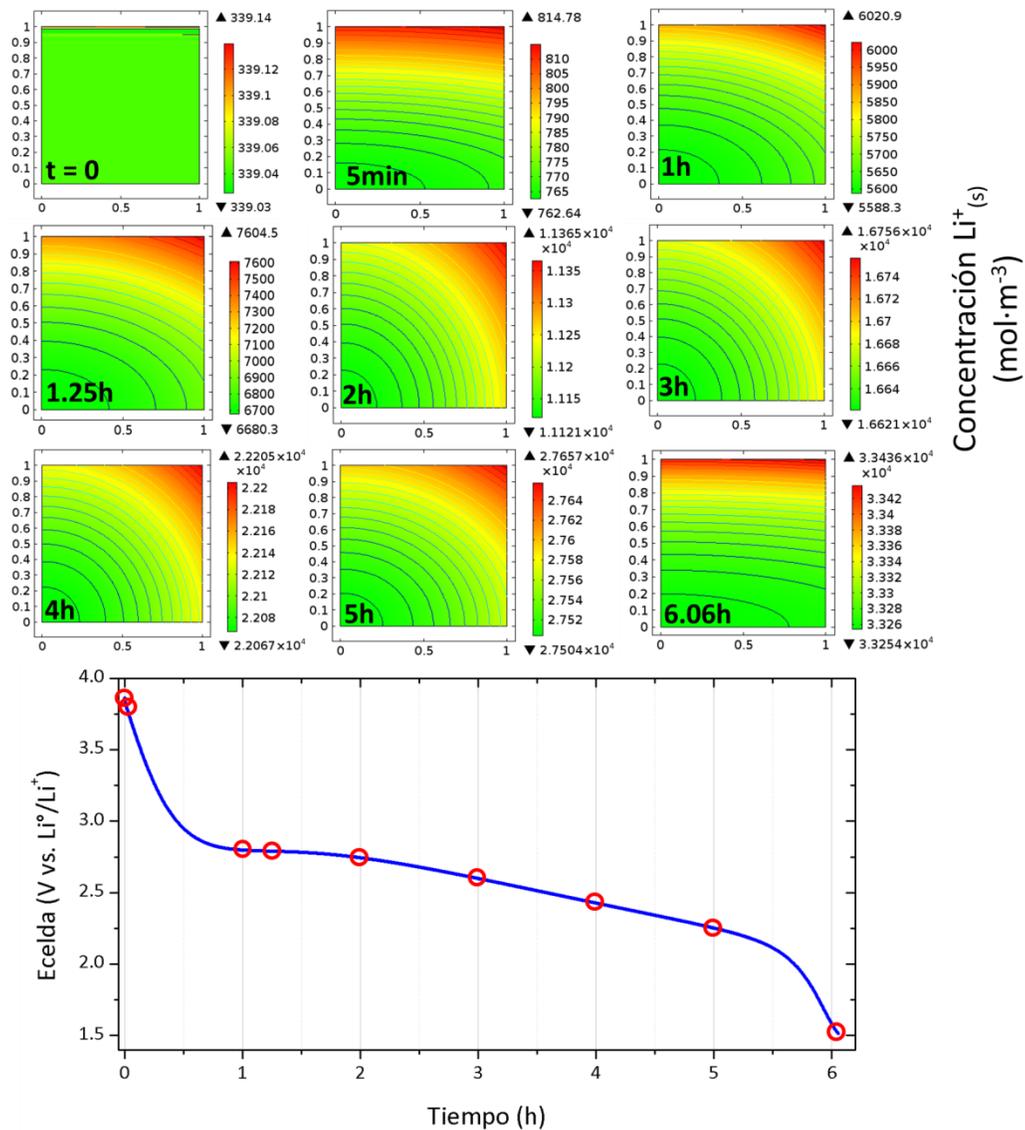


Figura 32. Perfiles de concentración de ion litio en fase sólida (arriba) a diferentes tiempos de descarga y curva de descarga de un modelado a C/15 (abajo).

En la **Tabla 7** se enlistan los valores usados para el modelo, que fueron implementados para las simulaciones. En cada una de las descargas se usaron estos valores; siendo la corriente aplicada el único parámetro para comprar con los datos experimentales, mientras que los demás valores permanecieron constantes en cada una de las simulaciones.

Tabla 7. Valores utilizados para el modelo.

Propiedad	Símbolo	Valor
Corriente aplicada (A) ^c	I_a	*
Factor de corriente de intercambio para el ánodo de litio ($A\ m^{-2}$) ^b	i_f^0	19.002
Resistencia inter-partícula ($\Omega\cdot m^2$) ^d	R_c	3
Área del colector de corriente del cátodo (m^2) ^c	A_c	1.3e-3
Área superficial específica en el cátodo ($m^2\ g^{-1}$) ^d	a_c	2.9242e7
Densidad de corriente aplicada ($A\ m^{-2}$) ^c	i_a	$I\cdot A_c^{-1}$
Factor de corriente de intercambio para el cátodo ($A\ m^{-2}$) ^d	i^0	5e-3
Espesor del cátodo (m) ^d	δ_c	8e-5
Espesor del separador (m) ^a	δ_s	2.1e-4
Radio de la partícula en el cátodo (m)	R_c	3.6e-8
Coeficiente de difusión binaria en estado sólido ($m^2\ s^{-1}$) ^b	D_c	5e-19
Coeficiente de difusión binaria en el electrolito ($m^2\ s^{-1}$) ^b	D_e	7.5e-10
Concentración inicial de la sal de $LiPF_6$ en el electrolito ($mol\ m^{-3}$) ^a	C_{ini}	1000
Concentración máxima de ion litio en el cátodo ($mol\ m^{-3}$) ^c	C_{max}	33904.2
Fracción volumétrica del material activo total en el cátodo ^d	f_c	0.3509
Número de electrones para la transferencia de carga en el cátodo ^d	n_c	1
Número de transporte de litio ^b	t_+	0.363
Límite inferior de voltaje de celda (V) ^a	V_i	1.5
Límite superior de voltaje de celda (V) ^a	V_u	4.5
Porosidad del cátodo ^b	ϵ_c	0.5
Porosidad del separador ^b	ϵ_s	0.4
Conductividad electrónica en el cátodo ($S\ m^{-1}$) ^b	σ_c	0.1
Coeficiente de Bruggeman para el coeficiente de conductividad eléctrica efectiva en el cátodo ^b	ζ_c	1.5
Coeficiente de Bruggeman para el coeficiente de difusión efectiva en el electrolito del cátodo ^b	γ_c	0.5
Coeficiente de Bruggeman para el coeficiente de difusión efectiva en el electrolito del separador ^b	γ_s	0.5

^a Experimental

^b Bibliografía

^c Calculada

^d Estimada

3.2. Ensamble de celdas

Se ensamblaron correctamente las celdas para realizar los ciclos de carga/descarga; cabe destacar, que no todas las celdas quedaron en el primer ensamble; las pruebas repetidas se hicieron con la misma cantidad de material compuesto y composición.

Antes de la caracterización de celdas con Li_2CuO_2 , se ensamblaron y ciclaron celdas con LiFePO_4 para efecto de reproducibilidad, los resultados se encuentran en el Anexo A, utilizando una metodología para la realización de una pintura de material compuesto que se encuentra en el Anexo B.

