



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

SISTEMA HÍBRIDO DE ALMACENAMIENTO
DE ENERGÍA ELÉCTRICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA ELÉCTRICA - CAMPO CONTROL

P R E S E N T A:

ALDO CHRISTIAN ROMERO BECERRIL

TUTOR:

DR. LUIS AGUSTÍN ÁLVAREZ-ICAZA LONGORIA

MÉXICO, D.F. 2009

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Leonid Fridman

Secretario: Dr. Jaime Alberto Moreno Pérez

Vocal: Dr. Luis Agustín Álvarez-Icaza Longoria

1er. Suplente: Dra. María Cristina Verde Rodarte

2o. Suplente: Dr. Gerardo René Espinosa Pérez

La tesis se realizó en el Instituto de Ingeniería de la UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Luis Agustín Álvarez-Icaza Longoria

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

A los profesores del Colegio de Control de la UNAM, especialmente a mi tutor de tesis.

A mis padres y hermanos.

A Blanca.

A mis amigos.

Índice general

1. Introducción	11
1.1. Baterías electroquímicas	12
1.1.1. Especificaciones de una batería electroquímica	12
1.1.2. Tecnologías de baterías electroquímicas	13
1.2. Supercapacitores	16
1.2.1. Especificaciones de un supercapacitor	16
1.2.2. Tipos de supercapacitores	17
1.3. Alternativas	19
1.3.1. Selección de baterías y supercapacitores	19
1.3.2. Selección de modelos matemáticos de celdas Li-ion y capacitores ECED	19
1.4. Sistema híbrido de almacenamiento de energía eléctrica	20
1.4.1. Estado del arte de sistemas híbridos de almacenamiento de energía eléctrica	20
1.4.2. Sistema de almacenamiento de energía eléctrica propuesto	21
1.5. Alcances y limitaciones	24
2. Modelos electroquímicos de celdas Li-ion y capacitores ECED	26
2.1. Estado del arte de modelos electroquímicos de celdas Li-ion y capacitores ECED	26
2.2. Modelo electroquímico de una celda Li-ion	28
2.3. Modelo electroquímico de un capacitor ECED	35
3. Modelos aproximados de celdas Li-ion y capacitores ECED	40
3.1. Modelo aproximado de un capacitor ECED	40
3.2. Simulación del modelo aproximado de un capacitor ECED	45
3.3. Modelo aproximado de una celda Li-ion	50
3.4. Simulación del modelo aproximado de una celda Li-ion	55
4. Conclusiones y trabajo a futuro	61
A. Parámetros	63
B. Aproximación de términos con derivadas espaciales	65
C. Elementos de procesos en celdas electroquímicas	70

Resumen

Debido al consumo cada vez mayor, la energía debe generarse no sólo de forma más eficiente, sino también de manera más limpia. Una alternativa para satisfacer los nuevos requerimientos ambientales es el uso de recursos energéticos renovables. Sin embargo, en comparación con las tecnologías tradicionales, la potencia obtenida de las tecnologías alternativas no es tan confiable ni tan fácil de ajustar a la demanda. Esta desventaja puede superarse a través del almacenamiento de energía. La movilidad es otro beneficio importante de las diversas tecnologías de acumulación de energía, pues gracias a ellas es posible el uso de equipos y herramientas eléctricas portátiles.

Las baterías y los supercapacitores son dos dispositivos de almacenamiento de energía con propiedades complementarias. Las baterías almacenan cantidades considerables de energía pero no son capaces de entregar o recibir grandes potencias. Por otro lado, los supercapacitores soportan grandes picos de potencia, aunque sólo por periodos cortos.

En este trabajo se propone el esquema de un sistema híbrido de almacenamiento de energía, el cual consiste en la combinación de baterías de celdas de iones de litio (Li-ion) y capacitores electrolíticos de capa eléctrica doble (capacitores ECED). Se contempla manejar los dispositivos de almacenamiento por medio de convertidores electrónicos bidireccionales, con los cuales es posible gestionar el flujo de potencia en el sistema y así aprovechar las mejores características de ambas tecnologías. El problema de control del sistema se deja abierto y se abunda en la caracterización de los dispositivos de almacenamiento.

Existen diversos modelos desarrollados para describir el funcionamiento tanto de las celdas Li-ion como de los capacitores ECED. Los más comunes están basados en reglas heurísticas, a menudo complicadas o con muchos parámetros, y se usan cuando la dinámica del elemento almacenador no es muy importante. También existen los modelos electroquímicos, desarrollados con base en principios físico-químicos y usados sobre todo para simulación dentro del proceso de diseño.

El diseño de algoritmos de control para el flujo de potencia de las celdas Li-ion y los capacitores ECED requiere de modelos detallados. Tales modelos deben reproducir adecuadamente tanto el comportamiento transitorio como el estático de los dispositivos. Por ello, en esta tesis se revisan modelos electroquímicos en ecuaciones diferenciales parciales y se mejoran o proponen modelos aproximados en ecuaciones diferenciales ordinarias, los cuales se han desarrollado a partir de los primeros.

En el caso del capacitor ECED, se desarrolla en su totalidad un modelo aproximado, en el cual las ecuaciones diferenciales parciales involucradas se reducen a ecuaciones diferenciales ordinarias usando un esquema de discretización en diferencias finitas. En cuanto a la celda Li-ion, se retoma el modelo aproximado propuesto en un trabajo anterior y se mejora introduciendo un esquema de discretización en diferencias finitas más adecuado. Los modelos resultantes se prueban a través de simulaciones numéricas, cuyas gráficas se presentan, aunque no pudieron ser validados experimentalmente.

Capítulo 1

Introducción

En nuestros días, la demanda de energía aumenta constantemente y los actuales recursos afrontan graves problemas (Hadjipaschalis et al. 2009). Por ejemplo, la disminución en la extracción de petróleo ha repercutido en el aumento del precio de los combustibles fósiles, las nuevas políticas ambientales obligan a disminuir la producción de gases de efecto invernadero y en algunos lugares se ha decidido dismantelar antiguas plantas nucleares. Estas dificultades motivan el desplazamiento de las viejas fuentes de energía por fuentes renovables como la energía eólica, la hidráulica y la energía solar. Sin embargo, las tecnologías alternativas presentan limitaciones importantes debido a su dependencia sobre el clima.

La potencia generada con los métodos tradicionales es relativamente fácil de ajustar a la demanda. Sin embargo, esto no sucede con las fuentes alternativas, las cuales se basan en atrapar parte de la potencia de los fenómenos naturales, en general caóticos. Una manera de hacer confiables estos recursos es almacenando la energía excedente para después aprovecharla cuando los niveles de producción sean menores a los requerimientos. Otra gran motivación para el almacenamiento de energía radica en las aplicaciones portátiles, como los sistemas de comunicaciones electrónicas y los vehículos eléctricos, los cuales necesitan fuentes de potencia independientes de las redes fijas de suministro.

Los vehículos eléctricos híbridos poseen dos fuentes de potencia, una primaria y otra secundaria o auxiliar (Nelson 2000). La fuente primaria es generalmente un motor pequeño de combustión interna y la fuente secundaria es un dispositivo de almacenamiento de energía. Esta última está acoplada al tren motriz, por lo cual se recarga durante la operación de la fuente primaria y además recupera una parte importante de la energía usada para frenar y de la producida al circular en bajadas. El uso de motores y generadores eléctricos sugiere la aparición de picos de corriente durante la aceleración y durante la etapa regenerativa. Entonces, la fuente secundaria deberá ser capaz de suministrar energía durante descargas sostenidas y de soportar picos de potencia. Aunque inicialmente el sistema híbrido de almacenamiento de energía eléctrica propuesto en el presente trabajo estuvo motivado por la operación de un vehículo eléctrico híbrido, su aplicación no está comprometida sólo a este caso.

Dos dispositivos empleados para almacenar energía eléctrica (convertir energía eléctrica y almacenarla en forma de energía química) son las baterías electroquímicas y los supercapacitores. Existen otros como los volantes de inercia y el hidrógeno, pero no se abor-

darán en este trabajo. Las baterías son dispositivos con alta densidad de energía, es decir, la energía que pueden almacenar es grande con respecto a su peso o volumen. Sin embargo, la potencia instantánea extraíble de ellas es pequeña (baja densidad de potencia), lo cual se debe a que los picos de potencia acortan rápidamente su tiempo de vida. Por otra parte, los supercapacitores o ultracapacitores ofrecen densidades de energía pequeñas y densidades de potencia grandes, características complementarias a las de las baterías.

1.1. Baterías electroquímicas

Las baterías electroquímicas son dispositivos en los cuales es posible almacenar energía eléctrica y después extraerla con alta eficiencia. Están compuestas por una serie de celdas arregladas en serie y paralelo, dependiendo de la tensión de salida necesaria y la capacidad deseada para cierta aplicación. Cada celda consta de dos electrodos sumergidos en una sustancia electrolítica adecuada y separados por un aislante electrónico, el cual sólo permite el paso de iones. Su funcionamiento se basa en procesos reversibles de óxido-reducción en los electrodos.

Cuando se conectan las terminales de una batería a un circuito de carga ocurre una reacción de reducción en el electrodo positivo, así como una de oxidación en el electrodo negativo de cada celda. A este modo de operación se le llama descarga y es durante el cual la batería entrega corriente eléctrica utilizable. En cambio, al forzar una corriente en sentido inverso al de la corriente demandada durante la descarga, el electrodo positivo se oxida, mientras el negativo acepta electrones y se reduce. Este es el modo de recarga y es en el cual se almacena energía en la batería. En las baterías primarias o no recargables, los procesos en los electrodos son irreversibles.

1.1.1. Especificaciones de una batería electroquímica

Algunas especificaciones con las cuales es posible caracterizar una batería son las siguientes (ThermoAnalytics 2007):

- **Tensión:** La tensión o diferencia de potencial nominal entre las terminales de una batería es el primer parámetro a verificar, pues indica si una batería es adecuada para una aplicación. A menudo se especifica la tensión promedio de la batería, aunque en algunos casos también es importante conocer las tensiones mínima y máxima de operación.
- **Corriente:** La intensidad de corriente máxima señala cuánta corriente es capaz de suministrar la batería por cortos periodos de tiempo.
- **Resistencia interna:** La resistencia interna de una batería es el resultado de los procesos de difusión, conducción y óxido-reducción en las celdas. A través de este parámetro es posible estimar cuánta energía se perderá en forma de calor en los procesos de carga y descarga de la batería.
- **Capacidad:** La capacidad es la medida de cuánta energía puede almacenar una batería. La cantidad de energía extraíble de una batería totalmente cargada depende

de variables como la temperatura, la tasa de descarga, la edad y la tecnología. Una medida típica de capacidad se escribe en Ampere-hora (Ah). Esta medida indica la corriente a la cual puede ser descargada una batería en un periodo determinado de tiempo y a una tasa constante. Una batería con la especificación 60 Ah C/20 producirá 60 Ah durante 20 horas de descarga, es decir, 3 A por 20 horas. Esto no significa que la batería puede producir 6 A por 10 horas, tal especificación se escribe 60 Ah C/10.

- **Estado de carga (EDC):** El estado de carga indica qué porcentaje de la capacidad nominal de una batería está disponible.
- **Profundidad de descarga:** Indica qué cantidad de la capacidad total de una batería ha sido descargada. Por ejemplo, si una batería se ha descargado hasta llegar al 40 % de su capacidad nominal, entonces ha sufrido una profundidad de descarga del 60 %. Las descargas profundas siempre acortan la vida de una batería, sin importar de qué tecnología se trate. Por ejemplo, una batería que dura 300 ciclos de carga y descarga al 80 % de su capacidad puede durar 600 ciclos si sólo se descarga al 50 %.
- **Densidad de energía o energía específica:** Es la medida de cuánta energía puede extraerse por unidad de batería, peso o volumen.
- **Densidad de potencia o potencia específica:** Con este parámetro se indica cuánta potencia puede extraerse por unidad de batería, peso o volumen. En analogía con un automóvil convencional, la densidad de energía corresponde al tamaño del tanque mientras la densidad de potencia corresponde al número de octanos del combustible.
- **Tasa de autodescarga:** Debido a corrientes internas de fuga, una batería tiende a descargarse cuando se deja desconectada por mucho tiempo; qué tan rápido, depende del tipo de batería y de su edad.
- **Temperatura:** El rango de temperatura de operación es importante para determinar si una batería es adecuada para una aplicación y para saber si está operando en una región segura. A temperaturas altas se esperaría un aumento en la capacidad, aunque esto traería consigo un envejecimiento prematuro de los electrodos. Por otra parte, debido a su composición, ciertas baterías pueden explotar cuando alcanzan temperaturas por encima de sus límites recomendados.
- **Ciclo de vida:** Es el número de ciclos de carga y descarga a los cuales puede someterse una batería antes de mostrar un deterioro considerable.

1.1.2. Tecnologías de baterías electroquímicas

Existen diversos tipos de baterías y se clasifican según los materiales y las técnicas con que son fabricadas. Cada una posee características distintas y se elige según la aplicación a la cual esté destinada. A continuación se describen brevemente los tres grupos más importantes (ThermoAnalytics 2007), (Hadjipaschalis et al. 2009).

Baterías plomo-ácido

Las baterías plomo-ácido (Pb-ácido) son las baterías recargables más antiguas, las de mayor disponibilidad en el mercado y las de menor precio. Por su sencillez y versatilidad se han popularizado. Los electrodos son placas fabricadas de una aleación de plomo y antimonio, sumergidas en una solución electrolítica a base de ácido sulfúrico y agua. Como material activo en el electrodo positivo se emplea óxido de plomo (PbO_2), mientras en el negativo se usa plomo poroso.

La tensión reportada para una celda Pb-ácido es de 2 V, la densidad de energía típica es de 30 Wh/kg y la densidad de potencia es de 180 W/kg. Poseen altas eficiencias de energía (entre 85 y 90 %), son fáciles de instalar y requieren poco mantenimiento y poca inversión inicial. Además, su tasa de autodescarga es muy baja, a temperatura ambiente (25°C) es del 2 % de la capacidad nominal por mes.

La principal desventaja de estas baterías es su corto tiempo de vida. Una batería Pb-ácido dura entre 1200 y 1800 ciclos de carga y descarga, o de 5 a 15 años de operación, dependiendo del uso. Los ciclos de descargas profundas disminuyen su vida útil de forma considerable, pues favorecen la formación de sulfato en las placas, el cual dificulta progresivamente la difusión de iones. Aunque las altas temperaturas de operación (hasta 45°C) aumentan la capacidad, también disminuyen la eficiencia y el tiempo de vida. Existen mejoras en la tecnología Pb-ácido, como las baterías VRLA (Valve Regulated Lead Acid) las cuales usan un electrolito sólido.

Baterías basadas en níquel

Las baterías basadas en níquel son tres: las baterías níquel-cadmio (NiCd), níquel-hidruro metálico (NiMH) y las baterías níquel-zinc (NiZn). El electrodo positivo de estas tres baterías está fabricado de hidróxido de níquel y usan el mismo electrolito, una solución acuosa de hidróxido de potasio e hidróxido de litio. Como electrodo negativo usan hidróxido de cadmio, una aleación metálica e hidróxido de níquel, respectivamente.

La tensión típica por celda para estas baterías es de 1.2 V (1.65 V para las NiZn) y las densidades máximas de energía son grandes en comparación con las baterías Pb-ácido: 50 Wh/kg para las baterías NiCd, 80 Wh/kg para las NiHM y 60 Wh/kg para las NiZn. Las baterías NiCd presentan ciclos de vida mayores a las de las baterías Pb-ácido. Sometidas a descargas profundas, una batería NiCd dura entre 1500 y 3000 ciclos de carga y descarga, mientras el ciclo de vida de las baterías NiHM y NiZn es comparable con el de las Pb-ácido.

Estas baterías ofrecen corrientes altas a tensiones prácticamente constantes y son resistentes a golpes y vibraciones, por lo cual son ampliamente usadas en aplicaciones portátiles, aunque su costo es unas 10 veces mayor al de las baterías Pb-ácido. Además sufren el efecto memoria, es decir, si se recargan antes de ser descargadas totalmente, tienden a actuar como si tuvieran menor capacidad. Sin embargo, su potencial total de almacenamiento se recupera después de algunos ciclos de carga y descarga. Otro inconveniente de esta familia es el confinamiento de las baterías NiCd desechadas, pues el cadmio es un metal pesado muy contaminante.

Las baterías de esta familia son menos eficientes que las baterías Pb-ácido. La eficiencia de las baterías NiCd depende del tipo de tecnología usada para la fabricación y se

encuentra entre el 60 y el 80 %, para las NiHM entre 65 y 70 %, mientras las NiZn tienen una eficiencia típica del 80 %. Adicionalmente, estas baterías sufren autodescargas importantes, siendo de aproximadamente el 10 % de la capacidad nominal por mes.

Baterías basadas en litio

Las baterías basadas en litio son de dos tipos: las baterías de iones de litio (Li-ion) y las litio-polímero (Li-pol). De todos los metales, el litio posee el mayor potencial eléctrico y es el más ligero, por lo cual parece ser el material ideal para construir baterías. Sin embargo, es altamente reactivo y no puede usarse en su estado puro, por lo cual en su lugar se usan compuestos y aleaciones basadas en litio. Estas baterías se usan en equipos móviles, como computadoras portátiles, y están incorporándose con éxito en vehículos eléctricos híbridos.

Las baterías litio-polímero son una mejora de las baterías de iones de litio, pues en ellas se sustituye el electrolito líquido por uno en forma de gel o polímero. Esta mejora reduce la tendencia del electrolito líquido a descomponerse cuando reacciona con los cátodos de óxido metálico de litio, además de simplificar el proceso de fabricación y permitir una resistencia interna menor. Aunque todo esto representa una disminución en costos, existen limitaciones técnicas, pues las baterías Li-pol deben ser operadas a altas temperaturas (alrededor de 65°C) para permitir conductividades razonables en el electrolito.

En comparación con las baterías basadas en níquel, las baterías de esta tercera familia no presentan el efecto memoria, sus componentes no son tóxicos y además poseen eficiencias y densidades de energía mayores. Las celdas Li-ion, cuya tensión nominal es de aproximadamente 3.7 V, tienen densidades de energía desde 80 hasta 150 Wh/kg, mientras las celdas Li-pol tienen densidades de energía de entre 100 y 150 Wh/kg. Por otra parte, la eficiencia oscila entre el 90 y el 100 % para ambos tipos de baterías. La densidad de potencia tiene valores entre 500 y 2000 W/kg y entre 50 y 250 W/kg para baterías Li-ion y Li-pol, respectivamente.

Las baterías de iones de litio presentan una tasa de autodescarga muy pequeña, típicamente del 5 % por mes, y su tiempo de vida puede ser de hasta 1500 ciclos. Sin embargo, está reportado que las altas temperaturas y los ciclos profundos de descarga acortan drásticamente su duración. Por esta razón, las baterías de iones de litio no son recomendables para aplicaciones de respaldo donde requieran ser totalmente descargadas. Son frágiles y requieren circuitos de protección para asegurar su operación dentro de los rangos adecuados de tensión y temperatura y para limitar la corriente de descarga. Por otra parte, el tiempo de vida de las baterías de litio-polímero es menor, de aproximadamente 600 ciclos, y su tasa de autodescarga es también de alrededor de 5 % por mes.

Otras tecnologías de baterías

Además de las baterías descritas hasta ahora, existen otras tecnologías con menor impacto, aunque vale la pena mencionarlas. Entre ellas encontramos a las baterías azufre-sodio (NaS), el sistema flujo Redox y las baterías metal-aire (Hadjipaschalis et al. 2009).

Las baterías azufre-sodio consisten de azufre fundido en el electrodo positivo y sodio fundido en el electrodo negativo como materiales activos, ambos separados por un electrolito cerámico sólido de beta alúmina. Durante la descarga el sodio libera electrones,

mientras cationes de sodio fluyen a través del electrolito y migran hacia el contenedor de azufre. Los electrones fluyen por un circuito externo, produciendo alrededor de 2 V entre los electrodos, y regresan al contenedor de azufre. Aquí los electrones reaccionan con el azufre para formar aniones de azufre, los que a su vez dan origen a polisulfidos de sodio después de reaccionar con los cationes de sodio. El nivel de sodio disminuye conforme la celda se descarga. En el proceso de recarga los polisulfidos de sodio se separan y los cationes de sodio resultantes pasan por el electrolito y se recombinan como sodio elemental. Una vez iniciado el proceso, el calor producido por los ciclos de carga y descarga es suficiente para mantener la temperatura de operación de estas baterías (entre 300 y 350°C).