Al realizar un proceso de carga/descarga en una celda por primera vez, y en el caso del cuprato de litio, se realizó un protocolo para la evaluación de sus características, con un estudio bibliográfico previo de las características electroquímicas de las celdas con ese tipo de material. El desarrollo del protocolo se encuentra en un diagrama de flujo en el Anexo C. De dicho protocolo, se obtuvieron los siguientes resultados de la caracterización para una celda de cuprato de litio de 0.06 g de material compuesto para el cátodo con 75 μl de electrolito en una celda moneda.

Los tipos de ensamble de las celdas se encuentran esquematizados en el Anexo D.

Conclusiones

El modelo basado en los trabajos de Newman, Farkhondeh y Safari, es capaz de describir cuantitativamente las curvas de descarga para el sistema $\text{Li}/\text{Li}_2\text{CuO}_2$.

El modelo ha de considerarse un desarrollo semi-empírico, puesto que son necesarios datos experimentales para llevar a cabo su descripción, sin embargo, sus predicciones cuantitativas lo convierten en un modelo efectivo, desde el punto de vista de estudio, pues, bastó sólo una función de resultados experimentales para que se lograra una concordancia con la capacidad específica esperada.

El uso de una difusividad variable en estado sólido permitió describir fenómenos de cambio de fase cristalina del cuprato de litio, los cuales se manifiestan en forma de mesetas en las curvas de descarga.

Además de la difusividad variable, el uso de una resistencia inter-partícula fue útil para observar los efectos de la disminución de la capacidad con respecto a la velocidad de descarga. Así, el modelo fue mejorado con la combinación de ambas características, considerando que el cuprato de litio es un sistema más complejo comparados con otros materiales activos, como el orto-fosfato de hierro-litio, debido a los cambios de fase cristalográfica.

A pesar de que se lograron capacidades similares para las diferentes descargas experimentales, el modelo no logró describir cualitativamente todas las etapas, principalmente en la zona de polarización por concentración y en algunos casos, en la última etapa de la polarización óhmica.

Existen fenómenos de transporte, cambios estructurales y procesos irreversibles que suceden en la celda, así, el análisis del efecto de éstos y otros fenómenos atribuidos principalmente al material activo de los electrodos que contribuyen en una disminución progresiva de la capacidad a diferentes velocidades van más allá de este trabajo. Sin embargo, el uso de un sobrepotencial basado en la corriente de transferencia de carga y la

resistencia de partícula, permite que, se determinen los efectos de la velocidad de descarga en la disminución de la capacidad de la celda.

El uso oportuno del factor de corriente de intercambio como un parámetro a estimar, evitó enfrascarse en un estudio más detallado de la cinética de intercalación del material activo, así como la contribución de sus aditivos, donde los fenómenos relacionados con el transporte a ese nivel debieran quedar expresados en una ecuación que describa al factor de corriente de intercambio dependiente de la variación de la concentración litio en el material activo, que debe basarse en datos experimentales o descripciones teóricas detalladas que sean validadas para descargas con cuprato de litio.

Es necesario mencionar, que a pesar de que a lo largo del trabajo se utiliza el término llamado “corriente de intercambio”, éste es en realidad es un valor numérico para ajuste del modelo en general sin ser estrictamente una corriente de intercambio sino un factor.

A pesar de sus claras limitaciones cualitativas, el modelo dio un entendimiento del transporte de ion litio y su influencia en la descarga, no sólo a nivel de partícula, sino en su travesía a lo largo del electrolito y su reacción en el electrodo; un aspecto muy importante a la hora de establecer metodología para describir este tipo de sistemas y/o entender cuáles son las fuerzas motrices que hacen que el litio se transporte en la celda.

La fenomenología particular del cuprato de litio pudiera ser representada con un sistema de ecuaciones diferente, en donde se describa un estado de descarga (carga) basado en el cambio de estequiometría en el material, modificando la forma de la curva de descarga, debido a la modificación importante de los potenciales definidos en la fase sólida del cátodo y del material activo.

Debido a la carencia de muchos de los datos de las propiedades físicas para el cuprato de litio, la parametrización fue de suma importancia en este modelo, ya que los datos generados pueden ser predictivos para el sistema y ser usados adecuadamente para otro tipo de modelos en un futuro.

La verificación del modelo llevada a cabo con los datos experimentales comprobó que se realizó un modelo adecuado para describir el sistema, la cual es de suma importancia si se busca objetivamente que este modelo funcione como base para predecir comportamientos con diferentes condiciones de operación, sin embargo, al comparar con las curvas experimentales a las obtenidas en el modelo, existen diferencias cualitativas sustanciales debido principalmente a la función de potencial de equilibrio obtenida para el sistema, ya que la función obtenida para el modelo se basa en una curva experimental, la cual presenta condiciones, métodos y/o reactivos muy diferentes a los que se encuentran en la bibliografía, inclusive para los datos obtenidos del mismo grupo de trabajo, ya que el tipo de mezcla es muy diferente. Entonces, para este modelo es necesario obtener una función de potencial de equilibrio con las condiciones experimentales iguales a los datos que se quieren predecir, pues esta función captura los detalles experimentales del sistema que son más complejos de describir de manera teórica, así, la fortaleza y talón de Aquiles del modelo es su característica semi-empírica, dada por la función de equilibrio del sistema.

Dado que existen gradientes de concentración dentro de la partícula, y una reacción de intercalación dentro de la matriz porosa haciendo importante la desaparición de iones litio del electrolito, la ecuación de Butler-Volmer utilizada no es del todo adecuada para la descripción de la reacción. Por ello se sugiere agregar un factor de corrección basado en la concentración de iones litio en la superficie de la partícula, dicho factor pudiera ser parte de las contribuciones en el factor de corriente de intercambio.

Debido a los parámetros que toma en cuenta el modelo, realizar un análisis a la par con espectroscopía de impedancia electroquímica estableciendo una propuesta de configuración de circuito equivalente con los mismos parámetros utilizados en el modelo, y validarlo con experimentos, daría una idea de que tan descriptivo es éste u otros modelos.

Ya que el modelo es muy sensible a la forma de la función de equilibrio obtenida a partir de datos experimentales, han de probarse diferentes expresiones para función de equilibrio y comprobar su sensibilidad.

La descripción de una corriente de intercambio adecuada involucraría proponer un mecanismo de reacción, relacionarlo con la cinética electroquímica y determinar su influencia en la descarga así como calcular las constantes de velocidad verificando que el mecanismo propuesto sea adecuado, donde, por un lado se tiene una mayor cantidad de parámetros a estimar, pero por el otro se podría considerar un modelo más robusto.

Bibliografía

1. Winter, M. y R.J. Brodd, *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?* Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4245-4269.
2. Ghoniem, A.F., *Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies.* Progress in Energy and Combustion Science, 2011. **37**(1): p. 15-51.
3. Ganguly, P., et al., *Evidence for Multiple M Sites on AMO₂ Compounds NMR Studies.* Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**: p. 11099-11105.
4. Vitins, G., et al., *Li₂CuO₂ as an additive for capacity enhancement of lithium ion cells.* Journal of Power Sources, 2003. **119**(121): p. 938-942.
5. Bard, A.J. y L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals And Applications.* 2 ed. 2001, New York: John Wiley & Sons, Inc.
6. Yoshio, M., R.J. Brodd, y A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries Science and Technologies.* 2009, New York: Springer Science+Business Media. 452.
7. Lu, Y.-C., et al., *Lithium-oxygen batteries: bridging mechanistic understanding and battery performance.* Energy & Environmental Science, 2013. **6**(3): p. 750-768.
8. Chung, J.S. y H.J. Sohn, *Electrochemical behaviors of CuS as a cathode material for lithium secondary batteries.* Journal of Power Sources, 2002. **108**(1-2): p. 226-231.
9. Wikipedia. *Lead-acid battery.* 2016; Disponible en: en.wikipedia.org/wiki/Lead%E2%80%93acid_battery.
10. Aifantis, K.E., S.A. Hackney, y R.V. Kumar, *High Energy Density Lithium Batteries Materials, Engineering, Applications.* 2010, Federal Republic of Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
11. Prakash, A.S., et al., *Synthesis, Phase Stability, and Electrochemically Driven Transformations in the LiCuO₂-Li₂CuO₂ System.* Chemistry of Materials, 2005. **17**: p. 4406-4415.

12. Nakamura, K., et al., *Li⁺ Ionic Diffusion in LiCuO₂ Exposed to Heating-Cooling Cycles*. Journal of the Physical Society of Japan, 2010. **79**(Suppl. A): p. 80-83.
13. Lai, W. y F. Ciucci, *Mathematical modeling of porous battery electrodes - Revisit of Newman's model*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(11): p. 4369-4377.
14. Park, M., et al., *A review of conduction phenomena in Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(24): p. 7904-7929.
15. Sapifia, F., et al., *Crystal and magnetic structure of Li₂CuO₂*. Solid State Communications 1990. **74**(8): p. 779-784.
16. Suba, K., et al., *On the substitution of lithium in copper oxide*. Materials Research Bulletin, 1994. **29**(4): p. 443-450.
17. Rosner, H., R. Hayn, y S.-L. Drechsler, *The electronic structure of Li₂CuO₂*. Physica B, 1999. **259-261**: p. 1001-1002.
18. Li, T., X.P. Ai, y H.X. Yang, *Reversible Electrochemical Conversion Reaction of Li₂O/CuO Nanocomposites and Their application as High-Capacity Cathode materials for Li-Ion Batteries*. The Journal of Physical Chemistry, 2011. **C**(115): p. 6167-6174.
19. Woodbank. *Electropaedia*. 2005 [cita 2015 Septiembre]; Disponible en: mpoweruk.com.
20. Newman, J.S. y K.E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*. 2 ed, ed. P.H.I.S.i.t.P.a.C.E. Sciences. 1991, New Jersey: Prentice Hall. 560.
21. Levine, I.N., *Principios de Fisicoquímica*. 2014: McGraw Hill-Education.
22. Chang, R., *Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas*. 3 ed. 2008. 1018.
23. wikipedia. *Ecuación de Nernst*. 2016; Disponible en: https://es.wikipedia.org/wiki/Ecuaci%C3%B3n_de_Nernst.
24. Wikipedia. *Batería eléctrica*. 2016; Disponible en: https://es.wikipedia.org/wiki/Bater%C3%ADa_el%C3%A9ctrica.
25. Dell, R.M. y D.A.J. Rand, *Understanding Batteries*. 2001, UK: The Royal Society of Chemistry.

26. Kissinger, P.T. y A.W. Bott, *Electrochemistry for the non-electrochemist*. Current Separations, 2002. **20**(2): p. 51-53.
27. Franco, A., *Rechargeable lithium batteries: from fundamentals to applications*. 2015: Elsevier.
28. Arachi, Y., et al., *Changes in electronic structure of $Li_{2-x}CuO_2$* . Journal of Power Sources, 2011. **196**: p. 6939-6942.
29. Arai, H., et al., *Electrochemical and structural study of Li_2CuO , $LiCuO$ and $NaCuO_2$* . Solid State Ionics, 1998. **106**: p. 45-53.
30. Ruther, R.E., et al., *Synthesis, Structure, and Electrochemical Performance of High Capacity $Li_2Cu_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ Cathodes*. Chemistry of Materials, 2015. **27**(19): p. 6746-6754.
31. Ramos-Sanchez, G., et al., *Controlling Li_2CuO_2 single phase transition to preserve cathode capacity and cyclability in Li-ion batteries*. Solid State Ionics, 2017. **303**: p. 89-96.
32. Love, C.T., et al., *Structural originations of irreversible capacity loss from highly lithiated copper oxides*. Journal of Solid State Chemistry, 2011. **184**: p. 2412-2419.
33. Newman, J. y W. Tiedemann, *Porous-Electrode Theory with Battery Applications*. AIChE Journal, 1975. **21**(1): p. 25-42.
34. Costa, J.M., *Fundamentos de electródica : cinética electroquímica y sus aplicaciones*. 1° ed. 1981, Madrid: Alhambra.
35. Taylor, R. y R. Krishna, *Multicomponent Mass Transfer*. 1° ed. Wiley Series in Chemical Engineering. 1993, New York: John Wiley & Sons, Inc.
36. Whitaker, S., *Derivation and application of the Stefan-Maxwell equations* Revista Mexicana de Ingeniería Química, 2009. **8**(3): p. 213-243.
37. West, K., T. Jacobsen, y S. Atlung, *Modeling of Porous Insertion Electrodes with Liquid Electrolyte*. Journal of The Electrochemical Society, 1982. **129**(7): p. 1480-1485.
38. Doyle, M., T.F. Fuller, y J. Newman, *Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 1993. **140**(6): p. 1526-1533.

39. Fuller, T.F., M. Doyle, y J. Newman, *Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell* Journal of The Electrochemical Society, 1994. **141**(1): p. 1-10.
40. Scrosati, B., *Lithium Rocking Chair Batteries: An Old Concept?* . Journal of The Electrochemical Society, 1992. **139**(10): p. 2776-2781.
41. Ohzuku, T., M. Kitagawa, y T. Hirai, *Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 1990. **137**(39): p. 769-775.
42. Doyle, M., et al., *Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(6): p. 1890-1903.
43. Sueldo, M., *Modelado y ensayo de baterías validación de simulaciones de carga y descarga*, in *Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial*. 2009, Universidad Politécnica de Cartagena: Cartagena, Colombia. p. 159.
44. Balenzategui, J.L., *Aproximación al Modelado de los Procesos de Carga y Descarga en Baterías Electroquímicas mediante ecuaciones integrales*. 1999, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas: Madrid España. p. 40.
45. Iglesias, R., et al., *Modelado y simulación de una Batería de Ion-Litio Comercial Multicelda*, in *Seminario Anual de Automática, Electrónica Industrial e Instrumentación*. 2012: Vigo, España. p. 6.
46. Subramanian, V.R., H.J. Ploehn, y R.E. White, *Shrinking Core Model for the Discharge of a metal hydride electrode*. Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(8): p. 2868-2873.
47. Bockris, J.O.M. y A.K.N. Reddy, *Electroquímica Moderna*. Vol. 1. 1979, Barcelona: Reverté, S. A.
48. Farkhondeh, M. y C. Delacourt, *Mathematical Modeling of Commercial LiFePO₄ Electrodes Based on Variable Solid-State Diffusivity*. Journal of The Electrochemical Society, 2012. **159**(2): p. A177-A192.
49. Doyle, C.M., *Design and Simulation of Lithium Rechargeable Batteries*, in *Energy and Environment Division*. 1995, University of California: Berkely California. p. 370.
50. Ramadass, P., et al., *Development of First Principles Capacity Fade Model for Li-Ion Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(2): p. A196-A203.