Las baterías NaS son muy eficientes (entre 89 y 92 %) y son fabricadas de materiales baratos y no contaminantes. Sin embargo, las altas temperaturas de operación y la alta corrosividad del sodio las orilla a ser usadas en aplicaciones estacionarias a gran escala, por ejemplo, para mejorar la calidad de la energía en una red eléctrica.

Finalmente, las baterías metal-aire y el sistema flujo Redox son tecnologías aún bajo desarrollo y no están disponibles en el mercado. El sistema flujo Redox ofrece ventajas como la ausencia de autodescarga y no degradación durante descargas profundas. La tecnología metal-aire ofrece grandes densidades de energía (en comparación con las baterías plomo-ácido) y largos ciclos de vida con costos razonables, aunque debe ser operada en rangos de temperatura muy limitados y los materiales de los electrodos no están bien desarrollados.

1.2. Supercapacitores

Los supercapacitores, también conocidos como ultracapacitores, son dispositivos de almacenamiento de energía con alta densidad de potencia. En ellos el almacenamiento se realiza por medio de cargas electrostáticas, como en los capacitores convencionales, aunque difieren de ellos en ofrecer grandes capacitancias en poco espacio. Esto se debe a las extensas superficies de contacto propias de los electrodos porosos y a que la separación entre las moléculas del electrolito y el electrodo (de unos cuantos nm) actúa como dieléctrico.

Dependiendo de la tecnología de los materiales usados para la fabricación de los electrodos, los supercapacitores se clasifican en capacitores electroquímicos de capa eléctrica doble (capacitores ECED), pseudocapacitores y supercapacitores híbridos. Por lo general están disponibles en el mercado como celdas independientes y no en arreglos de baterías como las celdas electroquímicas.

1.2.1. Especificaciones de un supercapacitor

Las especificaciones de un supercapacitor son parecidas a las de una batería y a continuación se mencionan.

- **Tensión:** En el caso de los supercapacitores sólo se especifica la tensión máxima entre sus terminales, con la cual es posible determinar si el dispositivo es adecuado para cierta aplicación.
- **Corriente:** La intensidad de corriente nominal señala la tasa máxima a la cual puede cargarse o descargarse el supercapacitor de manera sostenida. También suele indicarse la corriente de corto circuito, con la cual se destruiría la celda.

- **Resistencia interna:** Como en una batería, la resistencia interna de un supercapacitor es el resultado de los procesos de difusión y conducción, principalmente en el electrolito, así como las reacciones óxido-reducción en los electrodos si se trata de un pseudocapacitor. Con este parámetro se sabe cuánta energía se disipará en forma de calor en los procesos de carga y descarga. Generalmente también se indica el valor de la resistencia interna a una o varias frecuencias de operación.
- **Capacitancia:** Una especificación importante es la capacitancia total, la cual se imprime en la etiqueta de los supercapacitores. Se indica en Faradios y es la proporción entre la carga almacenable y la tensión en los terminales de la celda, como sucede en un capacitor ordinario.
- **Capacidad:** La capacidad es la medida de cuánta energía puede almacenarse en un supercapacitor. En general es una función de la tensión máxima en los terminales del dispositivo.
- **Estado de carga (EDC):** El estado de carga indica qué porcentaje de la capacidad nominal de un supercapacitor está disponible y se define como la relación de la tensión actual entre la tensión máxima.
- **Profundidad de descarga:** Indica qué cantidad de la capacidad total de un supercapacitor ha sido usada. En comparación con las baterías, los supercapacitores no sufren daños si son sometidos a descargas profundas, pudiendo ser hasta del 100%.
- **Densidad de energía o energía específica:** Es la medida de cuánta energía puede extraerse por supercapacitor, peso o volumen.
- **Densidad de potencia o potencia específica:** Con este parámetro se indica cuánta potencia puede extraerse por supercapacitor, peso o volumen.
- **Tasa de autodescarga:** Como las baterías, los supercapacitores tienden a descargarse cuando se dejan desconectados por mucho tiempo. Este fenómeno es más significativo en estos dispositivos. En las hojas técnicas se indica como la corriente de fuga en el interior del supercapacitor.
- **Temperatura:** Es importante tomar en cuenta el rango de temperatura de operación de un supercapacitor. A temperaturas muy bajas los iones del electrolito podría perder su movilidad, mientras a temperaturas altas podrían degradarse prematuramente tanto los electrodos como el electrolito.
- **Ciclo de vida:** Es el número de ciclos de carga y descarga a los cuales puede someterse un supercapacitor antes de mostrar un deterioro considerable.

1.2.2. Tipos de supercapacitores

Capacitores ECED

Los capacitores ECED consisten en electrodos de carbono poroso, sumergidos en una solución electrolítica acuosa u orgánica, igual a la usada en el separador. Los electrolitos

orgánicos son por lo general a base de acetonitrilo y permiten una tensión máxima de 3 V. En los electrolitos acuosos se usan tanto ácidos como bases (H_2SO_4 , KOH) y en este caso la tensión máxima es de sólo 1 V.

Durante el proceso de carga de un capacitor ECED, los iones en el electrolito migran hacia los electrodos de polaridad opuesta debido al campo eléctrico entre ellos, el cual es producido por la corriente aplicada. De esta manera se forma una capa de iones en cada electrodo. Como no existen reacciones químicas asociadas en la formación de las capas eléctricas, el efecto se puede revertir rápidamente (mucho más rápido que en las baterías) y con muy poca degradación en descargas profundas o sobrecarga. Lo anterior supone ciclos de vida largos, típicamente de 500,000 ciclos al 100 % de profundidad de descarga.

Además de las ventajas ya mencionadas, los capacitores ECED no operan bajo reacciones electroquímicas peligrosas y tienen eficiencias energéticas altas, oscilando entre el 85 y el 98 %. Las grandes superficies interfaciales y la pequeña separación entre el electrodo y el electrolito hacen posible alcanzar capacitancias de hasta 5000 F y densidades de potencia de 10,000 W/kg, cantidad mucho mayor que para cualquier tipo de baterías.

En la actualidad se investigan nuevas tecnologías de fabricación de supercapacitores. Por ejemplo, se prueba el uso de nanotubos, con los cuales se puede incrementar significativamente el área efectiva de los electrodos. Con esta mejora se alcanzarían densidades de energía de 60 Wh/kg y densidades de potencia de 100,000 Wh/kg. Una limitación es la autodescarga, la cual es de alrededor del 14 % de la energía nominal por mes.

Debido a su baja densidad de energía, los capacitores ECED no pueden sostener descargas por largos periodos de tiempo. Sin embargo, su capacidad en el manejo de picos de potencia y sus ciclos de descarga rápidos los hacen ideales como suministros temporales, almacenando energía regenerativa y ayudando cuando la demanda de potencia crece inesperadamente. Combinando baterías y supercapacitores es posible prolongar la vida útil de las primeras y evitar su sobredimensionamiento.

Pseudocapacitores y capacitores híbridos

Los pseudocapacitores y los capacitores híbridos son tecnologías prometedoras, ofreciendo algunas mejoras con respecto a los capacitores ECED. Los pseudocapacitores están contruidos con electrodos de óxidos metálicos como óxido de rutenio (también se usa óxido de iridio, óxido de níquel o polímeros conductores), tienen electrolitos a base de agua y pueden alcanzar mayores densidades de potencia y energía en comparación con los capacitores ECED. Están basados en transferencias de carga de cinéticas altas, describiendo un comportamiento pseudocapacitivo.

La producción de los supercapacitores metal-óxido, como también se conoce a los pseudocapacitores, sigue siendo hoy muy cara. Además, estos dispositivos presentan poca eficiencia y tensiones por celda muy bajas debido al uso de electrolitos acuosos.

Por otra parte, los capacitores híbridos ofrecen altas densidades tanto de potencia como de energía al combinar las propiedades de baterías y supercapacitores. Sin embargo, son una tecnología nueva y poco probada, usada hasta ahora sólo en aplicaciones militares.

1.3. Alternativas

1.3.1. Selección de baterías y supercapacitores

Se ha decidido abordar el estudio de las baterías Li-ion, pues junto con las celdas Li-pol, poseen el mayor potencial de desarrollo, optimización y accesibilidad en el futuro. Cuentan con la más alta densidad de energía, por lo cual ofrece una buena opción de almacenamiento para aplicaciones portátiles y vehículos eléctricos híbridos. Sin embargo, la presente generación Li-ion es incipiente y existe una necesidad por mejorar su desempeño, así como por reducir los costos de fabricación. El desarrollo de nuevos materiales y la nanoelectrónica, aunados con la creciente demanda de baterías, ofrecen un futuro prometedor para esta tecnología (Hall y Bain 2008).

Por otra parte, se han seleccionado los capacitores ECED por estar actualmente en su etapa madura de investigación y por su amplia disponibilidad en el mercado. Los pseudocapacitores y los capacitores híbridos están en desarrollo y sólo se han usado en algunas aplicaciones militares o espaciales.

1.3.2. Selección de modelos matemáticos de celdas Li-ion y capacitores ECED

En los modelos de circuito equivalente, como los propuestos en (Ceraolo 2000) y (Chen y Rincón-Mora 2006) o (Fritts 1997), las baterías y los supercapacitores se representan con redes eléctricas de pocos componentes y poseen la gran ventaja de ser intuitivos para aquellos familiarizados con el estudio de circuitos. Sin embargo, al no tener fundamentos físicos, las relaciones constitutivas de sus componentes son funciones complicadas y la única manera de obtenerlos es experimentalmente.

En los modelos de circuito equivalente basados en espectroscopía, por ejemplo el de (Kuhn et al. 2006) o (Buller et al. 2002), el dispositivo se representa con una serie finita de circuitos lineales de primer orden (arreglos RC) cuya constante de tiempo se identifica a través de experimentos de barrido en frecuencia. Como habrá de suponerse, es necesario contar físicamente con la batería o el supercapacitor para poder hacer pruebas y los parámetros a estimar son muchos.

Por otra parte, los modelos heurísticos son relaciones estáticas o dinámicas entre la corriente, la tensión, la temperatura y el estado de carga de la celda. No tienen una base física y no pueden representar las limitaciones de los dispositivos. Además, aunque los modelos heurísticos suelen tener buen desempeño, es necesario conocer profundamente el comportamiento del dispositivo para poder plantear un modelo de este tipo.

Los modelos electroquímicos como los propuestos en (Fuller et al. 1994), (Smith y Wang 2006), (Posey y Morozumi 1966) o en (Verbrugge y Lu 2005) se basan en fenómenos de transporte de material, leyes de conservación de cargas y fenómenos de adsorción e intercalación para deducir las ecuaciones con que se describen los procesos en las baterías y los supercapacitores. Con este enfoque, los parámetros tienen un significado físico y muchos pueden consultarse en la literatura, aunque otros deben ser identificados. Además, en estos modelos se toman en cuenta las limitaciones físicas de los dispositivos. Sin embargo, la formulación de los modelos electroquímicos incluye términos con derivadas espaciales de las

variables de interés además de las derivadas temporales. El objetivo de este trabajo es la aproximación de los modelos electroquímicos en ecuaciones diferenciales parciales a través de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias, mejorar las aproximaciones ya propuestas en la literatura o proponer nuevas.

1.4. Sistema híbrido de almacenamiento de energía eléctrica

1.4.1. Estado del arte de sistemas híbridos de almacenamiento de energía eléctrica

Existen muchos trabajos en los cuales se hace un esfuerzo por construir sistemas híbridos de almacenamiento de energía incorporando baterías y supercapacitores. A continuación se mencionan algunos de los más representativos, en los cuales se usan celdas Li-ion y capacitores ECED. En la mayoría sólo se aborda el problema del control de convertidores electrónicos de potencia, usados para interconectar los dispositivos de almacenamiento o generación de energía eléctrica. Aunque se han diseñado diversas estrategias para la optimización de energía, aún quedan muchos problemas abiertos.

En (Gao et al. 2003) se hace una comparación entre el desempeño de una conexión pasiva y una conexión activa entre una celda de iones de litio y un capacitor ECED. En esta última, la celda Li-ion es conectada y desconectada de la carga a través de un convertidor electrónico de potencia bidireccional. Para representar los dispositivos se usa un modelo heurístico en el caso de la celda Li-ion y un modelo de circuito equivalente para el supercapacitor. Se concluye que con el esquema activo es posible manejar picos de potencia de mayor amplitud que con el esquema pasivo.

En (Marie-Francoise et al. 2005) se sugiere el uso de supercapacitores como fuente auxiliar en un sistema eléctrico automotriz de 42 V, el cual depende principalmente de un banco de baterías. La potencia en los supercapacitores es gestionada a través de un convertidor electrónico bidireccional, mientras las baterías se conectan en paralelo con los supercapacitores por medio de un convertidor unidireccional. Se usan circuitos equivalentes para modelar los dispositivos y se aplican técnicas clásicas en el dominio de la frecuencia para diseñar controladores proporcionales-integrales, con los cuales se regula la tensión a la salida de los convertidores. Los resultados teóricos son validados con experimentos realizados en un banco de pruebas.

En (Sikha et al. 2005) se prueba la combinación en paralelo de una celda de iones de litio con un capacitor ECED por medio de simulaciones. Se analizan el intercambio de corriente y la evolución de la tensión en la interconexión batería-supercapacitor. Los dispositivos se representan con los modelos electroquímicos propuestos en (Fuller et al. 1994) y (Verbrugge y Lu 2005). La desventaja de este esquema es la imposibilidad de controlar independientemente el flujo de potencia de cada dispositivo, pues los bornes de ambos están conectados directamente.

En (Camara et al. 2006) se propone una fuente híbrida de potencia, la cual consta de un banco de supercapacitores y uno de baterías, y está diseñada para ser aplicada en un vehículo eléctrico híbrido en configuración serie. El trabajo se centra en el control de un convertidor electrónico de potencia bidireccional, el cual conecta a los supercapacitores

con las baterías. El banco de supercapacitores se modela como un solo capacitor variable y las baterías se consideran ideales, destacando sólo la dinámica del convertidor. Se presentan resultados tanto de simulación como de experimentos.

En (Ayad et al. 2007a) se propone una fuente de corriente directa compuesta por una celda combustible, baterías y supercapacitores. Los tres dispositivos están dispuestos en paralelo, acoplados con convertidores electrónicos de potencia, uno bidireccional para el supercapacitor y convertidores unidireccionales para las baterías y la celda de combustible. La función de estos dos últimos dispositivos es proporcionar potencia uniforme, mientras los supercapacitores absorben y entregan picos de potencia de poca duración.

Se emplea un modelo estático para describir el funcionamiento de la celda combustible, un modelo de circuito equivalente para el supercapacitor y las baterías se consideran fuentes ideales. Con estos modelos se llega a la representación Hamiltoniana del sistema completo y se diseña una ley de control basada en pasividad con asignación de interconexión y amortiguamiento (IDA-PBC) para los convertidores. Por otra parte, en (Ayad et al. 2007b) se implanta un controlador por modos deslizantes de primer orden para el mismo sistema. En ambos trabajos sólo se presentan resultados de simulaciones.

En (Yoo et al. 2007) se propone una fuente secundaria de potencia para un vehículo eléctrico híbrido en configuración serie. El sistema de almacenamiento propuesto consta de baterías y supercapacitores, los cuales están conectados a un colector de corriente directa a través de convertidores bidireccionales y se representan a través de modelos ideales. El control de los convertidores se realiza por medio de controladores proporcionales-integrales diseñados con métodos clásicos, pero además se diseña un algoritmo lógico para administrar la potencia de las baterías y los supercapacitores, el cual se basa en la medición del estado de carga de los mismos.

1.4.2. Sistema de almacenamiento de energía eléctrica propuesto

El sistema de almacenamiento de energía propuesto consta de un banco de celdas de iones de litio y uno de capacitores ECED. Las celdas de cada tipo se interconectan con otras iguales, ya sea en serie y/o en paralelo, hasta alcanzar las características deseadas. Primero se conectan en serie tantas como sean necesarias hasta sumar la tensión requerida. Una vez logrado este objetivo, se conectan en paralelo las ramas suficientes para conseguir tanto la capacidad deseada como la corriente máxima necesaria.

En ambos bancos cada celda se considera idéntica a las demás. Suponiendo que cada uno tiene m celdas por rama y además tiene n ramas, como se muestra en la figura 1.1, entonces la tensión en cada celda está relacionada con la tensión total del banco por la ecuación $V_{ban} = m V_{cel}$, donde V_{ban} es la tensión total a la salida del banco y V_{cel} es la tensión de cada celda, ya sea Li-ion o capacitor ECED. Por otra parte, la corriente en cada rama está relacionada con la corriente total por la ecuación $I_{ban} = n I_{cel}$, donde I_{ban} es la corriente total a la salida del banco e I_{cel} es la corriente de cada rama del arreglo, equivalente a la corriente en cada celda.

La primera idea es interconectar las baterías y los supercapacitores directamente en paralelo, terminal con terminal, como en (Sikha et al. 2005). Como es de suponerse, la desventaja de esta configuración pasiva es la imposibilidad de controlar independientemente la potencia de cada banco. En (Gao et al. 2003) se propone una conexión activa como la

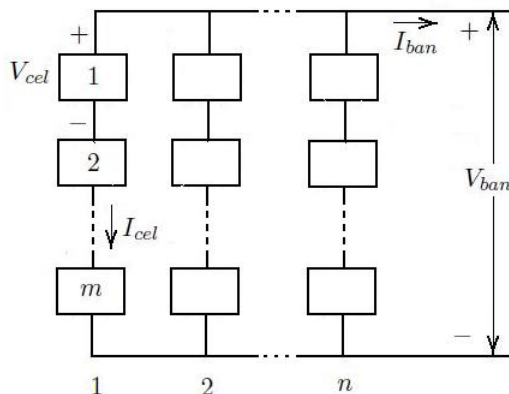


Figura 1.1: Banco de celdas Li-ion

mostrada en la figura 1.2, donde el convertidor ajusta la corriente y la tensión de la batería a los valores requeridos, mientras el supercapacitor opera como una reserva de potencia. Un problema parecido se aborda en (Perez-Pinal et al. 2007), aunque en lugar de baterías de iones de litio se usa una celda combustible.

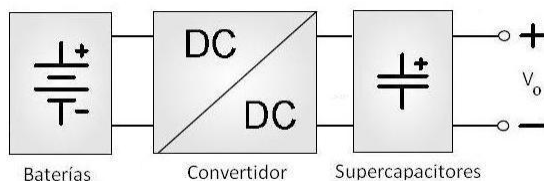


Figura 1.2: Interconexión típica de celdas Li-ion y capacitores ECED

Un esquema similar al de (Gao et al. 2003) pero con las baterías y los supercapacitores intercambiados se estudia en (Camara et al. 2006). El mismo sistema, aunque con la integración de una celda de combustible, se aborda en (Ayad et al. 2007a) y (Ayad et al. 2007b). La interconexión propuesta en el presente trabajo se muestra en la figura 1.3, en la cual ambos bancos inciden en un colector o bus de corriente directa a través de convertidores bidireccionales. Esta configuración puede encontrarse en (Yoo et al. 2007) o en (Annuar y Yatim 2008), aunque en este último trabajo el convertidor del banco de baterías es unidireccional. El esquema propuesto es el más general, pues permite cargar y descargar ambos bancos independientemente. Con él se espera resolver el problema de manejo de potencia a corriente y tensión variables.

Se pretende usar el convertidor electrónico de potencia de la figura 1.4, modificada de (Gao et al. 2003). Es conocido como convertidor buck-and-boost porque si T_2 está apagado y la corriente fluye del banco hacia el colector, la topología corresponde a la de un convertidor buck. Por otra parte, si T_1 está apagado y la corriente fluye del colector hacia el banco,

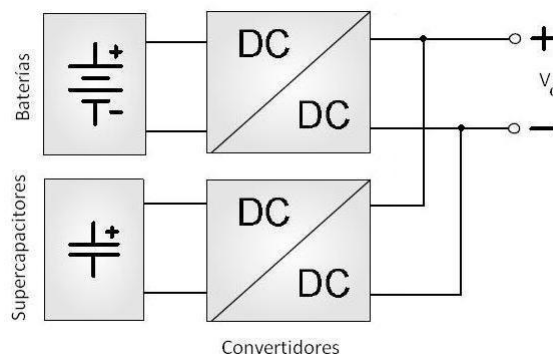


Figura 1.3: Interconexión típica de celdas Li-ion y capacitores ECED

entonces se trata de un convertidor boost. Ambas configuraciones se ven en la figura 1.5. Este convertidor es preferido por su sencillez en el análisis, construcción y control. Una versión mejorada se propone en (Farzanehfard et al. 2008) y otros convertidores bidireccionales de corriente directa a corriente directa más sofisticados se presentan en (Olejár et al. 2007).

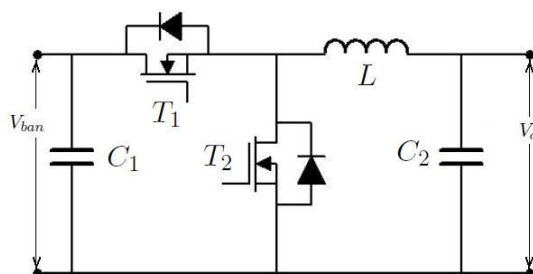


Figura 1.4: Convertidor bidireccional buck and boost

En este punto, el problema de control se divide en dos partes. La primera consiste en un problema de seguimiento de tensión, originado por la necesidad de hacer compatibles las tensiones de los capacitores y las baterías con la tensión del colector. En la solución de este problema caben tanto las técnicas clásicas como las técnicas modernas de control.

La segunda parte es tal vez más complicada y consiste en gestionar la potencia desde y hacia cada banco de almacenamiento. La corriente aplicada o demandada al sistema deberá ser direccionada según sus características y dependiendo del estado de carga y de los valores límite de las baterías y los supercapacitores. Si se aplica un pulso regenerativo de corriente, este deberá dirigirse al banco de supercapacitores, mientras una corriente sostenida de amplitud moderada deberá ir hacia el banco de baterías. Sin embargo, si los supercapacitores o las baterías están demasiado cargadas, gran parte de la corriente regenerativa deberá rechazarse, pues no siempre habrá cabida para toda. Algo similar sucede cuando se

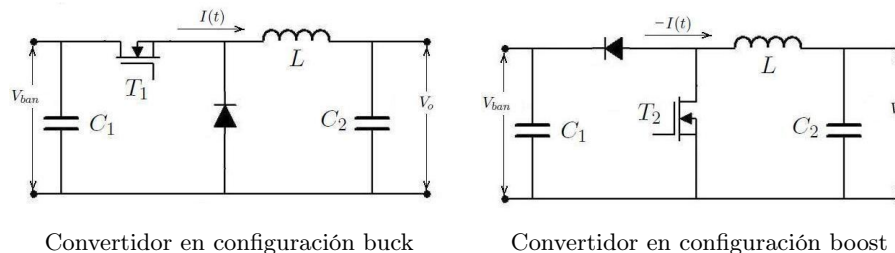


Figura 1.5: Configuraciones del convertidor buck-and-boost

demanda potencia al sistema de almacenamiento.

Planteando todos los casos y las combinaciones es posible se diseñar políticas para la gestión de potencia. El resultado puede ser un autómata finito, cuyos estados son funciones del estado de carga de cada dispositivo, la dirección de la corriente, su amplitud, su tasa de cambio con respecto al tiempo, entre otras variables. Numerosas técnicas son aplicables a este problema. En (Perez-Pinal et al. 2007) se mencionan el control óptimo, la lógica borrosa, el control predictivo y el uso de reglas heurísticas.

1.5. Alcances y limitaciones

En el presente trabajo se hace una revisión de los modelos electroquímicos desarrollados tanto para celdas de iones de litio como para capacitores electrolíticos de capa eléctrica doble, con el fin de comprender mejor su funcionamiento y sus limitaciones físicas. Se retoma el modelo aproximado en ecuaciones diferenciales ordinarias propuesto en (Domenico et al. 2008) para la celda Li-ion y se mejora. Se desarrolla un esquema de discretización en diferencias finitas más sofisticado que el propuesto en el trabajo citado, con el cual es posible obtener un sistema de ecuaciones de bajo orden para aproximar más apropiadamente la ecuación de difusión en estado sólido.

Por otra parte, se desarrolla un modelo en ecuaciones diferenciales ordinarias para un capacitor ECED, el cual está basado también en el uso de esquemas de discretización espacial de ecuaciones diferenciales parciales. Se propone una expresión general para calcular el potencial eléctrico en la fase electrolítica y se aplica tanto al modelo de la celda de iones de litio como al supercapacitor. Se presentan resultados de simulaciones para ejemplificar el comportamiento de dichos modelos, aunque no han podido ser validados experimentalmente.

Los modelos aproximados presentados son una alternativa para describir las celdas Li-ion y los capacitores ECED. Cuentan con pocos parámetros a estimar, los cuales tienen una interpretación física directa. El modelado se realizó previamente al diseño de esquemas de control para sistemas híbridos de almacenamiento de energía eléctrica, bajo la hipótesis de que contando con modelos más detallados de los componentes del sistema se podría procurar una operación más eficiente, por un lado, y evitar regímenes de operación que podrían dañarlos o reducir su vida útil. Este último objetivo es importante debido al costo de los dispositivos de almacenamiento estudiados.

En cuanto al sistema híbrido de almacenamiento de energía, sólo se propone su topología y se deja abierto el problema de control de flujo de potencia desde y hacia las baterías y los supercapacitores. Las deficiencias de los modelos existentes han dirigido la presente tesis hacia la investigación de modelos más completos y apegados a los procesos físico-químicos dentro de los dispositivos almacenadores.

Capítulo 2

Modelos electroquímicos de celdas Li-ion y capacitores ECED

2.1. Estado del arte de modelos electroquímicos de celdas Li-ion y capacitores ECED

A continuación se describen brevemente los trabajos más importantes sobre el desarrollo de modelos electroquímicos de celdas Li-ion y capacitores ECED. Aunque el proceso en los electrodos porosos se ha investigado desde las décadas de 1950 y 1960, en (Doyle et al. 1993) se presenta por primera vez el modelo electroquímico en una dimensión de una celda de iones de litio, la cual consta de un electrodo negativo de litio sólido, separador de polímero y electrodo positivo de inserción (electrodo poroso). El modelo describe la distribución de las variables a lo largo de la celda usando la teoría de soluciones concentradas, resultando en ecuaciones suficientemente versátiles para emplearse incluso con parámetros variables. El electrodo positivo se modela como un conjunto de partículas activas esféricas y se plantean ecuaciones para representar la difusión de litio en el electrodo positivo, principal mecanismo de almacenamiento de energía de este tipo de celdas. Se usa el modelo para investigar, a través de simulaciones, el proceso de descarga de la celda a corrientes constantes.

En (Fuller et al. 1994) se extiende el trabajo anterior para modelar una celda con ambos electrodos de inserción. El modelo es utilizado para simular una celda con electrodo negativo de Li_xC_6 y electrodo positivo de $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ y los resultados se comparan con los datos experimentales presentados en (Guyomard y Tarascon 1992). Un punto de interés en este trabajo es la influencia de la concentración sobre el potencial en la fase electrolítica y sobre la utilización del material activo del electrodo. En (Doyle et al. 1996) se toma el modelo electroquímico extendido en (Fuller et al. 1994) y se compara el desempeño de tres celdas diferentes.

En sentido estricto, el modelo usado en los últimos tres trabajos citados no es en una dimensión. Aunque la distribución de todas las variables se estudia sólo a lo largo de la celda, la difusión de litio en los electrodos se describe en función del radio de las partículas activas hipotéticas. Entonces tenemos dos dimensiones, cada una perteneciente a un sistema de coordenada diferente: x , la longitud de la celda y r , el radio promedio de las partículas activas en cada electrodo. En (Smith y Wang 2006) se simplifica el modelo en una dimensión

y se exploran diversas maneras de atacar la difusión de litio en los electrodos. Se concluye que la mejor alternativa es obtener un modelo aproximado de quinto orden a través del método del elemento finito.

Más tarde en (Smith et al. 2007) se retoman el modelo electroquímico simplificado en (Smith y Wang 2006) y se escriben, en función de la frecuencia compleja s , las ecuaciones de una celda de iones de litio con electrodo negativo de Li_xC_6 y electrodo positivo de Li_yCoO_2 . Como resultado se obtienen relaciones entre las variables de la celda y la corriente aplicada, la mayoría funciones trascendentales de s . A partir de estas ecuaciones se calculan numéricamente los parámetros de un modelo orientado a control de orden reducido, el cual se compara con un modelo de orden 313. Los resultados son validados a través de simulaciones. Por otra parte, se presenta en (Smith et al. 2008) un observador basado en un filtro de Kalman para estimar el estado de carga de una celda de iones de litio.

En (Domenico et al. 2008) se retoma la celda estudiada en (Smith y Wang 2006) y se propone un modelo sencillo, en el cual las variables son promediadas a lo largo de la celda, haciendo énfasis en el fenómeno de difusión de litio en los electrodos. Además se diseña un observador para estimar el estado de carga de la celda y los resultados son validados con pruebas experimentales.

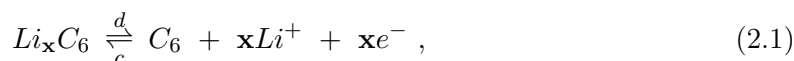
En el caso de los supercapacitores, en (Posey y Morozumi 1966) se plantean las ecuaciones de carga y descarga de la capa eléctrica doble de un electrodo poroso de carbono en una sola dimensión, despreciando el efecto del cambio en la concentración del electrolito. Se combinan las ecuaciones de los potenciales eléctricos en cada fase y se escriben en la forma de Daniel'-Bek, para después ser resueltas explícitamente en el caso de corrientes constantes. Como resultado se muestra gráficamente la evolución en el tiempo del proceso de carga en diferentes puntos a lo largo del electrodo.

Posteriormente en (Johnson y Newman 1971) se aplican los resultados anteriores y se propone una forma para desalar agua de mar aprovechando el efecto de la capa eléctrica doble de un electrodo poroso. El modelo presentado se desarrolla usando la teoría de soluciones electrolíticas diluidas y se repasan conceptos sobre adsorción de iones. Se hace un análisis del proceso en el electrodo en la ausencia de cambios en la concentración del electrolito y considerando constantes todos los parámetros. También se obtienen soluciones explícitas para diferentes formas de onda de la corriente aplicada y se comparan los resultados con los reportados en experimentos.

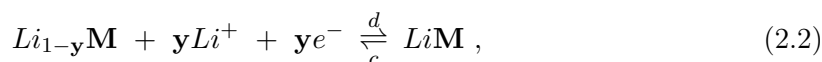
En (Srinivasan y Weidner 1999) se modela un capacitor ECED de electrodos simétricos, retomando y resolviendo las ecuaciones de los potenciales en la forma de Daniel'-Bek para corrientes constantes a través de la transformada de Laplace. Además se incluye un análisis paramétrico. También se resuelven las ecuaciones para corrientes senoidales y se hace un estudio sobre la respuesta en frecuencia del capacitor y el efecto de la temperatura. Por otro lado, en (Verbrugge y Lu 2005) se propone un modelo electroquímico de un capacitor ECED con el cual es posible estudiar el proceso de carga y descarga, tanto a regímenes de corriente como de tensión constante, debido al planteamiento de las condiciones de frontera. Se desprecian los efectos secundarios, como los procesos farádicos y sólo se toma en cuenta el proceso capacitivo en cada electrodo poroso. Este modelo es análogo al de la celda Li-ion desarrollado en (Fuller et al. 1994).

2.2. Modelo electroquímico de una celda Li-ion

Una batería de iones de litio está formada por varias celdas individuales conectadas en arreglos en serie o paralelo, según la tensión y la capacidad requeridas. Cada celda tiene tres componentes principales como se muestra en la figura 2.1, modificada de (Smith y Wang 2006): electrodo negativo, separador y electrodo positivo¹. Los electrodos están contruidos de materiales porosos con intercalaciones de litio, llamados materiales de inserción. El electrodo negativo de las celdas actuales se fabrica de carbono, Li_xC_6 (anteriormente se usaba litio sólido), mientras el electrodo positivo se fabrica de algún óxido metálico como Li_yCoO_2 o $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$. Como conductor se usa un electrolito binario simétrico univalente a base de litio y un solvente orgánico². La reacción parcial en el electrodo negativo es



mientras en un electrodo positivo es



donde x y y son las constantes estequiométricas de los iones de litio involucrados en cada reacción, las cuales representan el estado de carga del electrodo correspondiente. c y d en las flechas significan carga y descarga respectivamente y M es el óxido metálico con que se fabrica el electrodo positivo.

Se distinguen dos fases en cada electrodo: la correspondiente a la matriz sólida y la correspondiente a la solución electrolítica. El electrolito llena los poros, con lo cual se aumenta la superficie de contacto entre ambas fases y se reduce la resistencia eléctrica en la superficie de contacto o interfase matriz-solución. Durante la descarga, los iones de litio dentro de las partículas activas del electrodo negativo se difunden hacia la superficie de contacto, donde reaccionan con el electrolito y se transfieren de la fase sólida a la fase electrolítica. Los iones de litio (Li^+) viajan por difusión y migración a través del electrolito hacia el electrodo positivo, reaccionando de nuevo e insertandose en las partículas sólidas de material activo. Este fenómeno es llamado intercalación y es altamente reversible.

El separador permite el flujo de iones pero bloquea el flujo de electrones, forzándolos a seguir una trayectoria opuesta a través de un circuito externo. Un proceso similar pero inverso sucede durante la recarga de la celda. Por convención, la corriente es positiva cuando la celda se descarga, es decir, cuando los iones de litio viajan desde el electrodo negativo hacia el positivo.

A continuación se presenta el modelo propuesto en (Fuller et al. 1994), el cual se desarrolla con base en la teoría de soluciones electrolíticas concentradas y de electrodos porosos, consultada en (Newman 1991) y en (Newman y Tobias 1962). Se toman las consideraciones siguientes: el transporte de iones a lo largo de la celda ocurre en una sola dimensión, la temperatura es constante y la concentración del solvente es independiente de la del electrolito, el cual es una solución binaria simétrica univalente. Se desprecian tanto

¹La mayoría de los autores nombran a los electrodos según su polaridad durante la descarga.

²Un electrolito binario simétrico univalente es un compuesto que al disolverse se disocia en un solo catión y un solo anión, ambos con carga específica unitaria, es decir, la carga de un protón.

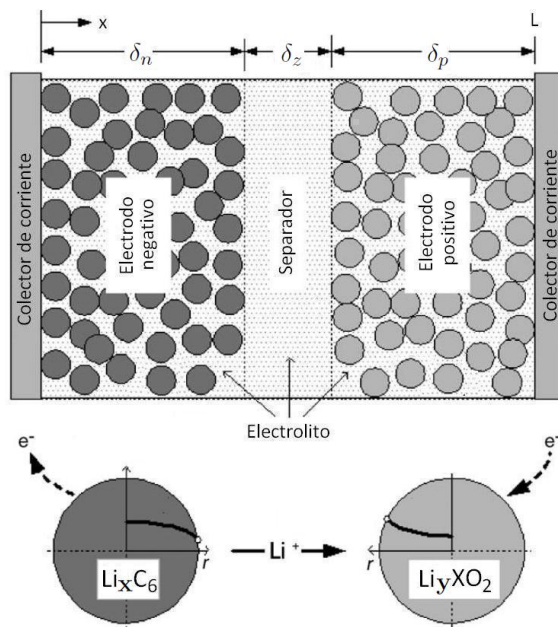


Figura 2.1: Celda electroquímica de iones de litio

el envejecimiento de los electrodos como el efecto capacitivo, este último por tratarse de un efecto parásito (Ong y Newman 1999). Se descartan cambios de volumen y densidad en las dos fases y se considera que en la superficie de las partículas de material activo sólo reaccionan los iones de litio. El proceso en cada electrodo se describe con un conjunto de ecuaciones, las cuales se desarrollan a continuación. También se describe el proceso en el separador y se presentan las condiciones de frontera en los extremos de la celda y en las uniones electrodo-separador.

Proceso en los electrodos

La matriz sólida de cada electrodo se modela como un conjunto de pequeñas esferas, como se ve en la figura 2.1. Cada esfera tiene inserciones de iones de litio, los cuales se difunden desde el centro hacia la superficie en la dirección radial de la esfera, obedeciendo la primera ley de Fick

$$\mathbf{N}_s = -D_s \nabla c_s, \quad (2.3)$$

análoga a la ley de Fourier de transferencia de calor (Haberman 1987), donde \mathbf{N}_s es la densidad de flujo, c_s es la concentración de iones de litio y D_s es el coeficiente de difusión de la fase sólida. Considerando D_s constante y como no existen reacciones dentro de las esferas ($S_s = 0$), la ecuación 2.3 junto con la de balance de material C.18 dan como resultado

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s \nabla^2 c_s, \quad (2.4)$$

donde la concentración c_s sólo varía en la dirección de r , es decir, no depende de θ ni de φ . Entonces, el laplaciano de c_s en coordenadas esféricas es $\nabla^2 c_s = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right)$ y la ecuación de balance de material en la fase sólida resulta finalmente en

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right). \quad (2.5)$$

La concentración de iones de litio en cada electrodo está limitada. Normalizando la concentración en la superficie de una partícula de material activo $c_s(t, R_s)$ con respecto a la concentración máxima c_s^{max} se obtienen los estados de carga de los electrodos, definidos por las ecuaciones

$$\mathbf{x} = \frac{c_{s,n}(t, R_{s,n})}{c_{s,n}^{max}} \quad \text{y} \quad \mathbf{y} = \frac{c_{s,p}(t, R_{s,p})}{c_{s,p}^{max}} \quad (2.6)$$

para el electrodo negativo y el electrodo positivo, respectivamente. En particular es importante conocer \mathbf{x} y \mathbf{y} cuando la celda está totalmente cargada, $\mathbf{x}_{100\%}$ y $\mathbf{y}_{100\%}$, y cuando la celda está totalmente descargada, $\mathbf{x}_0\%$ y $\mathbf{y}_0\%$. El estado de carga de la celda puede definirse en función del estado de carga de cualquiera de los electrodos, aunque se escoge el electrodo positivo por ser el de mayor influencia en la tensión de salida de la celda (ver la figura A.1). En estos términos, el estado de carga de la celda es (Domenico et al. 2008)

$$EDC = \frac{\mathbf{y} - \mathbf{y}_0\%}{\mathbf{y}_{100\%} - \mathbf{y}_0\%}. \quad (2.7)$$

Los poros en los electrodos presentan formas caprichosas, por lo cual resulta imposible seguir con precisión el flujo de los iones. Una alternativa es considerar al electrodo como la superposición de dos medios, uno es la matriz sólida y el otro es la solución electrolítica, cuyas variables están distribuidas sólo en la dirección x (a lo largo de la celda) y son constantes en las direcciones y y z .

Con los argumentos anteriores, la concentración del electrolito es uniforme en un corte transversal del electrodo y se calcula en la fracción porosa del electrodo mediante la introducción de los parámetros ϵ y a en la ecuación de balance de material C.18, lo que resulta en

$$\epsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial \mathbf{N}_i}{\partial x} + a j_{n,i}, \quad (2.8)$$

donde \mathbf{N}_i es el flujo de iones de la especie i en la dirección x de la celda, $j_{n,i}$ es el flujo molar normal de la especie i en la interfase y es positivo en la dirección matriz-solución. c_i es la concentración de los iones i en el electrodo, ϵ es la fracción del volumen del electrodo ocupada por la solución electrolítica (porosidad) y ϵc_i es la concentración del electrolito en la fracción del electrodo ocupada por la solución electrolítica. Por otra parte, a es la superficie específica de contacto e indica cuánto área de intercambio hay entre las fases por unidad de volumen del electrodo.

A partir de 2.8 y siguiendo el procedimiento para llegar a la ecuación C.37, la concentración del electrolito en el electrodo está dada por la ecuación

$$\epsilon \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\mathbf{i}_2}{z_+ \nu_+ F} \frac{\partial t_+^0}{\partial x} + \frac{a(1-t_+^0)j_n}{\nu_+}, \quad (2.9)$$

donde se ha considerado la concentración del solvente independiente de la del electrolito ($\frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} = 0$) y se ha tomado como referencia la velocidad del solvente ($\mathbf{v}_0 = 0$). j_n es el flujo molar normal de los iones de litio en la interfase, pues sólo esta especie reacciona en los electrodos (ver 2.2 y 2.1). D es el coeficiente de difusión corregido, el cual contiene tanto el efecto de promediación de la concentración del electrolito como el de la tortuosidad del recorrido de los iones en los huecos, y t_+^0 es el número de transporte para el catión en la solución electrolítica.