51. Safari, M. y C. Delacourt, *Modeling of a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 2011. **158**(5): p. A562-A571.
52. Safari, M. y C. Delacourt, *Mathematical Modeling of Lithium Iron Phosphate Electrode: Galvanostatic Charge/Discharge and Path Dependence*. Journal of The Electrochemical Society, 2011. **158**(2): p. A63-A73.
53. Farkhondeh, M., et al., *Full Range Simulation of a Commercial LiFePO₄ Electrode Accounting for Bulk and Surface Effects: A Comparative Analysis*. Journal of The Electrochemical Society, 2014. **161**(3): p. A201-A212.
54. GmbH, E.-C., *Electrochemical Test Cell ECC-Std*, in *Electrochemical test Equipment. User Manual*. 2015: Hamburg-Germany. p. 12.

Anexos

Anexo A. Caracterización electroquímica de LiFePO_4 .

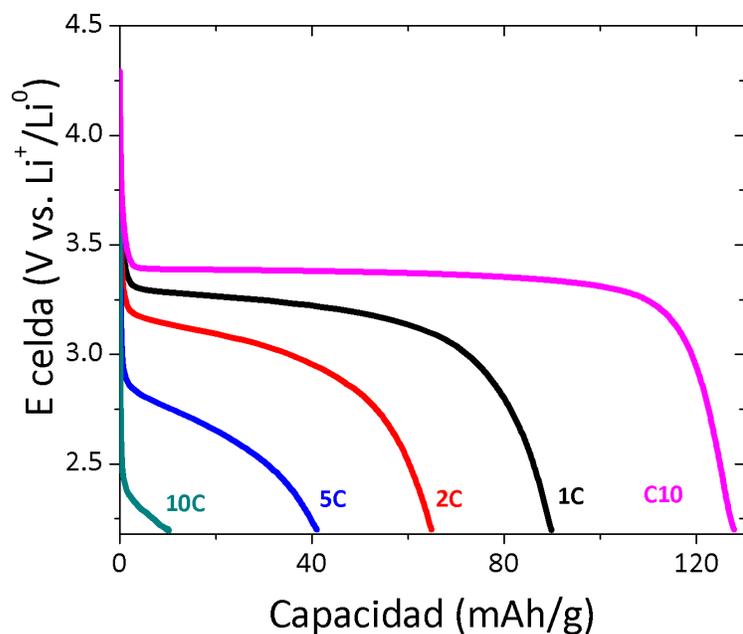


Figura A1. Curvas de descarga al final de 10 ciclos con diferentes velocidades de una celda moneda; WE: LiFePO_4 , CE: litio metálico, electrolito: EC:DMC: LiPF_6 [(1:1):1] [(v/v)M].

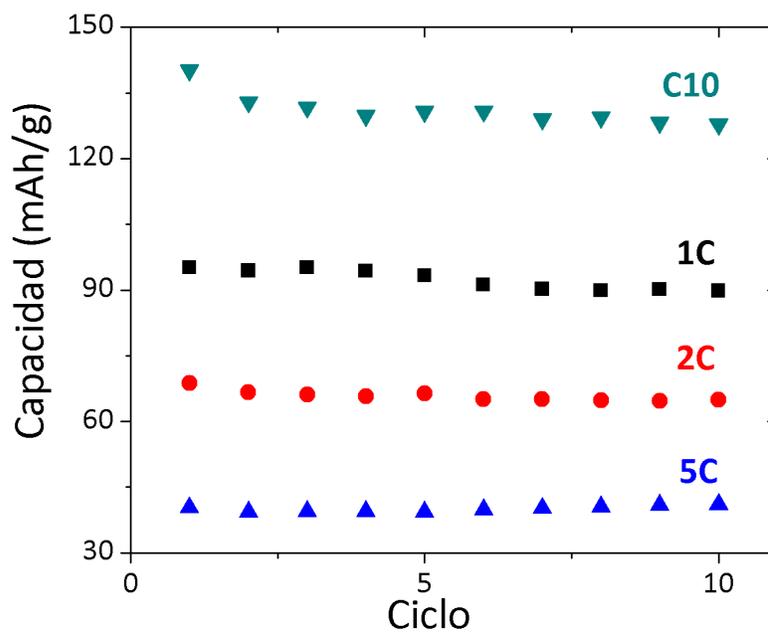


Figura A2. Capacidad en la descarga de 10 ciclos a diferentes velocidades de una celda moneda, WE: LiFePO_4 , CE: litio metálico, electrolito: EC:DMC: LiPF_6 [(1:1):1] [(v/v) M].

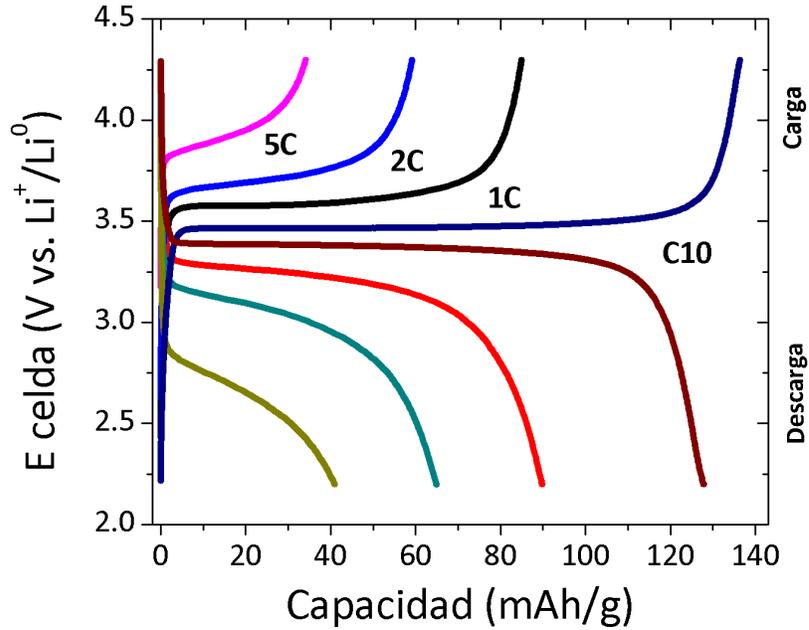


Figura A3. Curvas de carga y descarga al final de 10 ciclos con diferentes velocidades de una celda con soporte; WE: LiFePO_4 , CE: litio metálico, electrolito: EC:DMC: LiPF_6 [(1:1):1] [(v/v)M].