Aunque las relaciones constitutivas de los parámetros no son bien conocidas, una primera aproximación lineal es aceptable. Considerando constantes D y t_+^0 , y como en un electrolito binario simétrico univalente $\nu_+ = \nu_- = z_+ = z_- = 1$, la ecuación de balance de material 2.9 es simplemente

$$\epsilon \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + a(1 - t_+^0) j_n . \quad (2.10)$$

Si I es la corriente aplicada y A es el área de un corte transversal de la celda, la densidad de corriente $\mathbf{I} = \frac{I}{A}$ tiene dos componentes: \mathbf{i}_1 en la fase sólida e \mathbf{i}_2 en la fase electrolítica:

$$\mathbf{I} = \mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2 . \quad (2.11)$$

Por convención, I es positiva si la celda se está descargando, es decir, cuando los iones de litio fluyen desde el electrodo negativo hacia el positivo. La componente de \mathbf{I} en la fase sólida sigue la ley de Ohm

$$\mathbf{i}_1 = -\sigma \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} . \quad (2.12)$$

σ es la conductividad corregida del material de inserción del electrodo en cuestión y Φ_1 es el potencial eléctrico a lo largo de la matriz porosa.

En la fase electrolítica la densidad de corriente está relacionada con el potencial eléctrico Φ_2 y la concentración c del electrolito a través de la ecuación C.49. Como la concentración del solvente no depende de la del electrolito ($\frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} = 0$) y además el solvente no reacciona con el electrodo ($s_0 = 0$), la expresión de \mathbf{i}_2 es

$$\mathbf{i}_2 = -\kappa \nabla \Phi_2 - \kappa \frac{\nu RT}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f_{+-}}{\partial \ln c} \right) \left(\frac{t_+^0}{z_+ \nu_+} + \frac{s_+}{n \nu_+} \right) \nabla \ln c , \quad (2.13)$$

donde κ es la conductividad corregida del electrolito dentro de los poros. En las reacciones de los electrodos no intervienen ni el solvente ni los aniones, entonces de C.39 se tiene que $s_+ = -n$. Si se considera una reacción ideal, el coeficiente de actividad del electrolito es unitario ($f_{+-} = 1$) y como $\nu_+ = \nu_- = 1$ para un electrolito binario simétrico univalente, la ecuación de la densidad de corriente en la fase electrolítica se reduce a

$$\mathbf{i}_2 = -\kappa \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} - \kappa \frac{2RT}{F} (t_+^0 - 1) \frac{\partial \ln c}{\partial x} . \quad (2.14)$$

Los parámetros se calculan de la siguiente forma:

$$D = D_0 \epsilon^{brug} \quad (2.15)$$

$$\sigma = \sigma_0 \epsilon_s \quad (2.16)$$

$$\kappa = \kappa_0 \epsilon^{brug} \quad (2.17)$$

$$a = \frac{3\epsilon_s}{R_s} . \quad (2.18)$$

D_0 es el coeficiente de difusión medido del electrolito, σ_0 la conductividad del material del electrodo, κ_0 es la conductividad del electrolito, ϵ_s es la porción del electrodo ocupada por el material activo, $brug$ el exponente de Bruggeman y R_s es el radio promedio de las partículas esféricas de material de inserción de cada electrodo.

La ecuación de conservación de carga C.21 para un electrodo poroso es

$$\nabla \cdot \mathbf{I} = \nabla \cdot (\mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2) = 0 , \quad (2.19)$$

o bien, si se considera la distribución de las variables en una sola dirección

$$\frac{\partial \mathbf{I}}{\partial x} = \frac{\partial \mathbf{i}_1}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{i}_2}{\partial x} = 0 . \quad (2.20)$$

Combinando las ecuaciones 2.8, C.1 y C.19 se obtiene la relación entre la densidad de corriente \mathbf{i}_2 y la densidad de flujo molar $j_{n,i}$ de cada especie i :

$$\frac{\partial \mathbf{i}_2}{\partial x} = aF \sum_i z_i j_{n,i} = ai_n , \quad (2.21)$$

donde i_n es la densidad de corriente de transferencia neta entre las fases del electrodo, es decir, la densidad de corriente normal a la interfase matriz-solución. Ahora, por la ley de Faraday C.51:

$$aj_{n,i} = -\frac{as_i}{nF} i_n . \quad (2.22)$$

Pero $j_{n,i} = j_n$ porque en la interfase de cada electrodo sólo reaccionan los iones Li^+ y, como además $s_+ = -n$, entonces

$$aFj_n = \frac{\partial \mathbf{i}_2}{\partial x} . \quad (2.23)$$

Finalmente, introduciendo la ecuación de conservación de carga 2.20 en la forma 2.23 de la ley de Faraday para electrodos porosos, el resultado es

$$aFj_n = -\frac{\partial \mathbf{i}_1}{\partial x} . \quad (2.24)$$

La cinética de la reacción en la interfase matriz-solución se conoce como polarización y está descrita por la ecuación de Butler-Volmer, la cual relaciona el flujo interfacial j_n y el potencial E del electrodo de la siguiente manera:

$$Fj_n = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a FE}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c FE}{RT}\right) \right] , \quad (2.25)$$

o bien, en su forma lineal para valores pequeños de E :

$$Fj_n = i_0 \frac{(\alpha_a + \alpha_c)E}{RT} . \quad (2.26)$$

En ambas formas $E = \Phi_1 - \Phi_2 - U$ es el potencial del electrodo, donde a su vez $\eta = \Phi_1 - \Phi_2$ es el potencial galvánico en la interfase matriz-solución, también conocido como sobrepotencial de la reacción de intercalación. U el potencial galvánico de equilibrio de cada electrodo, se obtiene a partir de datos experimentales y está en función del estado de carga de cada electrodo (no confundir con el estado de carga de la celda).

La densidad de corriente de intercambio de equilibrio se define con la ecuación

$$i_0 = Fk(c)^{\alpha_a} (c_s^{max} - c_s)^{\alpha_a} (c_s)^{\alpha_c} , \quad (2.27)$$

en la cual k es la constante de cambio de la reacción y α_a y α_c son los coeficientes de transferencia anódico y catódico de cada electrodo. Comúnmente i_0 se considera constante y se le asigna su valor inicial. También es posible fijar esta variable en su valor máximo, el cual evidentemente ocurre cuando $c_s = \frac{1}{2}c_s^{max}$.

Para cada electrodo existe un conjunto de ecuaciones como las desarrolladas hasta ahora, las cuales son válidas sólo en $0 \leq x \leq \delta_n$ y en $\delta_n + \delta_p \leq x \leq L$ para los electrodos negativo y positivo, respectivamente. En el separador no existe la fase sólida como en los electrodos, por lo tanto, no aplica la ecuación de difusión en estado sólido. El balance de material del electrolito en esta región se define también con la ecuación 2.9, pero no hay ninguna reacción ni producción, por lo tanto $j_n = 0$. Como \mathbf{i}_1 no existe en el separador, entonces $\mathbf{I} = \mathbf{i}_2$ y a su vez \mathbf{i}_2 está dada por la ecuación 2.14.

Condiciones de frontera y condiciones iniciales

Las condiciones de frontera para la ecuación 2.5 de difusión en estado sólido se plantean por medio de la primera ley de Fick 2.3. Como el flujo sólo ocurre en la dirección del radio de la esfera, el gradiente de c_s en coordenadas esféricas es $\nabla c_s = \frac{\partial c_s}{\partial r} \hat{e}_r$, donde \hat{e}_r es el vector unitario en la dirección de r . De esta manera, el vector de flujo dentro de la partícula activa es

$$\mathbf{N}_s = -D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \hat{e}_r . \quad (2.28)$$

Como en el centro de la esfera no puede haber flujo hacia el exterior, entonces

$$\frac{\partial c_s}{\partial r} = 0 \text{ en } r = 0 . \quad (2.29)$$

Por otra parte, la magnitud de la densidad de flujo de iones de litio en la superficie de una partícula activa es igual a la densidad de flujo en la interfase matriz-solución, por lo tanto

$$-D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} = j_n \text{ en } r = R_s , \quad (2.30)$$

donde R_s es el radio promedio de las partículas de material activo.

Sustituyendo C.36 en C.28 y C.29, considerando $\frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} = 0$ y $\mathbf{v}_0 = 0$, el resultado es el par de ecuaciones

$$\mathbf{N}_+ = \nu_+ D \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\mathbf{i}_2 t_+^0}{z_+ F}, \quad (2.31)$$

$$\mathbf{N}_- = \nu_- D \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\mathbf{i}_2 t_-^0}{z_- F}. \quad (2.32)$$

En los extremos de la celda la corriente es transportada únicamente en la fase sólida, por lo tanto, la densidad de corriente en la fase electrolítica y el flujo molar de cada especie es cero en estos puntos, es decir, $\mathbf{i}_2 = \mathbf{N}_+ = \mathbf{N}_- = 0$. Entonces, de 2.31 y 2.32:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \text{ en } x = 0 \text{ y } x = L. \quad (2.33)$$

De las mismas suposiciones anteriores se tiene que

$$\mathbf{i}_1 = \mathbf{I} \text{ en } x = 0 \text{ y } x = L \text{ además } \mathbf{i}_2 = 0 \text{ en } x = 0 \text{ y } x = L, \quad (2.34)$$

donde \mathbf{I} es la densidad superficial de corriente aplicada a la celda y puede depender del tiempo. Por lo tanto, de la ecuación 2.12, las condiciones de frontera para el potencial en la fase sólida Φ_1 en los extremos de la celda son

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = \frac{-\mathbf{I}}{\sigma_n} \text{ en } x = 0 \text{ y } \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = \frac{-\mathbf{I}}{\sigma_p} \text{ en } x = L. \quad (2.35)$$

En el caso del potencial en la fase electrolítica Φ_2 , como $\mathbf{i}_2 = \frac{\partial c}{\partial x} = 0$ en los extremos de la celda, de la ecuación 2.14:

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial x} = 0 \text{ en } x = 0 \text{ y } x = L. \quad (2.36)$$

La fase sólida sólo existe a lo largo de los electrodos y en el separador se desvanece, es decir,

$$\mathbf{i}_1 = 0 \text{ en } \delta_n \leq x \leq \delta_n + \delta_z. \quad (2.37)$$

De esta forma, la conducción en el separador se lleva a cabo sólo en la fase electrolítica

$$\mathbf{i}_2 = \mathbf{I} \text{ en } \delta_n \leq x \leq \delta_n + \delta_z. \quad (2.38)$$

Con base en lo anterior, las condiciones de frontera para el potencial Φ_1 en las uniones electrodo-separador son

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = 0 \text{ en } x = \delta_n \text{ y } x = \delta_n + \delta_z, \quad (2.39)$$

mientras en el caso del potencial Φ_2

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} &= \frac{-\mathbf{I}}{\kappa_n} - \frac{2RT}{F} (t_+^0 - 1) \frac{\partial \ln c}{\partial x} \text{ en } x = \delta_n \text{ y} \\ \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} &= \frac{-\mathbf{I}}{\kappa_p} - \frac{2RT}{F} (t_+^0 - 1) \frac{\partial \ln c}{\partial x} \text{ en } x = \delta_n + \delta_z. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Es importante destacar que tanto la concentración c del electrolito como la densidad de corriente en la fase electrolítica \mathbf{i}_2 y los potenciales eléctricos Φ_1 y Φ_2 son variables continuas en las uniones electrodo-separador (en $x = \delta_n$ y $x = \delta_n + \delta_z$). Entonces, por la continuidad de la densidad de corriente \mathbf{i}_2 :

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial x} = \frac{-\mathbf{I}}{\kappa_z} - \frac{2RT}{F} (t_+^0 - 1) \frac{\partial \ln c}{\partial x} \quad \text{en } x = \delta_n \text{ y } x = \delta_n + \delta_z . \quad (2.41)$$

Los subíndices n y p indican a cuál electrodo pertenece el parámetro o la variable, y z se refiere al separador. La tensión en las terminales de la celda es la misma tensión que entre los colectores de corriente, los cuales están colocados en $x = 0$ y $x = L$. Por lo tanto:

$$V = \Phi_1(t, L) - \Phi_1(t, 0) . \quad (2.42)$$

En el caso de una celda de iones de litio, las condiciones iniciales corresponden a la concentración de material activo en cada electrodo en el tiempo inicial t_0 , es decir, $c_{s,n}(t_0, r_{s,n})$ y $c_{s,p}(t_0, r_{s,p})$. A menudo no se indica la concentración inicial de iones de litio en los electrodos, sino los estados de carga \mathbf{x} y \mathbf{y} iniciales (ver ecuaciones 2.6).

Conviene considerar que la celda se encontraba en reposo para tiempos anteriores o iguales al tiempo inicial. Así, al inicio de la prueba, la concentración de iones de litio es uniforme en todo el electrodo y dentro de cada partícula de material activo, dando lugar a condiciones iniciales constantes.

2.3. Modelo electroquímico de un capacitor ECED

Al igual que una celda de iones de litio, un capacitor electrolítico de capa eléctrica doble consta de dos electrodos porosos y un separador, como puede verse en la figura 2.2, modificada de (Verbrugge y Lu 2005). El separador es un espacio entre los electrodos lleno con una solución electrolítica acuosa o a base de algún polímero, el cual impide el flujo de electrones dentro de la celda. La corriente sigue la convención vista: es positiva en descarga y negativa durante recarga. Ambos electrodos son por lo general de carbono, de la misma composición y dimensiones, y sus poros están llenos con la misma solución del separador. Por lo común se usan electrolitos binarios simétricos univalentes como en las baterías de iones de litio.

A diferencia de las baterías y los pseudocapacitores, en los capacitores ECED idealmente no hay reacciones electroquímicas ni intercambio de material entre una fase y otra. El almacenamiento de energía se debe a la formación de una capa eléctrica doble en la interfase matriz-solución. Las razones por las cuales un supercapacitor permite acumular grandes cantidades de carga en comparación con un capacitor ordinario son básicamente dos: primero, la distancia interfacial es muy pequeña y segundo, los electrodos porosos permiten áreas de contacto muy grandes.

Al aplicar una diferencia de potencial en las terminales de la celda, el electrodo más negativo atrae a los cationes de la solución hacia la interfase y el electrodo más positivo atrae a los aniones, hasta lograr un equilibrio electrostático. Las especies cargadas (electrones e iones) se acumulan en un lado y otro de la interfase formando capas, dando origen a un capacitor en cada electrodo. Al descargar el dispositivo sucede un proceso inverso. El exceso

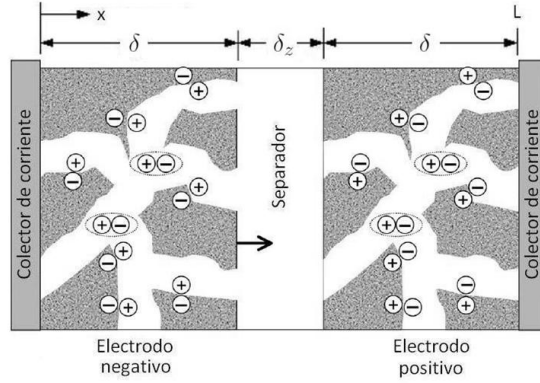


Figura 2.2: Supercapacitor de efecto de capa eléctrica doble

de electrones de un electrodo fluye a través de un circuito externo hacia el electrodo con deficiencia de electrones, mientras los iones en las capas de la fase electrolítica regresan al grueso de la solución y así se eliminan las capas en la interfase de cada electrodo.

Suponiendo constantes la temperatura y el volumen de los electrodos, el movimiento de los iones es en una sola dimensión. Como se usan electrolitos binarios simétricos univalentes, las ecuaciones para describir las densidades de corriente en función de los potenciales electrostáticos y la concentración en un capacitor ECED son las mismas ecuaciones desarrolladas para la celda Li-ion, y pueden encontrarse en los trabajos de (Srinivasan y Weidner 1999) y (Verbrugge y Lu 2005). Esto se debe a la similitud en la geometría y los materiales usados para la construcción de los dos dispositivos de almacenamiento estudiados.

Sin embargo, la ecuación de conservación de material en la fase electrolítica tiene algunos cambios para el caso de los supercapacitores. Aunque no hay producción de especies iónicas como tal, la adsorción de iones en la interfase provoca un efecto similar. La concentración de iones en la superficie de contacto depende del potencial del electrodo, medido con respecto a un electrodo de referencia. Cuanto más negativo se vuelva el electrodo atraerá más cationes y repelerá más aniones y viceversa. La magnitud absoluta de adsorción (formación de películas o capas en una superficie) de iones puede representarse por la cantidad

$$f = \frac{dq_+}{dq} - \frac{dq_-}{dq} . \quad (2.43)$$

Con fines prácticos, para un electrodo que atrae cationes (electrodo negativo)

$$\frac{dq_+}{dq} = 1 \quad \text{y} \quad \frac{dq_-}{dq} = 0 \quad (2.44)$$

y para un electrodo que atrae aniones (electrodo positivo)

$$\frac{dq_+}{dq} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{dq_-}{dq} = 1 . \quad (2.45)$$

A pesar de la relativa simplicidad del mecanismo macroscópico de carga y descarga de la capa eléctrica doble, no existe una explicación apropiada para el fenómeno fisicoquímico que toma lugar en la interfase matriz-solución (Johnson y Newman 1971).

Incluyendo el efecto de adsorción, la ecuación de balance de material en la fase electrolítica del electrodo es:

$$\epsilon \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a \left(t_+^0 \frac{dq_-}{dq} - t_-^0 \frac{dq_+}{dq} \right) j_n . \quad (2.46)$$

En los procesos de carga y descarga, la densidad de corriente neta i_n en la interfase corresponde a un proceso capacitivo de la forma

$$i_n = z_+ \nu_+ F j_n = C_{ed} \frac{\partial(\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial t} , \quad (2.47)$$

donde j_n es el flujo neto de iones en la superficie de contacto. C_{ed} es la capacitancia específica del electrodo y en este caso se considera que dentro del rango de tensión de operación es independiente de la diferencia de potencial $\Phi_1 - \Phi_2$ y de cualquier otra variable. Debido al electrolito utilizado, $z_+ = \nu_+ = 1$, y por lo tanto:

$$F j_n = C_{ed} \frac{\partial(\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial t} . \quad (2.48)$$

Para capacitor electrolítico de capa eléctrica doble, los parámetros D , σ , κ y a se definen como se hizo para la celda Li-ion.

Las condiciones de frontera planteadas para la celda de iones de litio se retoman. En este caso no existe difusión en estado sólido y, por lo tanto, la ecuación 2.5 no aplica, así como las condiciones de frontera 2.29 y 2.30. De igual forma, la concentración c del electrolito, la densidad de corriente en la fase electrolítica i_2 y los potenciales eléctricos Φ_1 y Φ_2 son variables continuas en las uniones electrodo-separador del capacitor ECED. La dinámica en el separador tiene el mismo comportamiento que en la celda de iones de litio y la tensión en los extremos de la celda está dada por la ecuación 2.42.

Las condiciones iniciales para un capacitor electroquímico de capa eléctrica doble son los potenciales interfaciales $\eta = \Phi_1 - \Phi_2$ en el tiempo inicial, es decir, $\eta_n(t_0, x)$ en el electrodo negativo y $\eta_p(t_0, x)$ en el electrodo positivo. Como en el caso de la celda de iones de litio, si se considera que el supercapacitor viene de un estado de reposo, las condiciones iniciales son constantes. Además, por la simetría de los electrodos, en estado de reposo se cumple que $\eta_p = -\eta_n$ y, como la corriente en el supercapacitor es nula, $V_{ECED} = 2\eta_p(t_0, x)$. Por lo tanto, en el instante inicial $\eta_p(t_0, x) = -\eta_n(t_0, x) = cte$. Las condiciones de frontera también podrían indicarse en función de la carga almacenada en los electrodos. En ese caso, la conversión entre carga y potencial se lleva a cabo con la ecuación $Q = C_{ed} \eta$, donde Q es la carga en el electrodo, η es el potencial interfacial y C_{ed} es la capacitancia de la interfase.

En los cuadros 2.1 y 2.2 se presentan, a manera de resumen, las ecuaciones del modelos desarrollados en este capítulo para la celda de iones de litio y para el capacitor electroquímico de capa eléctrica doble.