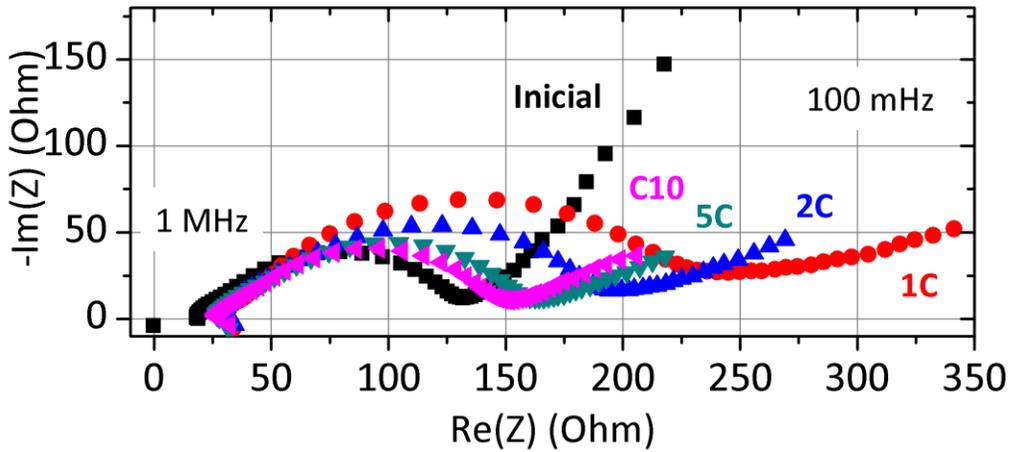


Figura A4. Espectro de impedancia electroquímica, al inicio y al final de 10 ciclos con diferentes velocidades de descarga de una celda con soporte, en el intervalo de frecuencias de 1 MHz a 100 mHz; WE: LiFePO_4 , CE: litio metálico, electrolito: EC:DMC: LiPF_6 [(1:1):1] [(v/v)M].

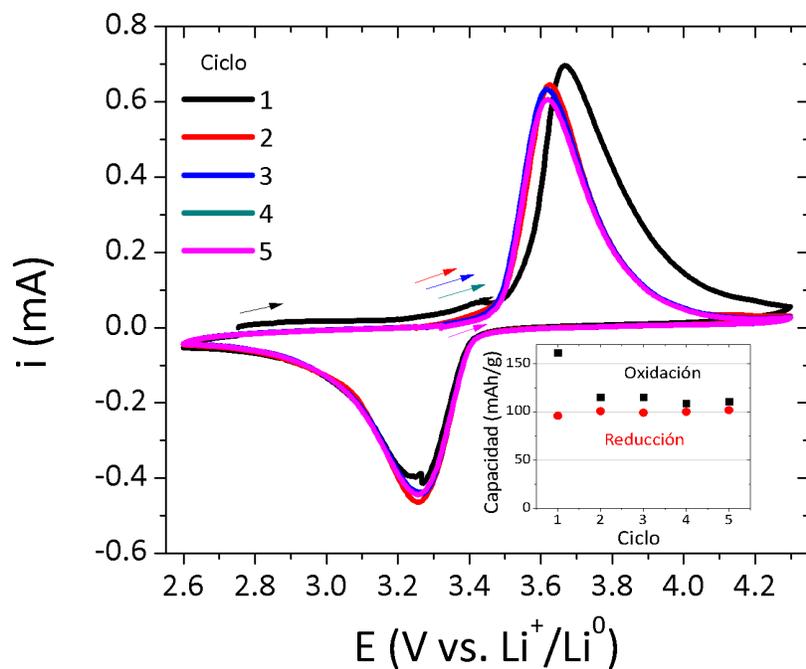


Figura A5. 5 Voltamperogramas a $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, con una ventana de potencial de 2.6 a 4.3 V, al final de todas las pruebas electroquímicas anteriores de una celda con soporte, la flechas indican el inicio del ciclo hacia el potencial de oxidación con base en el OCP del sistema; inserto: capacidad durante la oxidación/reducción de la celda. WE: LiFePO_4 , CE: litio metálico, electrolito: EC:DMC: LiPF_6 [(1:1):1] [(v/v)M].

ANEXO B. Pintura de material compuesto (cátodo de LiFePO_4).

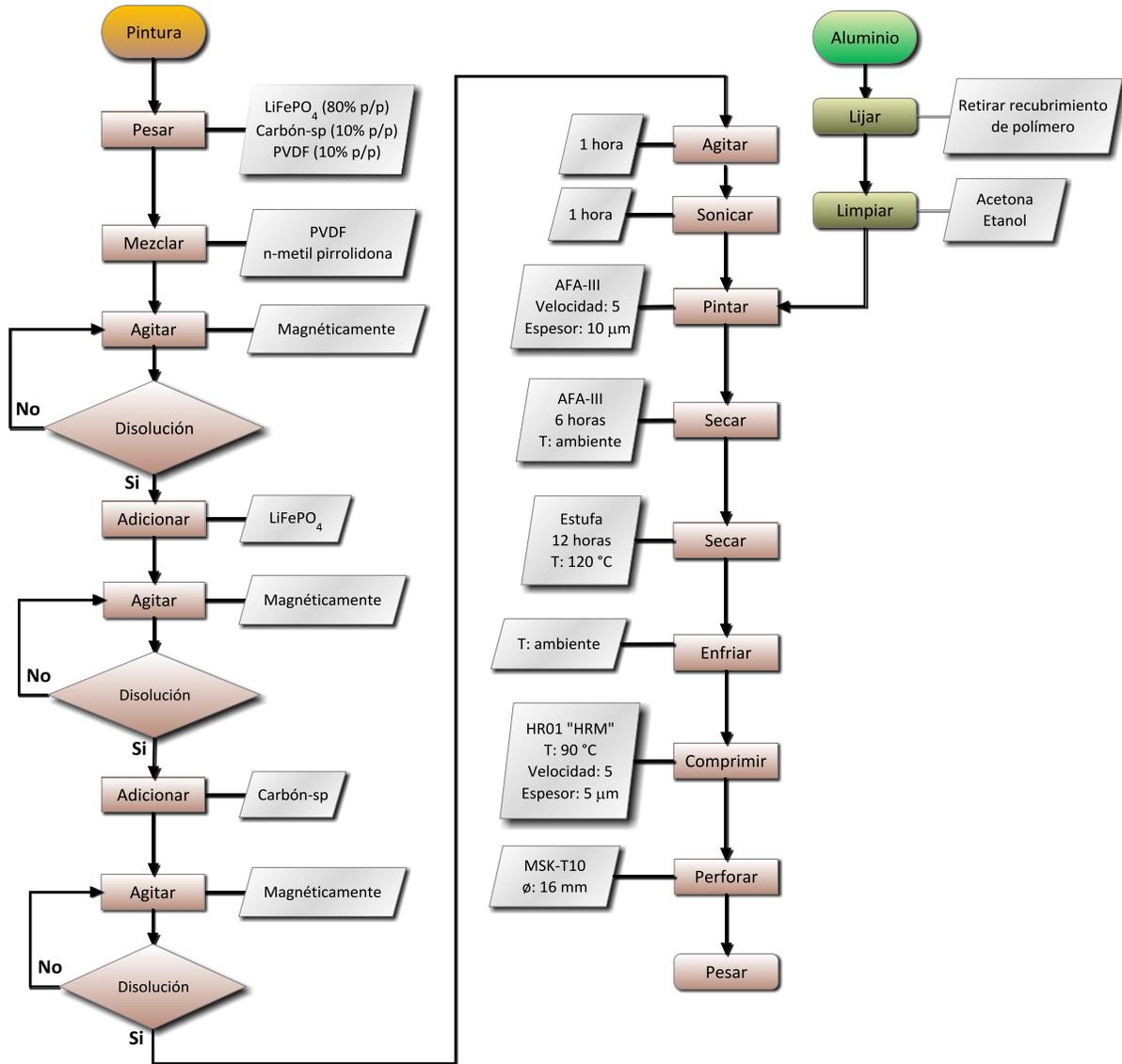


Figura B1. Diagrama de flujo de la preparación de un cátodo de material compuesto con LiFePO_4 como material activo.