	Electrodo negativo	Separador	Electrodo positivo
Densidad de corriente	$\mathbf{I} = \mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2, \frac{\partial \mathbf{i}_1}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{i}_2}{\partial x} = 0$	$\mathbf{I} = \mathbf{i}_2, \frac{\partial \mathbf{i}_2}{\partial x} = 0$	$\mathbf{I} = \mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2, \frac{\partial \mathbf{i}_1}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{i}_2}{\partial x} = 0$
Densidad de corriente en la fase sólida	$\mathbf{i}_1 = -\sigma_n \frac{\partial \Phi_1}{\partial x}, -\frac{\partial \mathbf{i}_1}{\partial x} = a_n F j_n^n$ $\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = \frac{-\mathbf{I}}{\sigma_n}$ en $x = 0$ y $\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = \frac{-\mathbf{I}}{\sigma_p}$ en $x = \delta_n$	$\mathbf{i}_1 = 0$	$\mathbf{i}_1 = -\sigma_p \frac{\partial \Phi_1}{\partial x}, -\frac{\partial \mathbf{i}_1}{\partial x} = a_p F j_n^n$ $\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = 0$ en $x = \delta_n + \delta_z$ y $\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = \frac{-\mathbf{I}}{\sigma_p}$ en $x = L$
Densidad de corriente en la fase electrolítica	$\mathbf{i}_2 = -\kappa_n \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} - \kappa_n D \frac{\partial \ln c}{\partial x}, \frac{\partial \mathbf{i}_2}{\partial x} = a_n F j_n^n$ $\frac{\partial \Phi_2}{\partial x} = 0$ en $x = 0$, $\frac{\partial \Phi_2}{\partial x} = \frac{-\mathbf{I} - 2RT}{\kappa_n} (t_+ - 1) \frac{\partial \ln c}{\partial x}$ en $x = \delta_n$ y $\lim_{x \rightarrow -\delta_n} \Phi_2 = \lim_{x \rightarrow -\delta_n} \Phi_2$	$\mathbf{i}_2 = -\kappa_s \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} - \kappa_s D \frac{\partial \ln c}{\partial x}, \frac{\partial \mathbf{i}_2}{\partial x} = 0$ $\frac{\partial \Phi_2}{\partial x} = \frac{-\mathbf{I} - 2RT}{\kappa_s} (t_+ - 1) \frac{\partial \ln c}{\partial x}$ en $x = \delta_n$ y $x = \delta_n + \delta_z$	$\mathbf{i}_2 = -\kappa_p \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} - \kappa_p D \frac{\partial \ln c}{\partial x}, \frac{\partial \mathbf{i}_2}{\partial x} = a_p F j_n^n$ $\frac{\partial \Phi_2}{\partial x} = \frac{-\mathbf{I} - 2RT}{\kappa_p} (t_+ - 1) \frac{\partial \ln c}{\partial x}$ en $x = \delta_n + \delta_z$, $\frac{\partial \Phi_2}{\partial x} = 0$ en $x = L$ y $\lim_{x \rightarrow -\delta_n + \delta_z} \Phi_2 = \lim_{x \rightarrow -\delta_n + \delta_z} \Phi_2$
Flujo de iones de litio en la interfase matriz-solución ^a	$F j_n^n = i_{0,n} \left[\exp \left(\frac{\alpha_n F E_n}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_n F E_n}{RT} \right) \right]$ $i_{0,n} = F k_n(c)^{\alpha_n} (c_{s,n}^{max} - c_{s,n})^{\alpha_n} (c_{s,n})^{\alpha_n}$ $E_n = \Phi_1 - \Phi_2 - U_n$	$j_n^z = 0$	$F j_n^n = i_{0,p} \left[\exp \left(\frac{\alpha_p F E_p}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_p F E_p}{RT} \right) \right]$ $i_{0,p} = F k_p(c)^{\alpha_p} (c_{s,p}^{max} - c_{s,p})^{\alpha_p} (c_{s,p})^{\alpha_p}$ $E_p = \Phi_1 - \Phi_2 - U_p$
Concentración de iones de litio en la fase sólida	$\frac{\partial c_{s,n}}{\partial t} = D_{s,n} \frac{\partial^2 c_{s,n}}{\partial r_n^2}, \frac{\partial c_{s,n}}{\partial r_n} = \frac{1}{r_n} \frac{\partial}{\partial r_n} \left(r_n^2 \frac{\partial c_{s,n}}{\partial r_n} \right)$ $\frac{\partial c_{s,n}}{\partial r_n} = 0$ en $r_n = 0$ y $-D_{s,n} \frac{\partial c_{s,n}}{\partial r_n} = j_n^n$ en $r_n = R_{s,n}$		$\frac{\partial c_{s,p}}{\partial t} = D_{s,p} \frac{\partial^2 c_{s,p}}{\partial r_p^2}, \frac{\partial c_{s,p}}{\partial r_p} = \frac{1}{r_p} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial c_{s,p}}{\partial r_p} \right)$ $\frac{\partial c_{s,p}}{\partial r_p} = 0$ en $r_p = 0$ y $-D_{s,p} \frac{\partial c_{s,p}}{\partial r_p} = j_n^n$ en $r_p = R_{s,p}$
Estado de carga del electrodo	$\mathbf{x} = \frac{c_{s,n}(t, R_{s,n})}{c_{s,n}^{max}}$		$\mathbf{y} = \frac{c_{s,p}(t, R_{s,p})}{c_{s,p}^{max}}$
Concentración de iones de litio en la fase electrolítica	$\epsilon_n \frac{\partial c}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + a_n (1 - t_+) j_n^n$ $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$ en $x = 0$ y $\lim_{x \rightarrow -\delta_n} c = \lim_{x \rightarrow -\delta_n} c$	$\epsilon_z \frac{\partial c}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$	$\epsilon_p \frac{\partial c}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + a_p (1 - t_+) j_n^n$ $\lim_{x \rightarrow -\delta_n + \delta_z} c = \lim_{x \rightarrow -\delta_n + \delta_z} c$ y $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$ en $x = L$
Tensión de la celda	$V_{Li-ion} = \Phi_1(t, L) - \Phi_1(t, 0)$		
Estado de carga de la celda	$EDC = \frac{\mathbf{y} - \mathbf{y}_0\%}{\mathbf{y}_{100\%} - \mathbf{y}_0\%}$		

a: Consultar las funciones U_n y U_p en el apéndice C.

Cuadro 2.1: Resumen de las ecuaciones de una celda de iones de litio

	Electrodo negativo	Separador	Electrodo positivo
Densidad de corriente	$\mathbf{I} = \mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2, \frac{\partial \mathbf{i}_1}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{i}_2}{\partial x} = 0$	$\mathbf{I} = \mathbf{i}_2, \frac{\partial \mathbf{i}_2}{\partial x} = 0$	$\mathbf{I} = \mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2, \frac{\partial \mathbf{i}_1}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{i}_2}{\partial x} = 0$
Densidad de corriente en la fase sólida	$\mathbf{i}_1 = -\sigma \frac{\partial \Phi_1}{\partial x}, -\frac{\partial \mathbf{i}_1}{\partial x} = aFj_n, \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = -\frac{\mathbf{I}}{\sigma}$ en $x=0$ y $\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = 0$ en $x=\delta$	$\mathbf{i}_1 = 0$	$\mathbf{i}_1 = -\sigma \frac{\partial \Phi_1}{\partial x}, -\frac{\partial \mathbf{i}_1}{\partial x} = aFj_n, \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = -\frac{\mathbf{I}}{\sigma}$ en $x=L$
Densidad de corriente en la fase electrolítica	$\mathbf{i}_2 = -\kappa \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} - \kappa^D \frac{\partial \ln c}{\partial x}, \frac{\partial \mathbf{i}_2}{\partial x} = 0$ en $x=0$, $\frac{\partial \Phi_2}{\partial x} = -\frac{\mathbf{I}}{\kappa} - \frac{2RT}{F} (t_+^0 - 1) \frac{\partial \ln c}{\partial x}$ en $x=\delta$ y $\lim_{x^+ \rightarrow \delta} \Phi_2 = \lim_{x^- \rightarrow \delta} \Phi_2$	$\mathbf{i}_2 = -\kappa_z \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} - \kappa_z^D \frac{\partial \ln c}{\partial x}, \frac{\partial \mathbf{i}_2}{\partial x} = 0$ en $x=\delta$ y $x = \delta + \delta_z$	$\mathbf{i}_2 = -\kappa \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} - \kappa^D \frac{\partial \ln c}{\partial x}, \frac{\partial \mathbf{i}_2}{\partial x} = aFj_n$ en $x=L$ y $\lim_{x^+ \rightarrow \delta} \Phi_2 = \lim_{x^- \rightarrow \delta} \Phi_2$
Flujo de iones de litio en la interfase matriz-solución	$Fj_n = C_{ed} \frac{\partial(\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial t}$	$j_n = 0$	$Fj_n = C_{ed} \frac{\partial(\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial t}$
Concentración de iones de litio en la fase electrolítica	$\epsilon \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a \left(t_+^0 \frac{dq_+}{dq} - t_-^0 \frac{dq_-}{dq} \right) j_n$ en $x=0$ y $\lim_{x^+ \rightarrow \delta} c = \lim_{x^- \rightarrow \delta} c$	$\epsilon_z \frac{\partial c}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$	$\epsilon \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a \left(t_+^0 \frac{dq_+}{dq} - t_-^0 \frac{dq_-}{dq} \right) j_n$ en $x=L$
Tensión de la celda	$V_{ECED} = \Phi_1(t, L) - \Phi_1(t, 0)$		
Estado de carga de la celda	$EDC = \frac{V_{ECED}}{V_{ECED}}$		

Los parámetros de ambos electrodos son iguales, por eso no se hace distinción

Cuadro 2.2: Resumen de las ecuaciones de un capacitor electrolítico de capa eléctrica doble

Capítulo 3

Modelos aproximados de celdas Li-ion y capacitores ECED

El diseño de algoritmos de control se basa fuertemente en el modelo matemático del sistema a controlar. Por esta razón los modelos deben ser capaces de representar los principales fenómenos involucrados en el funcionamiento del sistema de interés, conservando un compromiso entre complejidad y utilidad. En este capítulo se muestra el desarrollo de modelos en ecuaciones ordinarias de una celda Li-ion y un supercapacitor ECED, los cuales pueden ser usados para propósitos de control.

Aunque hasta ahora se ha presentado primero lo concerniente a la celda de iones de litio, esta vez se desarrolla primero un modelo simplificado para un capacitor electrolítico de capa eléctrica doble, basado en el modelo electroquímico resumido en el cuadro 2.2 del capítulo anterior. Se aproximan las ecuaciones de densidad de corriente a través de un esquema de discretización de diferencias finitas centrado de tres puntos, obteniendo un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, las cuales relacionan la diferencia de potencial en los terminales y la corriente aplicada al supercapacitor.

Más adelante se retoma el modelo aproximado de la celda de iones de litio propuesto en (Domenico et al. 2008) y se mejora. Tal modelo se basa en los procesos electroquímicos resumidos en las ecuaciones del cuadro 2.1 y consiste en promediar las variables a lo largo de la celda. Se destaca el proceso de difusión en estado sólido por ser el principal mecanismo de funcionamiento de estas celdas (Smith y Wang 2006) y se aproxima a través de ecuaciones diferenciales ordinarias, resultado de aplicar un esquema de discretización de diferencias finitas centrado de tres puntos con espaciamiento uniforme. La mejora hecha en el presente trabajo consiste en introducir un esquema de discretización con espaciamiento no uniforme, más apropiado para el caso de coordenadas esféricas.

3.1. Modelo aproximado de un capacitor ECED

Para iniciar la deducción del modelo aproximado del capacitor ECED es conveniente hacer primero algunas simplificaciones. Tanto la ecuación de densidad de corriente en la fase electrolítica 2.14 como sus condiciones de frontera en las uniones electrodo-separador 2.40 contienen un término dependiente del gradiente de la concentración del electrolito. Este

término puede despreciarse si la celda opera bajo condiciones en las cuales tenga oportunidad de relajarse. Considerando válida esta suposición, es decir, si $|\kappa^D \frac{\partial \ln c}{\partial x}| \ll |\mathbf{I}|$ siempre y en toda la celda, las ecuaciones de densidad de corriente en ambas fases toman la forma de la ley de Ohm, es decir:

$$\mathbf{i}_1 = -\sigma \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} \quad \text{y} \quad \mathbf{i}_2 = -\kappa \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} . \quad (3.1)$$

Combinando las ecuaciones anteriores con 2.24 y 2.23 se obtienen las relaciones entre los potenciales eléctricos y la densidad de corriente en la interfase matriz-solución

$$aFj_n = \sigma \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial x^2} \quad \text{y} \quad (3.2)$$

$$aFj_n = -\kappa \frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial x^2} . \quad (3.3)$$

Las condiciones de frontera de 3.2 y 3.3 son, para el electrodo negativo

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = \frac{-\mathbf{I}}{\sigma_n} \quad \text{y} \quad \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} = 0 \quad \text{en} \quad x = 0 \quad \text{y} \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} = \frac{-\mathbf{I}}{\kappa_n} \quad \text{en} \quad x = \delta_n , \quad (3.5)$$

para el electrodo positivo

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} = \frac{-\mathbf{I}}{\kappa_p} \quad \text{en} \quad x = \delta_n + \delta_z \quad \text{y} \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = \frac{-\mathbf{I}}{\sigma_p} \quad \text{y} \quad \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} = 0 \quad \text{en} \quad x = L , \quad (3.7)$$

mientras para el separador

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial x} = \frac{-\mathbf{I}}{\kappa_z} \quad \text{en} \quad x = \delta_n \quad \text{y} \quad \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} = \frac{-\mathbf{I}}{\kappa_z} \quad \text{en} \quad x = \delta_n + \delta_z . \quad (3.8)$$

Al sumar término a término las expresiones 3.2 y 3.3, el resultado es la ecuación de Daniel'-Bek en función de la diferencia de potencial $\eta = \Phi_1 - \Phi_2$, usada en numerosos trabajos como (Posey y Morozumi 1966) y (Srinivasan y Weidner 1999):

$$aFj_n = \frac{\kappa\sigma}{\kappa + \sigma} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} . \quad (3.9)$$

Las condiciones de frontera para esta nueva ecuación se obtienen combinando las condiciones 3.4-3.7, es decir, sumando $\frac{\partial \Phi_1}{\partial x}$ con $\frac{\partial \Phi_2}{\partial x}$ en los extremos de la celda y en las uniones electrodo-separador. Haciendo $\mathbf{I} = \frac{I}{A}$, para el electrodo negativo se tiene

$$\frac{\partial \eta_n}{\partial x} = \frac{-I}{\sigma_n A} \quad \text{en} \quad x = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \eta_n}{\partial x} = \frac{I}{\kappa_n A} \quad \text{en} \quad x = \delta_n , \quad (3.10)$$

mientras para el electrodo positivo

$$\frac{\partial \eta_p}{\partial x} = \frac{I}{\kappa_p A} \text{ en } x = \delta_n + \delta_s \text{ y } \frac{\partial \eta_p}{\partial x} = \frac{-I}{\sigma_p A} \text{ en } x = L . \quad (3.11)$$

Para mayor claridad se han distinguido las variables y los parámetros de cada electrodo.

Como $\eta = \Phi_1 - \Phi_2$, la tensión en los terminales de un capacitor ECED, definida por la ecuación 2.42, puede llevarse a la forma

$$V_{ECED} = (\eta_p + \Phi_{2,p})|_{x=L} - (\eta_n + \Phi_{2,n})|_{x=0} , \quad (3.12)$$

o bien, más convenientemente

$$V_{ECED} = \eta_p(t, L) - \eta_n(t, 0) + \Phi_{2,p}(t, L) - \Phi_{2,n}(t, 0) . \quad (3.13)$$

Es posible expresar el término $\Phi_{2,p}(t, L) - \Phi_{2,n}(t, 0)$ en función de la diferencia de potencial η y de la corriente I . Igualando 3.3 y 3.9, el resultado es

$$\frac{\sigma}{\kappa + \sigma} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} = - \frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial x^2} . \quad (3.14)$$

Integrando dos veces con respecto a x a lo largo del electrodo negativo y forzando las condiciones de frontera en $x = 0$ y en $x = \delta_n$, tanto para Φ_2 como para η , se obtiene la ecuación para el potencial eléctrico en la fase electrolítica

$$\Phi_{2,n}(t, x) = \Phi_{2,n}(0, t) + \frac{\sigma_n}{\kappa_n + \sigma_n} [\eta_n(t, 0) - \eta_n(t, x)] - \frac{x}{\kappa_n + \sigma_n} \frac{I}{A} , \quad (3.15)$$

la cual es válida sólo en $0 \leq x \leq \delta_n$.

En el separador sólo existe la fase electrolítica y el potencial eléctrico en esta región lo caracteriza la ecuación 3.3, la cual se reduce a

$$\frac{\partial^2 \Phi_{2,z}}{\partial x^2} = 0 , \quad (3.16)$$

porque $j_n^z = 0$ (no hay reacciones en el separador). Integrando una vez con respecto a x , forzando las condiciones de frontera para el separador e integrando de nuevo resulta

$$\Phi_{2,z}(t, x) = \Phi_{2,n}(t, \delta_n) - \frac{x}{\kappa_z} \frac{I}{A} . \quad (3.17)$$

Por continuidad se sabe que $\Phi_{2,n}(t, \delta_n) = \Phi_{2,z}(t, \delta_n)$. Evaluando la ecuación 3.15 en $x = \delta_n$ y sustituyendo el resultado en 3.17, el potencial en la fase electrolítica del separador es

$$\Phi_{2,z}(t, x) = \Phi_{2,n}(0, t) + \frac{\sigma_n}{\kappa_n + \sigma_n} [\eta_n(t, 0) - \eta_n(t, \delta_n)] + \left(\frac{-\delta_n}{\kappa_n + \sigma_n} + \frac{\delta_n}{\kappa_z} - \frac{x}{\kappa_z} \right) \frac{I}{A} , \quad (3.18)$$

ecuación definida sólo en $\delta_n \leq x \leq \delta_n + \delta_z$.

Si 3.14 se integra dos veces con respecto a x a lo largo del electrodo positivo, y si además se fuerzan las condiciones de frontera de Φ_2 y η en $x = \delta_n + \delta_z$ y $x = L$, se tiene

$$\Phi_{2,p}(t, x) = \Phi_{2,z}(t, \delta_n + \delta_z) + \frac{\sigma_p}{\kappa_p + \sigma_p} [\eta_p(t, \delta_n + \delta_z) - \eta_p(t, x)] + \left(\frac{\delta_n + \delta_z - x}{\kappa_p + \sigma_p} \right) \frac{I}{A}. \quad (3.19)$$

También por continuidad $\Phi_{2,z}(t, \delta_n + \delta_z) = \Phi_{2,p}(t, \delta_n + \delta_z)$. Si 3.18 se evalúa en $x = \delta_n + \delta_z$ y se sustituye en la ecuación anterior, el resultado es una expresión con la cual se puede calcular Φ_2 en del electrodo positivo

$$\begin{aligned} \Phi_{2,p}(t, x) &= \Phi_{2,n}(t, 0) + \frac{\sigma_n}{\kappa_n + \sigma_n} [\eta_n(t, 0) - \eta_n(t, \delta_n)] + \frac{\sigma_p}{\kappa_p + \sigma_p} [\eta_p(t, \delta_n + \delta_z) - \eta_p(t, x)] \\ &\quad - \left(\frac{\delta_n}{\kappa_n + \sigma_n} + \frac{\delta_z}{\kappa_z} - \frac{\delta_n + \delta_z - x}{\kappa_p + \sigma_p} \right) \frac{I}{A}, \end{aligned} \quad (3.20)$$

la cual sólo puede aplicarse en $\delta_n + \delta_z \leq x \leq L$.

Finalmente, si 3.20 se evalúa en $x = L$ y además se resta $\Phi_{2,n}(0, t)$ en ambos lados:

$$\begin{aligned} \Phi_{2,p}(t, x) - \Phi_{2,n}(t, 0) &= \frac{\sigma_n}{\kappa_n + \sigma_n} [\eta_n(t, 0) - \eta_n(t, \delta_n)] + \frac{\sigma_p}{\kappa_p + \sigma_p} [\eta_p(t, \delta_n + \delta_z) - \eta_p(t, L)] \\ &\quad - \left(\frac{\delta_n}{\kappa_n + \sigma_n} + \frac{\delta_z}{\kappa_z} + \frac{\delta_p}{\kappa_p + \sigma_p} \right) \frac{I}{A}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

La deducción de la ecuación anterior junto con el desarrollo completo del modelo aproximado del capacitor ECED son aportaciones de esta tesis.