ANEXO C. Pastilla de material compuesto (cátodo de Li_2CuO_2).

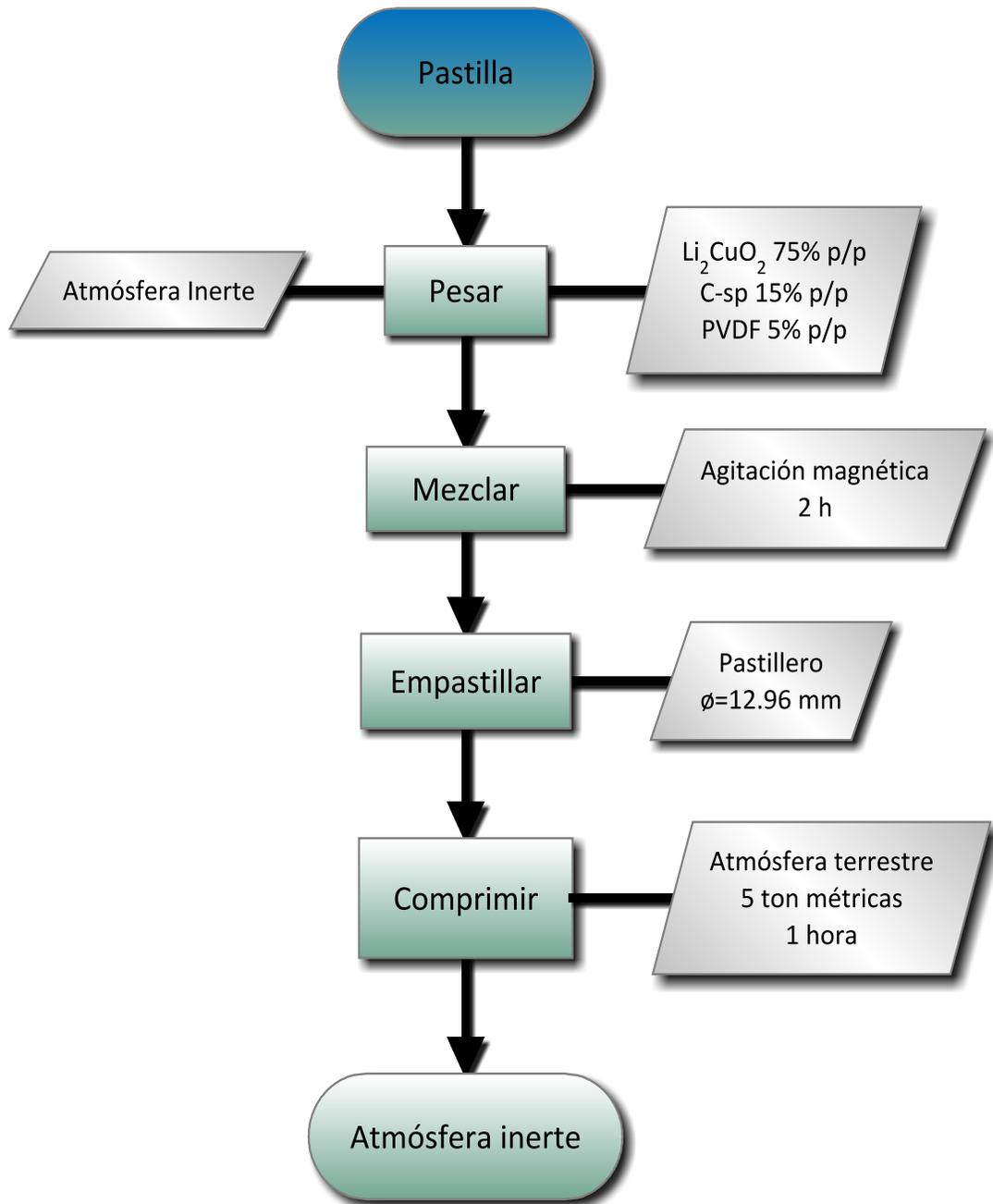


Figura C1. Diagrama de flujo para la fabricación de una pastilla con base en mezcla seca (sin electrolito) de material compuesto, usando Li_2CuO_2 como material activo.

ANEXO D. Ensamble de Celdas.

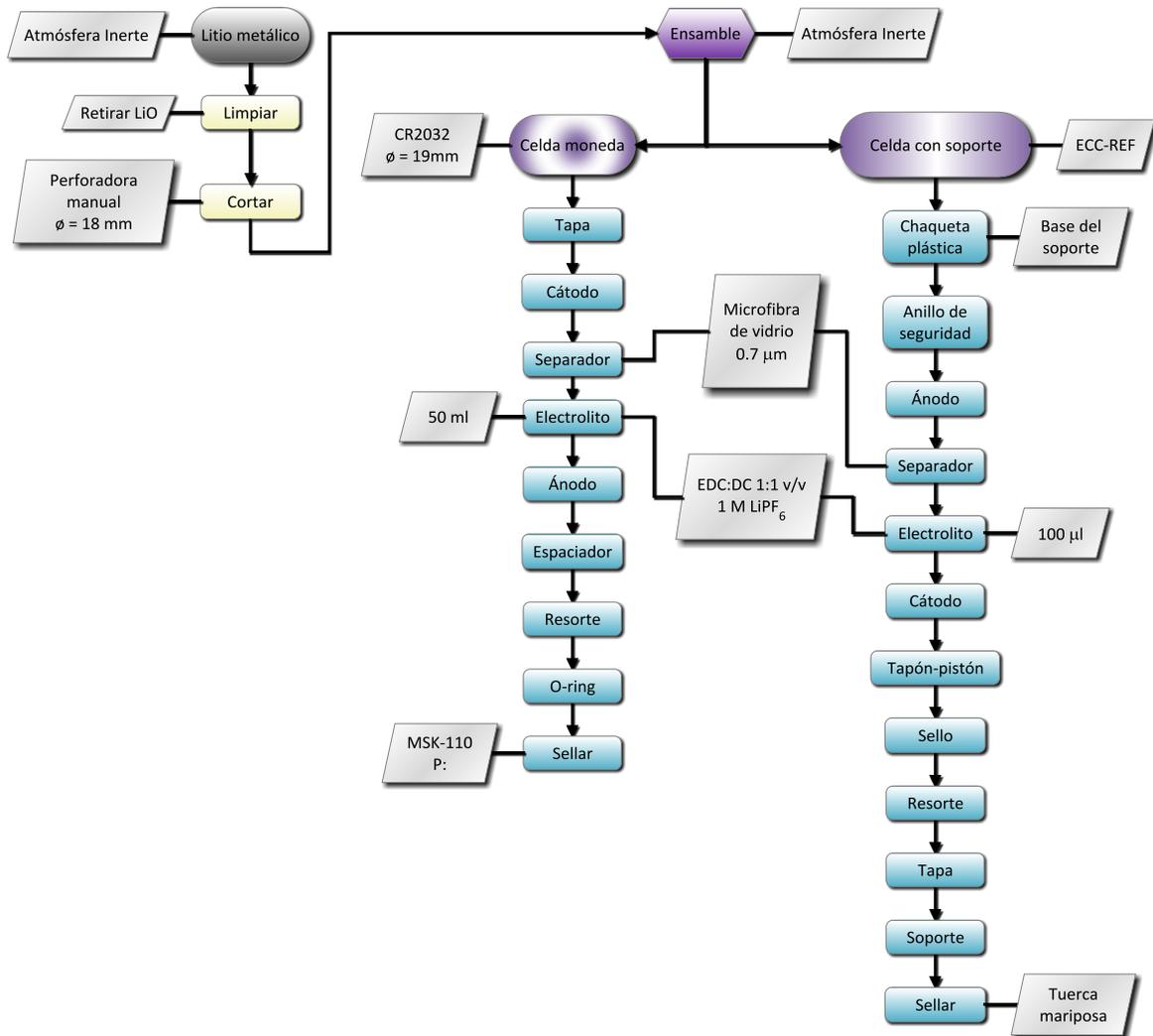


Figura D1. Diagrama de flujo del montaje de ambos tipos de celdas.

ANEXO E. Análisis de sensibilidad.

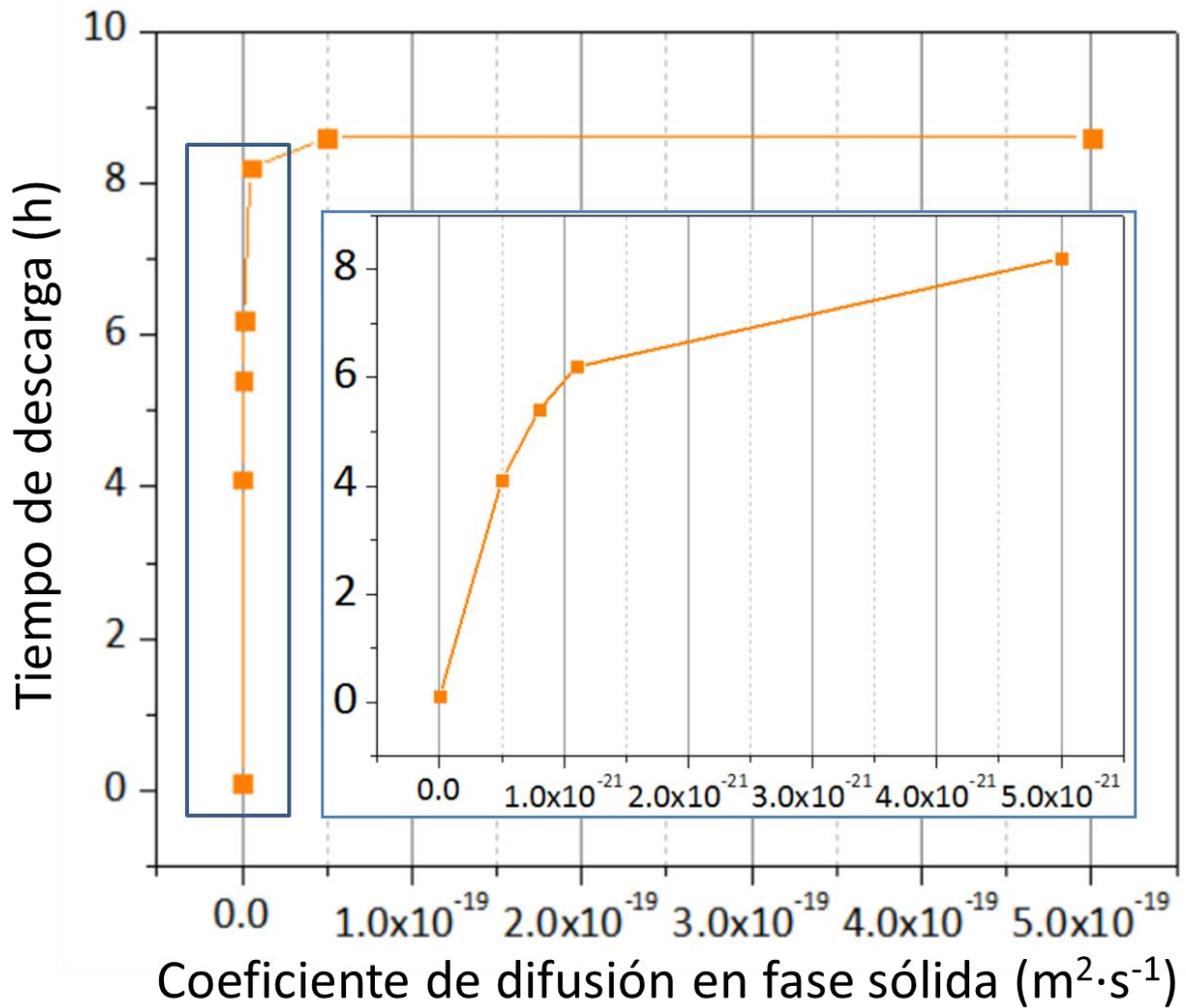


Figura E1. Análisis de sensibilidad para valores del coeficiente de difusión en fase sólida con respecto al tiempo de descarga a una velocidad de C/15.