Una característica importante de los capacitores de capa eléctrica doble es su simetría, pues basta con analizar un electrodo para conocer el proceso en el otro. Mientras un electrodo recibe electrones el otro entrega la misma cantidad y a la misma tasa. Supóngase que se parte de un estado de reposo, en el cual la diferencia de potencial $\Phi_1 - \Phi_2$ a lo largo de ambos electrodos es cero. Si se aplica una corriente de recarga, $\Phi_1 - \Phi_2$ irá aumentando en el electrodo positivo desde cero. Por otra parte, bajo las mismas condiciones, la diferencia de potencial $\Phi_1 - \Phi_2$ en el electrodo negativo disminuirá desde cero hasta el final de la recarga, tomando sólo valores negativos. Por los argumentos de simetría mencionados, $\eta_n(t, 0) = -\eta_p(t, L)$ y también $\eta_n(t, \delta_n) = -\eta_p(t, \delta_n + \delta_s)$. Asimismo, las resistividades de un electrodo son iguales a las del otro, es decir, $\kappa_n = \kappa_p = \kappa$ y $\sigma_n = \sigma_p = \sigma$. De esta manera

$$V_{ECED} = 2\eta_p(t, L) + \Phi_{2,p}(t, L) - \Phi_{2,n}(t, 0) \quad y \quad (3.22)$$

$$\Phi_{2,p}(t, L) - \Phi_{2,n}(t, 0) = \frac{2\sigma}{\kappa + \sigma} [\eta_p(t, \delta + \delta_z) - \eta_p(t, L)] - \left(\frac{2\delta}{\kappa + \sigma} + \frac{\delta_z}{\kappa_z} \right) \frac{I}{A}. \quad (3.23)$$

Sustituyendo 3.23 en 3.22, V_{ECED} se escribe en función de I y η_p :

$$V_{ECED} = \frac{2\kappa}{\kappa + \sigma} \eta_p(t, L) + \frac{2\sigma}{\kappa + \sigma} \eta_p(t, \delta + \delta_z) - \left(\frac{2\delta}{\kappa + \sigma} + \frac{\delta_z}{\kappa_z} \right) \frac{I}{A}. \quad (3.24)$$

Combinando la ecuación de Daniel'-Beck 3.9 con la ecuación 2.48 del flujo en la interfase debido al efecto capacitivo resulta la ecuación de difusión eléctrica

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\kappa \sigma}{a C_{ce} (\kappa + \sigma)} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}, \quad (3.25)$$

donde C_{ce} es la capacitancia específica en la interfase. Esta ecuación describe la propagación de la capa eléctrica doble a lo largo de un electrodo y es válida para ambos. Se ha decidido estudiar el electrodo positivo, por lo que se tomarán las condiciones de frontera 3.11.

Una aproximación de la ecuación 3.25 puede encontrarse con un esquema de discretización centrada de tres puntos con espaciamento uniforme. Si se divide el espesor del electrodo en $N + 1$ segmentos, entonces se tienen N puntos interiores y un punto exterior en cada una de las dos fronteras. Para el primer punto interior, el más cercano a la frontera electrodo-separador del electrodo positivo, se usa el operador B.14. Haciendo $D_{el} = \frac{\kappa \sigma}{a C_{ce} (\kappa + \sigma)}$ y sustituyendo la condición de frontera, el resultado es

$$\frac{d\eta_{p,1}}{dt} = \frac{2D_{el}}{3\Delta x^2} \left(-\eta_{p,1} + \eta_{p,2} - \Delta x \frac{I}{\kappa A} \right). \quad (3.26)$$

En los puntos del 2 al $N - 1$ se aplica el operador B.13 y para cada punto se tiene una ecuación de la forma

$$\frac{d\eta_{p,q}}{dt} = \frac{D_{el}}{\Delta x^2} (\eta_{p,q-1} - 2\eta_{p,q} + \eta_{p,q+1}), \quad (3.27)$$

donde $q = 2, \dots, N - 1$. Finalmente, para el punto interior más cercano a $x = L$ se usa el operador puntual B.15. Después de sustituir la condición de frontera de la derecha, resulta la expresión

$$\frac{d\eta_{p,N}}{dt} = \frac{2D_{el}}{3\Delta x^2} \left(\eta_{p,N-1} - \eta_{p,N} - \Delta x \frac{I}{\sigma A} \right). \quad (3.28)$$

Las ecuaciones 3.26-3.28 pueden escribirse en forma matricial para dar lugar a la ecuación de estado

$$\frac{d\vec{\eta}_p}{dt} = \mathbf{A}\vec{\eta}_p + \mathbf{B}I, \quad (3.29)$$

la cual explícitamente es

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \eta_{p,1} \\ \vdots \\ \eta_{p,q} \\ \vdots \\ \eta_{p,N} \end{bmatrix} = \frac{D_{el}}{\Delta x^2} \begin{bmatrix} \frac{-2}{3} & \frac{2}{3} & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ & & \vdots & & & & \\ 0 & \cdots & 1 & -2 & 1 & \cdots & 0 \\ & & \vdots & & & & \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \frac{2}{3} & \frac{-2}{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \eta_{p,1} \\ \vdots \\ \eta_{p,q} \\ \vdots \\ \eta_{p,N} \end{bmatrix} - \frac{D_{el}}{\Delta x A} \begin{bmatrix} \frac{1}{\kappa} \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \\ \frac{1}{\sigma} \end{bmatrix} I. \quad (3.30)$$

Para poder evaluar la ecuación 3.24 es necesario conocer el valor de η_p en ambos extremos del electrodo. Igualando 3.26 con 3.27 evaluada en $q = 1$ y despejando el término $\eta_{p,0}$, correspondiente a $\eta_p(t, \delta_n + \delta_s)$, se obtiene

$$\eta_p(t, \delta + \delta_z) = \frac{4}{3}\eta_{p,1} - \frac{1}{3}\eta_{p,2} - \frac{2}{3}\Delta x \frac{I}{\kappa A}. \quad (3.31)$$

Procediendo de forma similar, pero ahora combinando 3.27 evaluada en $q = N$ y 3.28. Despejando $\eta_{p,N+1}$, el término correspondiente a $\eta_p(t, L)$, el resultado es

$$\eta_p(t, L) = \frac{-1}{3}\eta_{p,N-1} + \frac{4}{3}\eta_{p,N} - \frac{2}{3}\Delta x \frac{I}{\sigma A} . \quad (3.32)$$

La salida del sistema es la tensión en las terminales. Sustituyendo 3.31 y 3.32 en 3.24 y simplificando

$$\begin{aligned} V_{ECED} &= \frac{\kappa}{\kappa + \sigma} \left(\frac{8}{3}\eta_{p,1} - \frac{2}{3}\eta_{p,2} \right) + \frac{\sigma}{\kappa + \sigma} \left(\frac{-2}{3}\eta_{p,N-1} + \frac{8}{3}\eta_{p,N} \right) \\ &- \left[\frac{8\Delta x + 3\delta}{3(\kappa + \sigma)} + \frac{\delta_z}{\kappa_z} \right] \frac{I}{A} . \end{aligned} \quad (3.33)$$

Conociendo el número de puntos de discretización también es posible escribir la ecuación de salida en la forma matricial

$$V_{ECED} = \mathbf{C}\vec{\eta}_p + \mathbf{D}I . \quad (3.34)$$

3.2. Simulación del modelo aproximado de un capacitor ECED

Los parámetros del supercapacitor Maxwell PC 10 F de 2.5 V, enlistados en la tabla A.2, se usan para evaluar por simulación el comportamiento de la tensión en los terminales de un capacitor ECED contra la corriente aplicada. El supercapacitor es representado por el modelo aproximado desarrollado en la sección anterior, el cual se resume con las ecuaciones 3.30 y 3.33.

Con 3 puntos de discretización, las matrices de la forma compacta 3.29 y 3.34 del modelo aproximado son

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_3 &= \begin{bmatrix} -2.5294 & 2.5294 & 0 \\ 3.7942 & -7.5883 & 3.7942 \\ 0 & 2.5294 & -2.5294 \end{bmatrix} \\ \mathbf{B}_3 &= \begin{bmatrix} -0.1261 & 0 & -0.0024 \end{bmatrix}^T \\ \mathbf{C}_3 &= \begin{bmatrix} 0.04933 & -0.6666 & 2.6173 \end{bmatrix} \\ \mathbf{D}_3 &= -0.0126 . \end{aligned} \quad (3.35)$$

Por otra parte, si se escogen 5 puntos, las matrices son

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_5 &= \begin{bmatrix} -5.6913 & 5.6913 & 0 & 0 & 0 \\ 8.5369 & -17.0738 & 8.5369 & 0 & 0 \\ 0 & 8.5369 & -17.0738 & 8.5369 & 0 \\ 0 & 0 & 8.5369 & -17.0738 & 8.5369 \\ 0 & 0 & 0 & 5.6913 & -5.6913 \end{bmatrix} \\ \mathbf{B}_5 &= \begin{bmatrix} -0.1891 & 0 & 0 & 0 & -0.0036 \end{bmatrix}^T \\ \mathbf{C}_5 &= \begin{bmatrix} 0.04933 & -0.0123 & 0 & -0.6543 & 2.6173 \end{bmatrix} \\ \mathbf{D}_5 &= -0.0118 . \end{aligned} \quad (3.36)$$

Las matrices \mathbf{A}_3 y \mathbf{A}_5 tiene los conjuntos de valores característicos

$$\Lambda_3 = \{ -10.1178, -2.5294, 0 \} \quad (3.37)$$

$$\Lambda_5 = \{ -30.1795, -20.3812, -9.6593, -2.3838, 0 \} . \quad (3.38)$$

En ambos casos existe un valor característico igual a cero, lo cual implica acumulación en una o más variables de estado. Los valores característicos de la matriz \mathbf{A}_3 son muy parecidos a los tres valores característicos más importantes de \mathbf{A}_5 , lo cual sugiere la existencia de un método óptimo para elegir los puntos de discretización. Sin embargo, este no se desarrolla en el presente trabajo.

En las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 se observa el proceso de carga del capacitor ECED cuando se le aplica una corriente constante de 2.5 A de intensidad, la corriente máxima nominal. Se ha resuelto la ecuación de difusión eléctrica 3.25 a través de un esquema de diferencias finitas con 79 puntos interiores, cuya solución es muy parecida a la solución analítica, por lo cual se ha tomado como referencia para evaluar los resultados de los esquemas de 3 y 5 puntos usados como ejemplo. En la figura 3.1 se muestra la diferencia de potencial $\eta_p = \Phi_{1,p} - \Phi_{2,p}$ en $x = \delta + \delta_z$, el extremo izquierdo del electrodo positivo, calculada con la ecuación 3.31. En la figura 3.2 se ve η_p en $x = L$, obtenida con 3.32. Finalmente, la figura 3.3 corresponde a la tensión de salida 3.33 en los terminales del supercapacitor.

No es difícil deducir de las figuras que usando el esquema de 5 puntos se consigue una mejor aproximación. Si se toma un número grande de puntos de discretización, el modelo de ecuaciones diferenciales ordinarias resultante se acercará mucho más al comportamiento de la ecuación diferencial parcial original. Sin embargo, debe conservarse un compromiso entre el grado del sistema y la precisión requerida.

En las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 se muestra también el proceso de carga del supercapacitor. A diferencia del anterior, en este caso se aplica como corriente de entrada una forma de onda cuadrada de 0.5 Hz de frecuencia y 50 % de ciclo de trabajo, la cual oscila entre 0 y 2.5 A de intensidad. Con esta señal es posible destacar dos fenómenos importantes. El primero es la caída de potencial debida a la resistencia interna del dispositivo, la cual se manifiesta como un escalón en las formas de onda de las figuras 3.4 y 3.6. El otro efecto corresponde a la difusión eléctrica, es decir, la forma como la carga se distribuye a lo largo del electrodo a través del tiempo. Debido a este fenómeno, la evolución de las señales mostradas es suave en el intervalo donde la corriente de entrada es cero ($1s < t < 2s$).

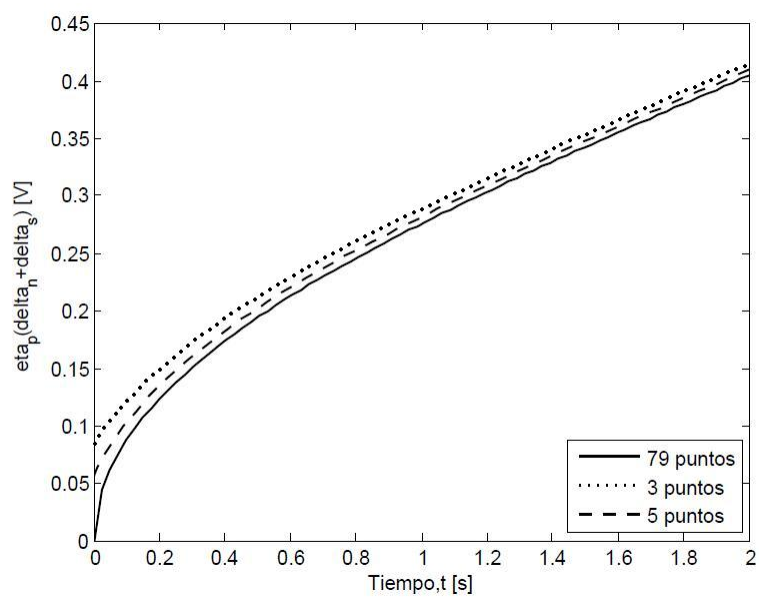


Figura 3.1: Potencial η_p en $x = \delta_n + \delta_s$

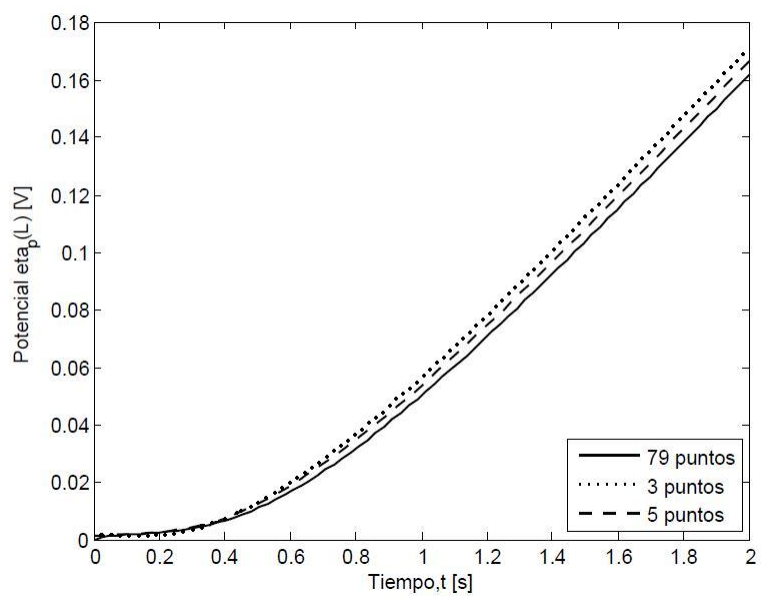


Figura 3.2: Potencial η_p en $x = L$

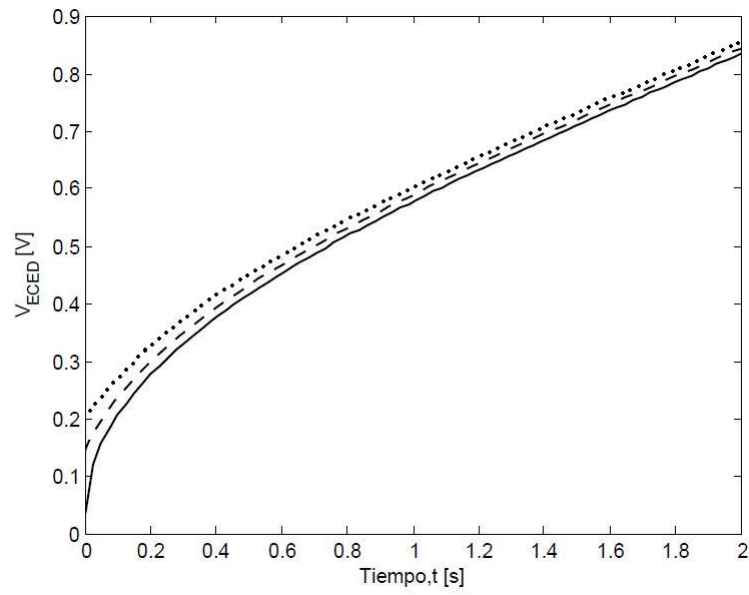


Figura 3.3: Tensión en los terminales del capacitor ECED

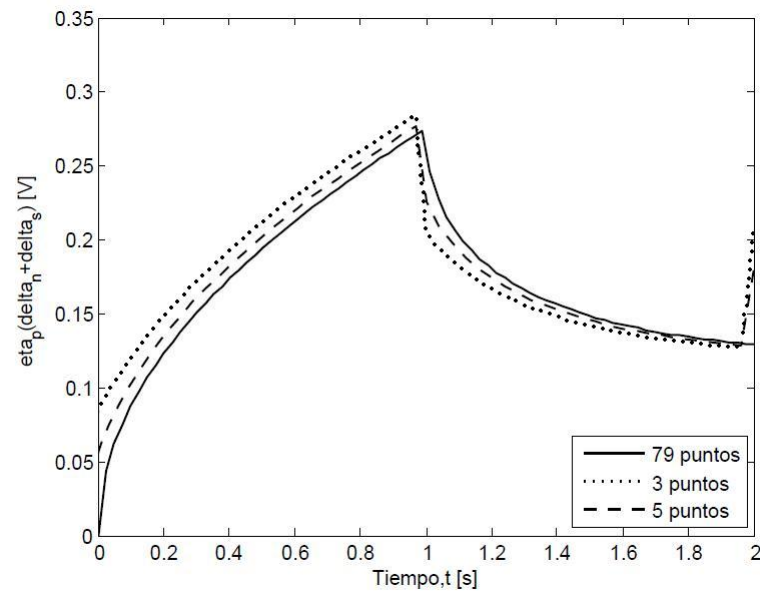


Figura 3.4: Potencial η_p en $x = \delta_n + \delta_s$

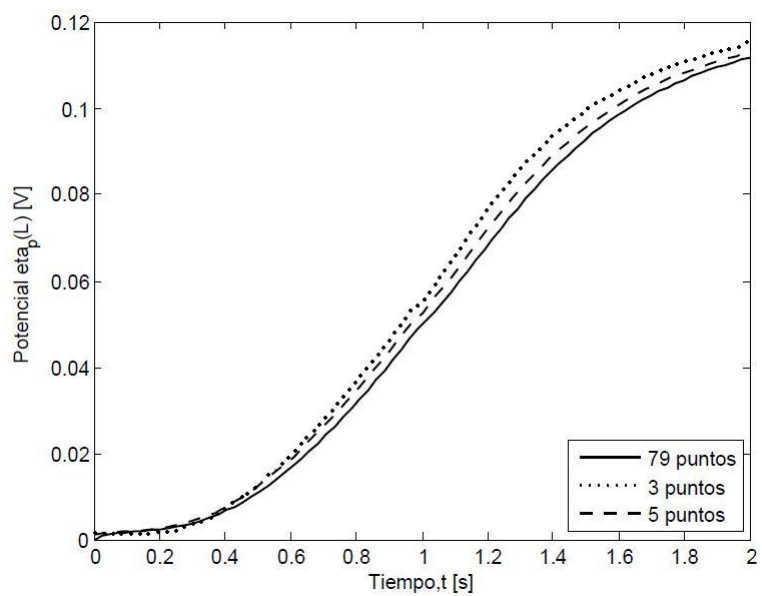


Figura 3.5: Potencial η_p en $x = L$

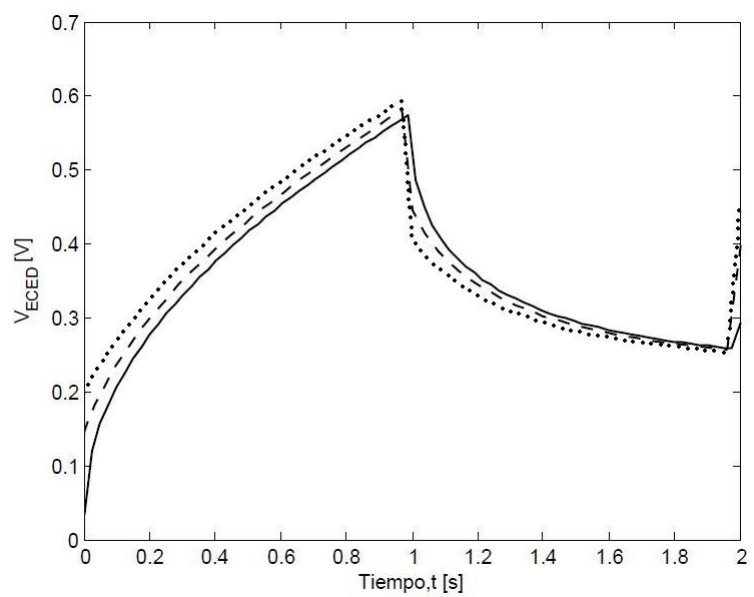


Figura 3.6: Tensión en los terminales del capacitor ECED

3.3. Modelo aproximado de una celda Li-ion

Por lo general, las celdas de iones de litio son construidas con electrodos sumamente delgados. Con esto se logra un efecto parecido a tener electrodos planos con mucho más área de contacto que un electrodo plano convencional. También se consigue un flujo interfacial más uniforme a lo largo de los electrodos (esto no pasa en un capacitor ECED), lo cual lleva a un mejor aprovechamiento del material activo. Este hecho ha sido explotado en (Domenico et al. 2008) para deducir un modelo aproximado de una celda Li-ion basado en la promediación de las variables, el cual se desarrolla a continuación.