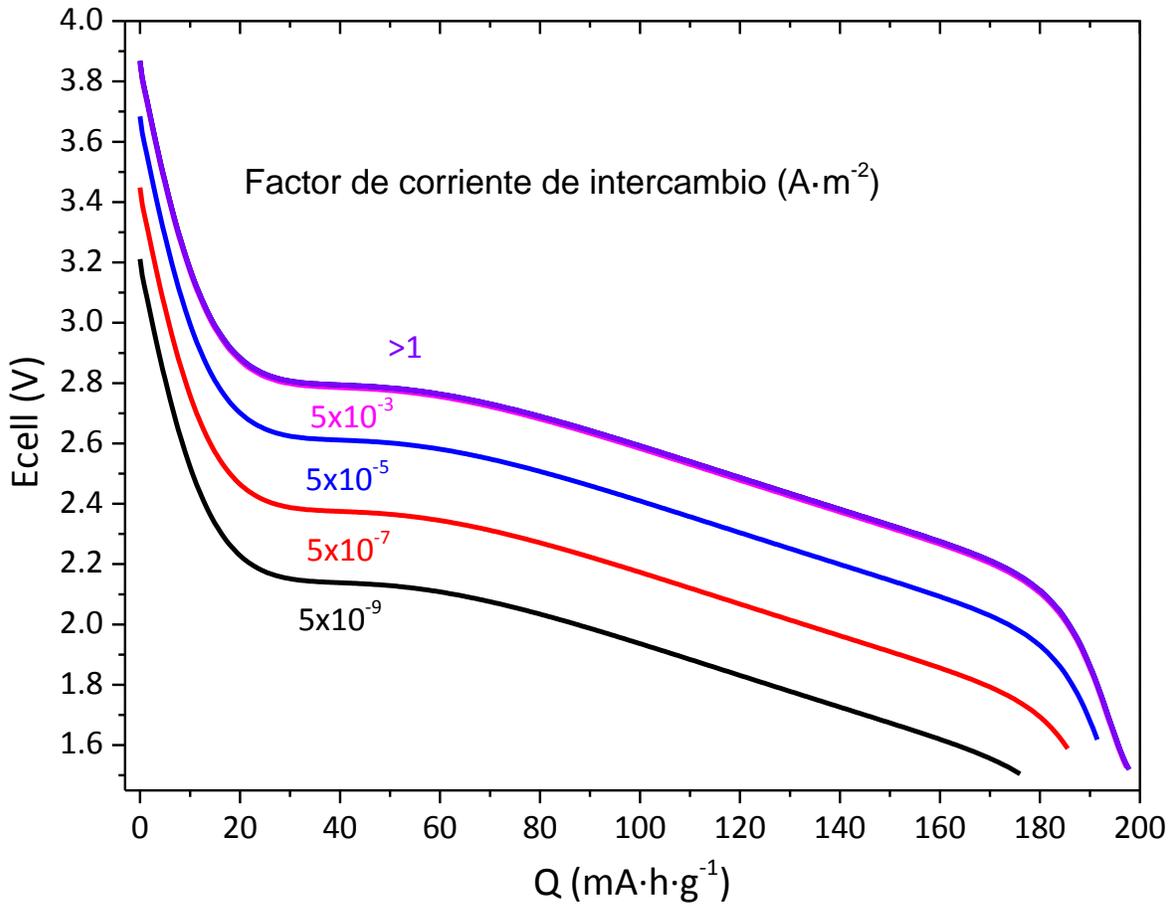


Figura E2. Análisis de sensibilidad del factor de corriente de intercambio con respecto a descarga a una velocidad de C/15.

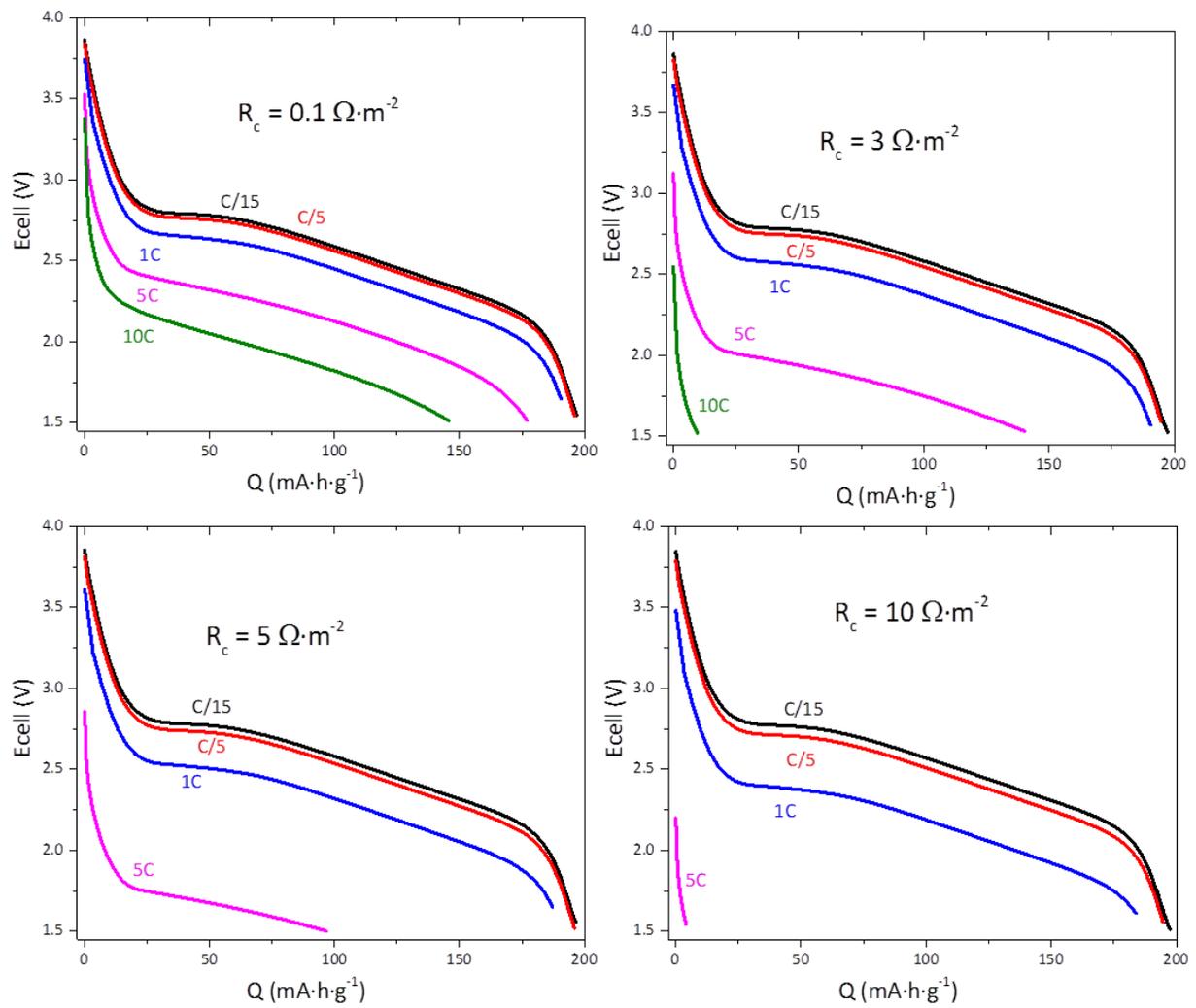


Figura E3. Análisis de sensibilidad de la resistencia inter-partícula para descargas a diferentes velocidades de descarga.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00117

Matrícula: 2143805647

MODELO FISICOQUÍMICO DE BATERÍA DE ION-LITIO EMPLEANDO CÁTODOS DE CUPRATO DE LITIO DE ALTA CAPACIDAD.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 24 del mes de octubre del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTINEZ
- DR. FERNANDO FELIPE RIVERA ITURBE
- DR. JORGE GABRIEL VAZQUEZ ARENAS

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

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: JOSUE FRANCISCO GONZALEZ RAMIREZ

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

Aprobar

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



JOSUE FRANCISCO GONZALEZ RAMIREZ

ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTINEZ

VOCAL

DR. FERNANDO FELIPE RIVERA ITURBE

SECRETARIO

DR. JORGE GABRIEL VAZQUEZ ARENAS