Como se ha dicho, las ecuaciones que describen las densidades de corriente y los potenciales eléctricos son válidas tanto para capacitores ECED como para celdas Li-ion, esto por la similitud en la geometría de ambos dispositivos. Promediando la ecuación de Daniel'-Beck 3.9 a lo largo de cada electrodo se obtiene una expresión aproximada para el flujo interfacial j_n , la cual trae consigo varias ventajas. Primero, la expresión promedio de j_n es proporcional a la corriente I , con lo cual se desacoplan las ecuaciones de difusión en estado sólido 2.5 y de polarización 2.25 y 2.26, facilitando su manipulación. Segundo, el fenómeno de difusión en estado sólido se puede caracterizar a través de una sola partícula de material activo, con la cual es posible calcular el promedio de la concentración de litio en estado sólido en la interfase matriz-solución, variable necesaria para evaluar el potencial de circuito abierto de los electrodos. Se entenderá como promedio de una variable al promedio espacial de la misma a lo largo de un electrodo, o sea, en la dirección del eje x .

Integrando ambos términos de la ecuación 3.9 a lo largo del electrodo negativo y dividiendo entre su espesor δ_n :

$$\frac{1}{\delta_n} a_n F \int_0^{\delta_n} j_n^n(x) dx = \frac{1}{\delta_n} \left(\frac{\kappa_n \sigma_n}{\kappa_n + \sigma_n} \right) \int_0^{\delta_n} \frac{\partial^2 \eta_m}{\partial x^2} dx . \quad (3.39)$$

Si $\bar{j}_n^n = \frac{1}{\delta_n} \int_0^{\delta_n} j_n(x) dx$ es el flujo promedio de iones en la interfase, entonces:

$$a_n F \bar{j}_n^n = \frac{1}{\delta_n} \left(\frac{\kappa_n \sigma_n}{\kappa_n + \sigma_n} \right) \left[\frac{\partial \eta_m(t, \delta_n)}{\partial x} - \frac{\partial \eta_m(t, 0)}{\partial x} \right] . \quad (3.40)$$

Sustituyendo las condiciones de frontera 3.10

$$a_n F \bar{j}_n^n = \frac{1}{\delta_n} \left(\frac{\kappa_n \sigma_n}{\kappa_n + \sigma_n} \right) \left(\frac{\kappa_n + \sigma_n}{\kappa_n \sigma_n} \right) \frac{I}{A} , \quad (3.41)$$

simplicando la ecuación anterior, el flujo promedio en la interfase del electrodo negativo es

$$\bar{j}_n^n = \frac{1}{a_n F \delta_n} \frac{I}{A} . \quad (3.42)$$

Con un procedimiento similar pero introduciendo las condiciones de frontera 3.11, el flujo promedio en la interfase del electrodo positivo resulta

$$\bar{j}_n^p = \frac{-1}{a_p F \delta_p} \frac{I}{A} . \quad (3.43)$$

Una vez obtenidas 3.42 y 3.43, el objetivo es aplicarlas al resto de las ecuaciones del modelo electroquímico y así plantear relaciones sencillas entre la corriente aplicada a la celda y la tensión en sus terminales. La diferencia de potencial en los extremos de la celda está dada por 2.42. Como $E = \Phi_1 - \Phi_2 - U$, entonces

$$V_{Li-ion} = (E_p + \Phi_{2,p} + U_p)|_{x=L} - (E_n + \Phi_{2,n} + U_n)|_{x=0} , \quad (3.44)$$

o también, si se escribe en función de aproximaciones de los términos involucrados

$$V_{Li-ion} = \bar{E}_p - \bar{E}_n + \bar{U}_p - \bar{U}_n + \bar{\Phi}_{2,p}(t, L) - \bar{\Phi}_{2,n}(t, 0) . \quad (3.45)$$

\bar{E}_n y \bar{E}_p son el promedio de los potenciales de los electrodos y \bar{U}_n y \bar{U}_p son los potenciales de circuito abierto en función de la concentración promedio \bar{c}_s de iones de litio en los electrodos. Cabe aclarar que \bar{c}_s no es el promedio de la concentración de litio dentro de una partícula de material activo, sino la concentración en la superficie de una partícula esférica representativa de un electrodo.

Con las expresiones de flujo interfacial promedio y la ecuación de polarización linealizada se puede encontrar el promedio de E en cada electrodo. Escribiendo 2.26 en función de los promedios \bar{j}_n y \bar{E} y despejando \bar{E} , el resultado es

$$\bar{E} = \frac{RT}{i_0} \bar{j}_n , \quad (3.46)$$

donde se han asumido reacciones simétricas, es decir, $\alpha_a = \alpha_c = \frac{1}{2}$. Si se combina la ecuación anterior con 3.42 y 3.43, se obtienen las expresiones para los potenciales promedio del electrodo positivo y del electrodo negativo, respectivamente:

$$\bar{E}_n = \frac{RT}{i_{0,n} a_n F \delta_n} \frac{I}{A} \quad \text{y} \quad \bar{E}_p = \frac{-RT}{i_{0,p} a_p F \delta_p} \frac{I}{A} . \quad (3.47)$$

En (Domenico et al. 2008) se propone calcular el potencial en la fase electrolítica Φ_2 sustituyendo 3.42 y 3.43 en la ecuación 3.3 e integrando con respecto a x . Con este procedimiento se encuentran ecuaciones de validez local, las cuales satisfacen las condiciones de frontera y describen la propagación de Φ_2 a lo largo de la celda, primero en el electrodo negativo, luego en el separador y finalmente en el electrodo positivo. Sin embargo, la expresión $\bar{\Phi}_{2,p}(t, L) - \bar{\Phi}_{2,n}(t, 0)$ en la ecuación 3.45 de la tensión en los terminales de la celda también puede obtenerse a partir de la ecuación 3.21, la cual se copia a continuación:

$$\begin{aligned} \Phi_{2,p}(t, x) - \Phi_{2,n}(t, 0) &= \frac{\sigma_n}{\kappa_n + \sigma_n} [\eta_n(t, 0) - \eta_n(t, \delta_n)] + \frac{\sigma_p}{\kappa_p + \sigma_p} [\eta_p(t, \delta_n + \delta_z) - \eta_p(t, L)] \\ &- \left(\frac{\delta_n}{\kappa_n + \sigma_n} + \frac{\delta_z}{\kappa_z} + \frac{\delta_p}{\kappa_p + \sigma_p} \right) \frac{I}{A} . \end{aligned}$$

En este caso, $\eta_n(t, 0) - \eta_n(t, \delta_n) = 0$ y también $\eta_p(t, \delta_n + \delta_z) - \eta_p(t, L) = 0$, lo cual se debe al concepto de promediación introducido, entonces

$$\bar{\Phi}_{2,p}(t, x) - \bar{\Phi}_{2,n}(t, 0) = - \left(\frac{\delta_n}{\kappa_n + \sigma_n} + \frac{\delta_z}{\kappa_z} + \frac{\delta_p}{\kappa_p + \sigma_p} \right) \frac{I}{A} . \quad (3.48)$$

Como se ha visto, los potenciales de circuito abierto de los electrodos U_n y U_p dependen de la concentración de litio en la superficie de las partículas de material activo. La evolución de tal concentración en una partícula esférica está representada por la ecuación 2.5, la cual se reescribe a continuación junto con sus condiciones de frontera

$$\frac{\partial \bar{c}_s}{\partial t} = D_s \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \bar{c}_s}{\partial r} \right) \quad (3.49)$$

$$\frac{\partial \bar{c}_s}{\partial r} = 0 \text{ en } r = 0 \text{ y } \frac{\partial \bar{c}_s}{\partial r} = \frac{-\bar{j}_n}{D_s} \text{ en } r = R_s, \quad (3.50)$$

donde \bar{c}_s es la concentración en la partícula representativa de cualquiera de los dos electrodos y \bar{j}_n es el flujo promedio en la interfase. Una forma de aproximar la ecuación de difusión es a través del método de discretización en diferencias finitas (ver apéndice B).

Se eligen puntos a lo largo del radio de la partícula, cada punto representa una esfera concéntrica a las demás. Aplicando operadores puntuales en diferencias finitas a la ecuación 3.49 se plantea una ecuación diferencial ordinaria para la concentración de iones de litio en la superficie de cada esfera interior, obteniendo un sistema de ecuaciones acopladas. Entre mayor sea el número de puntos de discretización (o esferas concéntricas), el comportamiento del sistema de ecuaciones obtenido se parecerá más al de la ecuación de difusión original. Sin embargo, un sistema de orden muy grande no es práctico y contradice el objetivo de construir un modelo sencillo.

En (Smith y Wang 2006) se sugiere hacer el cambio de variable $\nu = r c_s$ y escribir 3.49 de la forma

$$\frac{\partial \bar{c}_s}{\partial t} = D_s \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \bar{\nu}}{\partial r^2} \quad (3.51)$$

$$\bar{\nu} = 0 \text{ en } r = 0 \text{ y } \frac{\partial \bar{\nu}}{\partial r} = \frac{-R_s \bar{j}_n}{D_s} \text{ en } r = R_s. \quad (3.52)$$

Como primera aproximación se escoge una discretización usando el esquema de diferencias finitas centrado de tres puntos con espaciamento uniforme, como se propone en (Domenico et al. 2008). En el centro de la esfera se definen condiciones de frontera de Dirichlet. Si se eligen N puntos a lo largo del radio de la esfera, sin contar los puntos correspondientes al centro y a la superficie, la ecuación 3.51 puede aproximarse para los primeros $N - 1$ puntos con el operador B.13. Entonces

$$\frac{d\bar{c}_{s,q}}{dt} = \frac{D_s}{r_q \Delta r^2} (\bar{\nu}_{q-1} - 2\bar{\nu}_q + \bar{\nu}_{q+1}) . \quad (3.53)$$

Regresando el cambio de variable y como $r_q = q \Delta r$

$$\frac{d\bar{c}_{s,q}}{dt} = \frac{D_s}{\Delta r^2} \left(\frac{q-1}{q} \bar{c}_{s,q-1} - 2\bar{c}_{s,q} + \frac{q+1}{q} \bar{c}_{s,q+1} \right) , \quad (3.54)$$

donde $q = 1, 2, \dots, N - 1$. Para el último punto interior, N , el anterior al correspondiente a la superficie de la esfera, conviene desarrollar 3.49 en la forma

$$\frac{\partial \bar{c}_s}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 \bar{c}_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{c}_s}{\partial r} \right) . \quad (3.55)$$

Aproximando los términos de primera y segunda derivada con los operadores B.12 y B.15 respectivamente:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}_{s,N}}{dt} &= \frac{2D_s}{3\Delta r^2} \left[\bar{c}_{s,N-1} - \bar{c}_{s,N} + \Delta r \frac{\partial \bar{c}_s(t, R_s)}{\partial r} \right] \\ &+ \frac{2D_s}{3N\Delta r^2} \left[-2\bar{c}_{s,N-1} + 2\bar{c}_{s,N} + \Delta r \frac{\partial \bar{c}_s(t, R_s)}{\partial r} \right], \end{aligned} \quad (3.56)$$

donde $r_N = N\Delta r$. Simplificando y sustituyendo la condición de frontera en $r = R_s$, resulta

$$\frac{d\bar{c}_{s,N}}{dt} = \frac{D_s}{\Delta r^2} \left[\frac{2(N-2)}{3N} \bar{c}_{s,N-1} - \frac{2(N-2)}{3N} \bar{c}_{s,N} - \frac{2(N+1)}{3N} \frac{\Delta r}{D_s} \bar{j}_n \right]. \quad (3.57)$$

Para conocer la concentración en la superficie de la esfera, una opción es evaluar 3.54 en $q = N$ e igualarla con 3.57, lo cual lleva a

$$\frac{N-1}{N} \bar{c}_{s,N-1} - 2\bar{c}_{s,N} + \frac{N+1}{N} \bar{c}_{s,R_s} = \frac{2(N-2)}{3N} \bar{c}_{s,N-1} - \frac{2(N-2)}{3N} \bar{c}_{s,N} - \frac{2(N+1)}{3N} \frac{\Delta r}{D_s} \bar{j}_n \quad (3.58)$$

para después despejar el término \bar{c}_{s,R_s} , correspondiente a $\bar{c}_s(t, R_s)$:

$$\bar{c}_s(t, R_s) = \frac{-1}{3} \bar{c}_{s,N-1} + \frac{4}{3} \bar{c}_{s,N} - \frac{2}{3} \frac{\Delta r}{D_s} \bar{j}_n. \quad (3.59)$$

La aproximación anterior es poco flexible y no conviene usarla en el problema de difusión planteado en 3.49. Como la mayor parte de la actividad sucede cerca de la superficie, es mejor usar un esquema de discretización colocando los puntos a distancias no uniformes, más juntos cerca de la superficie de la esfera y separándose gradualmente a medida que se acercan al centro. La aproximación de la ecuación de difusión para los primeros $N-1$ puntos, aplicando B.19 a la ecuación 3.51 y regresando el cambio de variable es

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}_{s,q}}{dt} &= D_s \left[\frac{2}{\Delta r_{q-1}(\Delta r_{q-1} + \Delta r_q)} \frac{r_{q-1}}{r_q} \bar{c}_{s,q-1} - \frac{2}{\Delta r_{q-1}\Delta r_q} \bar{c}_{s,q} \right. \\ &\left. + \frac{2}{\Delta r_q(\Delta r_{q-1} + \Delta r_q)} \frac{r_{q+1}}{r_q} \bar{c}_{s,q+1} \right], \end{aligned} \quad (3.60)$$

donde $\Delta r_q = r_{q+1} - r_q$ y $r_q = \sum_{i=0}^{q-1} \Delta r_i$, con $q = 1, 2, \dots, N-1$. Para el punto N se procede como se hizo en el caso del esquema con espaciamiento uniforme, es decir, la ecuación 3.55 se aproxima término a término, pero ahora con los operadores B.18 y B.21. Después de simplificar y sustituir el valor de la condición de frontera, el resultado es la ecuación

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}_{s,N}}{dt} &= D_s \left[\frac{2(r_N - 2\Delta r_N)}{\Delta r_{N-1}(\Delta r_{N-1} + 2\Delta r_N)r_N} \bar{c}_{s,N-1} - \frac{2(r_N - 2\Delta r_N)}{\Delta r_{N-1}(\Delta r_{N-1} + 2\Delta r_N)r_N} \bar{c}_{s,N} \right. \\ &\left. - \frac{2(r_N + \Delta r_{N-1})}{D_s(\Delta r_{N-1} + 2\Delta r_N)r_N} \bar{j}_n \right]. \end{aligned} \quad (3.61)$$

En el caso del esquema de discretización actual, la ecuación para conocer la concentración en la superficie es

$$\begin{aligned}
\bar{c}_s(t, R_s) &= \frac{-\Delta r_N(2\Delta r_N^2 + \Delta r_N r_N - \Delta r_{N-1}^2)}{\Delta r_{N-1}(\Delta r_{N-1} + 2\Delta r_N)R_s} \bar{c}_{s,N-1} \\
&+ \frac{(\Delta r_{N-1} + \Delta r_N)[(\Delta r_{N-1} + \Delta r_N) r_N + 2\Delta r_N^2]}{\Delta r_{N-1}(\Delta r_{N-1} + 2\Delta r_N)R_s} \bar{c}_{s,N} \\
&- \frac{\Delta r_N(r_N + \Delta r_{N-1})(\Delta r_{N-1} + \Delta r_N)}{(\Delta r_{N-1} + 2\Delta r_N)R_s D_s} \bar{j}_n, \tag{3.62}
\end{aligned}$$

la cual ha sido deducida siguiendo los pasos para encontrar 3.59.

Una manera sistemática para determinar la posición de los puntos es la siguiente. Primero se divide el radio de la esfera en dos segmentos, los cuales conservan una proporción entre sí. El primer punto interior se coloca en la división de los dos segmentos, como se ve en la figura 3.7. Después se toma el segmento más cercano a la superficie y se divide también en dos partes, las cuales presentan entre sí la misma proporción de los segmentos obtenidos en la primera partición, es decir, $\frac{b_1}{a_1} = \frac{b_2}{a_2} = \alpha$, donde α es el factor de proporción. Como es de suponerse, el segundo punto se coloca en el punto donde se hizo la segunda partición. El resto de los puntos se obtienen repitiendo el proceso tantas veces como sea necesario.

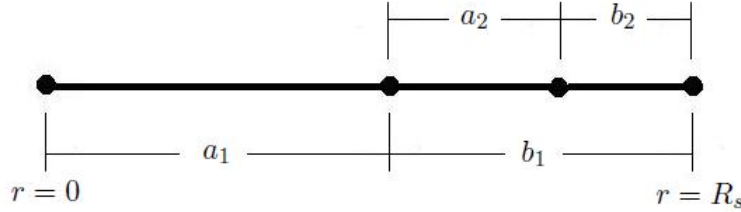


Figura 3.7: Selección de puntos en el esquema de espaciamiento no uniforme

De esta forma,

$$\Delta r_q = a_{q+1}R_s = \alpha(1 - \alpha)^q R_s \tag{3.63}$$

y además

$$r_q = R_s \alpha \sum_{i=0}^{q-1} (1 - \alpha)^i, \quad \text{con } q = 0, 1, \dots, N. \tag{3.64}$$

La introducción del esquema de discretización en diferencias finitas con espaciamiento no uniforme, así como el método para elegir los puntos, son contribuciones de esta tesis.

En general, la aportación del potencial de circuito abierto del electrodo negativo a la tensión de salida de la celda es muy pequeña en comparación con la aportación del electrodo positivo (ver gráficas del apéndice A). Por esta razón conviene aproximar la concentración de litio en el electrodo negativo a través de la concentración en el electrodo positivo. Una forma de hacerlo es escribiendo $\bar{\mathbf{x}}$ en función de $\bar{\mathbf{y}}$, donde $\bar{\mathbf{x}} = \frac{\bar{c}_{s,n}(t, R_{s,n})}{c_{s,n}^{max}}$ es el estado de carga

promedio del electrodo negativo y $\bar{\mathbf{y}} = \frac{\bar{c}_{s,p}(t, R_{s,p})}{c_{s,p}^{max}}$ el estado de carga promedio del electrodo positivo. De esta forma

$$\frac{\bar{\mathbf{x}}_a - \mathbf{x}_0\%}{\mathbf{x}_{100\%} - \mathbf{x}_0\%} = \frac{\bar{\mathbf{y}} - \mathbf{y}_0\%}{\mathbf{y}_{100\%} - \mathbf{y}_0\%} \quad \text{o bien} \quad \bar{\mathbf{x}}_a = \frac{\mathbf{x}_{100\%} - \mathbf{x}_0\%}{\mathbf{y}_{100\%} - \mathbf{y}_0\%} (\bar{\mathbf{y}} - \mathbf{y}_0\%) + \mathbf{x}_0\% , \quad (3.65)$$

donde $\mathbf{x}_{100\%}$ y $\mathbf{y}_{100\%}$ son los estados de carga de los electrodos cuando la celda está a su capacidad máxima, $\mathbf{x}_0\%$ y $\mathbf{y}_0\%$ son los estados de carga con la celda totalmente agotada y $\bar{\mathbf{x}}_a$ la aproximación de $\bar{\mathbf{x}}$ obtenida a partir de $\bar{\mathbf{y}}$. Con esta aproximación se reduce el orden del sistema con el costo de sólo un pequeño error en la tensión de salida de la celda.

Introduciendo la expresión del flujo interfacial promedio 3.43 en el electrodo positivo, las ecuaciones 3.54, 3.57 y 3.59 o 3.60, 3.61 y 3.62 pueden escribirse en la forma estándar

$$\frac{d\bar{\mathbf{c}}_{s,p}}{dt} = \mathbf{A}\bar{\mathbf{c}}_{s,p} + \mathbf{B}I \quad (3.66)$$

$$c_s(t, R_s) = C\bar{\mathbf{c}}_s + DI \quad (3.67)$$

si D_s es constante, donde $\bar{\mathbf{c}}_{s,p} = [\bar{c}_{s,p,1} \ \bar{c}_{s,p,2} \ \cdots \ \bar{c}_{s,p,N}]^T$ es el vector de estado, el cual corresponde a la concentración aproximada de litio en los puntos de discretización, y $c_s(t, R_s)$ es la concentración en la superficie de la partícula. \mathbf{A} es la matriz de estado, \mathbf{B} el vector de entrada y la corriente I es la entrada. En este caso, 3.66 y 3.67 no se escriben explícitamente (como se hizo para el modelo del capacitor ECED) por razones de espacio.

La función de salida es la tensión en los terminales de la celda 3.45, la cual, con la incorporación de 3.47 y 3.48 toma la forma

$$V_{Li-ion} = U_p(\bar{\mathbf{y}}) - U_n(\bar{\mathbf{y}}) - \left(\frac{RT}{i_{0,p}a_p F \delta_p} + \frac{RT}{i_{0,n}a_n F \delta_n} + \frac{\delta_n}{\kappa_n + \sigma_n} + \frac{\delta_z}{\kappa_z} + \frac{\delta_p}{\kappa_p + \sigma_p} \right) \frac{I}{A} \quad (3.68)$$

y donde U_n se escribe en función de $\bar{\mathbf{y}}$ por medio de 3.65.

El modelo descrito es una mejora del propuesto en (Domenico et al. 2008). El principal beneficio es la incorporación del esquema de discretización con espaciado desigual, cuyo desempeño más tarde se comparará con el esquema de paso uniforme. Otra ventaja es el cálculo de $\bar{\Phi}_{2,p}(t, x) - \bar{\Phi}_{2,n}(t, 0)$ sin necesidad de asumir previamente el flujo promedio \bar{j}_n .

3.4. Simulación del modelo aproximado de una celda Li-ion

Se ha simulado el modelo presentado en la sección anterior, el cual se resume en las ecuaciones 3.66, 3.67, 3.65 y 3.68. Los parámetros usados pueden consultarse en la tabla A.1 y corresponden a una celda del tipo US16850 de 1 Ah de capacidad. Además se han usado las funciones A.1 y A.2 para representar los potenciales de circuito abierto de los electrodos. Aunque en las fuentes existe una gran discrepancia sobre los valores de los parámetros, se han escogido aquellos que aparecen con mayor frecuencia en la literatura.

Como se recomienda en (Smith y Wang 2006), se ha escogido trabajar con cinco puntos interiores de discretización para comparar el desempeño de los esquemas de paso uniforme y paso no uniforme. En el primer caso, usando el esquema de paso uniforme, las

matrices para el electrodo positivo son

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}_{p,u} &= \begin{bmatrix} -0.1125 & 0.1125 & 0 & 0 & 0 \\ 0.0281 & -0.1125 & 0.0844 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0375 & -0.1125 & 0.0750 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0422 & -0.1125 & 0.0703 \\ 0 & 0 & 0 & 0.0225 & -0.0225 \end{bmatrix} \\
\mathbf{B}_{p,u} &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 14.4196 \end{bmatrix}^T \\
\mathbf{C}_{p,u} &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1/3 & 4/3 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{D}_{p,u} = 213.6238, \tag{3.69}
\end{aligned}$$

mientras para el electrodo negativo son

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}_{n,u} &= \begin{bmatrix} -0.0179 & 0.0179 & 0 & 0 & 0 \\ 0.0045 & -0.0179 & 0.0134 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0060 & -0.0179 & 0.0120 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0067 & -0.0179 & 0.0112 \\ 0 & 0 & 0 & 0.0036 & -0.0036 \end{bmatrix} \\
\mathbf{B}_{n,u} &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -13.1451 \end{bmatrix}^T \\
\mathbf{C}_{n,u} &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1/3 & 4/3 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{D}_{n,u} = -1222. \tag{3.70}
\end{aligned}$$

Considérese $\alpha = \frac{1}{\varphi}$ en las ecuaciones 3.64 y 3.63, donde $\varphi = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ es la razón áurea. Si se consideran cinco, los puntos de discretización están colocados en

$$r = \begin{bmatrix} 0.6180R_s & 0.8541R_s & 0.9443R_s & 0.9787R_s & 0.9919R_s \end{bmatrix} \tag{3.71}$$

Para el esquema de discretización de paso no uniforme, las matrices del electrodo positivo son

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}_{p,nu} &= \begin{bmatrix} -0.0214 & 0.0214 & 0 & 0 & 0 \\ 0.0294 & -0.1468 & 0.1174 & 0 & 0 \\ 0 & 0.2516 & -1.0062 & 0.7547 & 0 \\ 0 & 0 & 1.8392 & -6.8969 & 5.0577 \\ 0 & 0 & 0 & 7.9426 & -7.9426 \end{bmatrix} \\
\mathbf{B}_{p,nu} &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 206.9513 \end{bmatrix}^T \\
\mathbf{C}_{p,nu} &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -0.1686 & 1.1686 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{D}_{p,nu} = 11.3683, \tag{3.72}
\end{aligned}$$

mientras las del electrodo negativo

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}_{n,nu} &= \begin{bmatrix} -0.0034 & 0.0034 & 0 & 0 & 0 \\ 0.0047 & -0.0234 & 0.0187 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0401 & -0.1603 & 0.1202 & 0 \\ 0 & 0 & 0.2930 & -1.0989 & 0.8059 \\ 0 & 0 & 0 & 1.2655 & -1.2655 \end{bmatrix} \\
\mathbf{B}_{n,nu} &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -188.6596 \end{bmatrix}^T \\
\mathbf{C}_{n,nu} &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -0.1685 & 1.1685 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{D}_{n,nu} = -65.0424. \tag{3.73}
\end{aligned}$$

En el caso del electrodo positivo, los valores característicos de $\mathbf{A}_{p,u}$ son

$$\Lambda_{p,u} = \{ -0.2048 \quad -0.1519 \quad -0.0858 \quad -0.03 \quad 0 \} \quad (3.74)$$

y los de la matriz $\mathbf{A}_{p,nu}$ son

$$\Lambda_{p,nu} = \{ -13.8293 \quad -1.8827 \quad -0.2662 \quad -0.0358 \quad 0 \}. \quad (3.75)$$

El espectro $\Lambda_{p,nu}$ es más amplio que $\Lambda_{p,u}$, por lo cual es de esperarse una mejor aproximación del problema original de difusión. Lo mismo pasa en el caso del electrodo negativo. Los valores característicos de $\mathbf{A}_{n,u}$ son

$$\Lambda_{n,u} = \{ -0.0326 \quad -0.0242 \quad -0.0137 \quad -0.0048 \quad 0 \} \quad (3.76)$$

y los de $\mathbf{A}_{n,nu}$ son

$$\Lambda_{n,nu} = \{ -2.2035 \quad -0.3 \quad -0.0424 \quad -0.0057 \quad 0 \}. \quad (3.77)$$

En las figuras 3.8 y 3.9 se muestra la evolución de los estados de carga \bar{x} y \bar{y} ante la aplicación de una corriente de descarga con forma de onda cuadrada de 1.5 A de amplitud y periodo de 250 s. Los estados de carga iniciales son $\bar{y}_{100} = 0.455$ y $\bar{x}_{100} = 0.975$. Aunque fueron ajustados tal que la tensión en los terminales fuera $V_{Li-ion} = 4.2$ V al inicio de la descarga, con ellos no se asegura la capacidad nominal de la celda de 1.5 Ah.

Como se ha visto, \bar{x} y \bar{y} son la normalización de la concentración de litio en la superficie de la partícula representativa de cada electrodo contra la concentración máxima en estos. Se usa como base la solución numérica de la ecuación de difusión en estado sólido, obtenida con un esquema de diferencias finitas de 79 puntos interiores equidistantes, para evaluar el desempeño de los esquemas de cinco puntos equidistantes y no equidistantes. Como se esperaba, la aproximación es mejor con el esquema de espaciamiento desigual. La tensión en los terminales de la celda se ve en la figura 3.10. El resultado obtenido con el esquema de cinco puntos equidistantes es más parecido a la solución base.

La mejora es más notoria en el caso del electrodo negativo, aunque no tiene impacto en la tensión de salida de la celda debido a la aproximación hecha con la ecuación 3.65. En la figura 3.11 se muestran los estados de carga \bar{x}_a aproximados a partir de \bar{y} , calculados con el esquema base de 79 puntos y los esquemas de cinco puntos, equidistantes y no equidistantes. Comparando estos resultados con el estado de carga \bar{x} obtenido con la solución base de la ecuación de difusión en el electrodo negativo no es difícil notar que el error es muy grande. Sin embargo, como se ve en la figura 3.12, el error generado en la tensión de salida de la celda es muy pequeño, a lo más el 1% de la tensión nominal mínima (2.5 V).

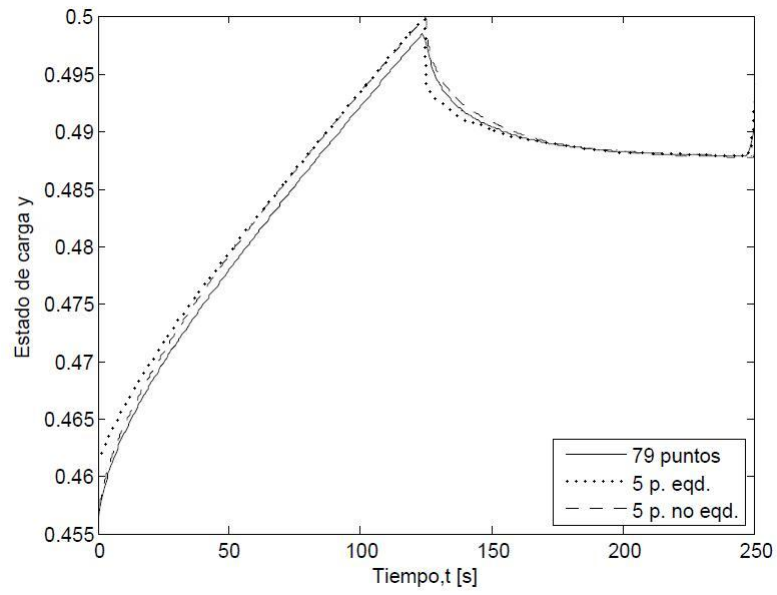


Figura 3.8: Estado de carga en el electrodo positivo

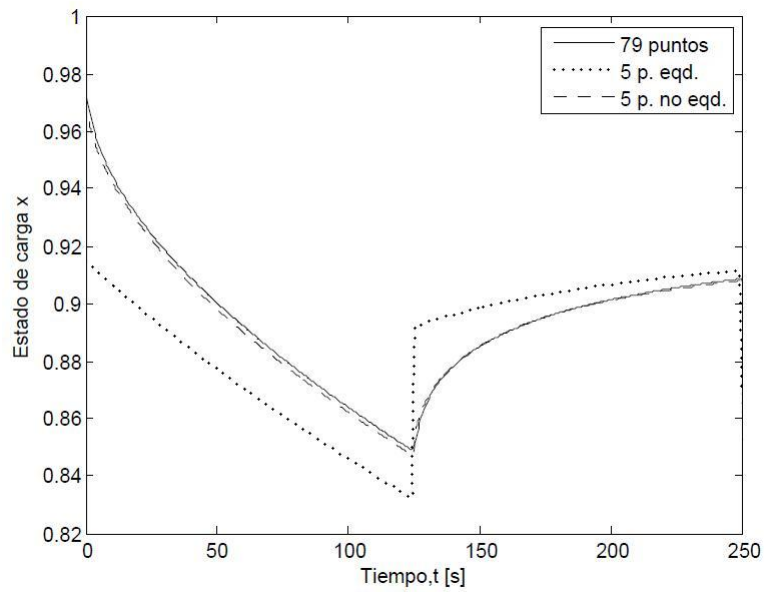


Figura 3.9: Estado de carga en el electrodo negativo

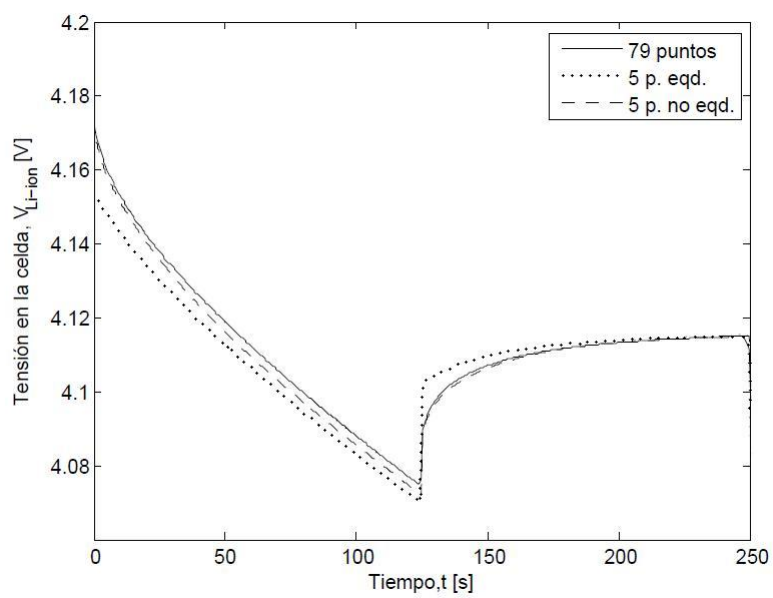


Figura 3.10: Tensión en los terminales de la celda

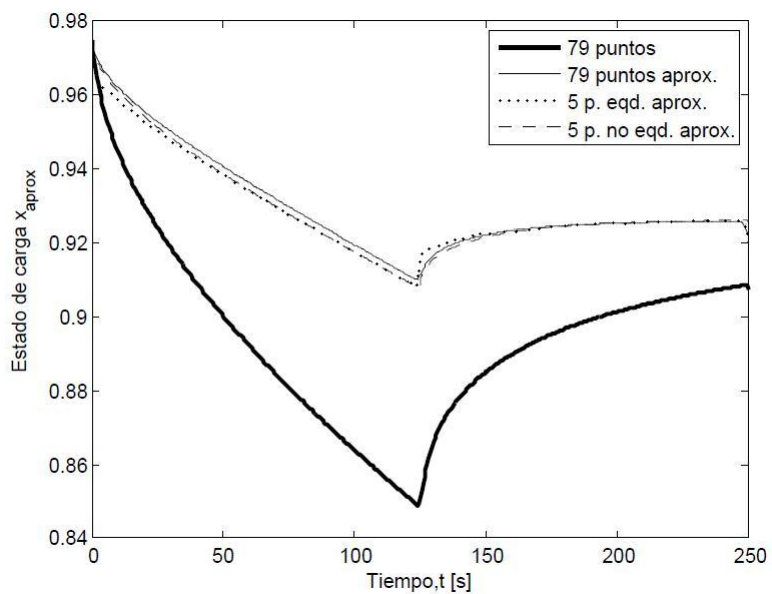


Figura 3.11: Estado de carga aproximado en el electrodo negativo

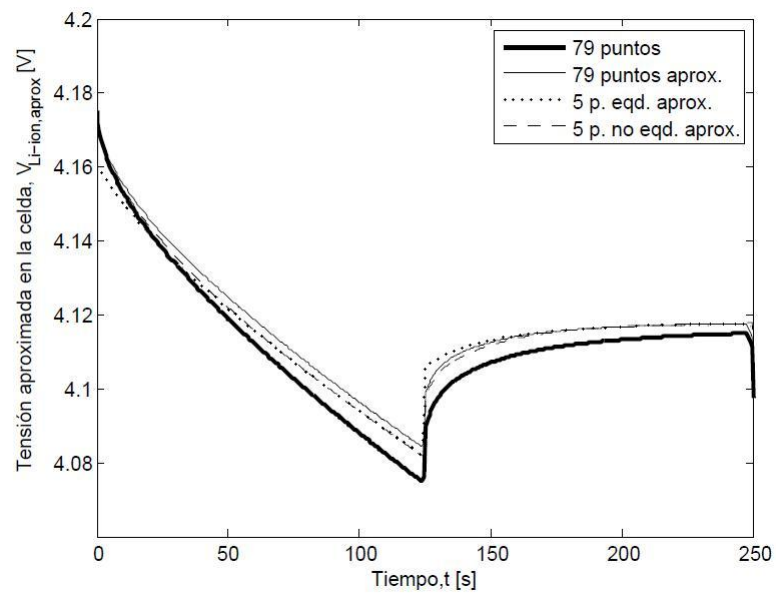


Figura 3.12: Tensión aproximada en los terminales de la celda

Capítulo 4

Conclusiones y trabajo a futuro

En este trabajo se ha hecho una revisión de los modelos electroquímicos de propósito general de celdas Li-ion y capacitores ECED, usados en el diseño de estos dispositivos. Tales modelos se han aproximado a través de ecuaciones diferenciales ordinarias con el fin de poder usarse naturalmente en el diseño de algoritmos de control. Los modelos tradicionalmente usados no caracterizan apropiadamente la dinámica de los dispositivos de almacenamiento, por esta razón fue necesario buscar modelos alternativos con fundamentos físicos-químicos sólidos.

En el caso de las baterías, los modelos más usados son los heurísticos. En ellos se plantean ecuaciones para describir el comportamiento de una celda con base en la observación de las relaciones entre corriente, tensión y estado de carga, todo esto sin tomar en cuenta los procesos electroquímicos involucrados. Otros modelos también muy usados son los de circuito equivalente. Como su nombre lo sugiere, se trata de aproximar la respuesta de una celda a través de una red eléctrica cuyos componentes pueden ser lineales, en el caso de los modelos basados en espectroscopía, o no lineales. Los modelos de circuito equivalente también son muy usados para describir supercapacitores.

Aunque los modelos mencionados pueden llegar a tener resultados buenos en algunos casos, es imperativo hacer una identificación de los parámetros involucrados para cada celda, pues muchas veces ni siquiera se tiene una idea de su valor. Una ventaja de los modelos electroquímicos es que la gran mayoría de sus parámetros depende de propiedades bien conocidas de los materiales de la celda, teniendo que identificarse sólo unos cuantos. Un problema encontrado en el desarrollo esta tesis fue la discrepancia en los valores de los parámetros de los modelos electroquímicos, sobre todo de la celda de iones de litio. Aunque se consultaron trabajos en los cuales se estudian sistemas similares, el valor de algunos parámetros difiere mucho entre un trabajo y otro. En este sentido, es necesario hacer una búsqueda bibliográfica más amplia.

A pesar de sus ventajas, los modelos electroquímicos están planteados en ecuaciones diferenciales parciales, lo cual dificulta su uso para fines de control. Una forma de aproximarlos a través de ecuaciones diferenciales ordinarias es el método de discretización en diferencias finitas, explicado en esta tesis. Al respecto existe mucho trabajo por hacer, por ejemplo, establecer un criterio o un procedimiento para decidir cuál es el número óptimo de puntos de discretización y en dónde conviene colocarlos. Por otra parte, existen más méto-

dos para aproximar ecuaciones diferenciales parciales a través de ecuaciones diferenciales ordinarias, los cuales valdría la pena revisar. Entre ellos está el método del elemento finito.

Una alternativa ante el problema de incertidumbre en los parámetros es el diseño de algoritmos de identificación basados en los modelos aproximados presentados, con los cuales sería posible confrontar los valores seleccionados de la literatura con estimaciones de los mismos. En el caso de la celda de iones de litio destaca la identificación de las condiciones iniciales, es decir, el estado de carga de los electrodos en el tiempo inicial.

Un punto dejado sin justificación es el desprecio de los cambios en la concentración del electrolito. En muchos trabajos se hace la misma suposición, aunque no se explica por qué. Sería provechoso hacer un análisis de la ecuación de concentración en la fase electrolítica para definir en cuáles casos esta aseveración es válida y en cuáles no. También sería bueno encontrar una mejor manera de aproximar el estado de carga del electrodo negativo a través del estado de carga del electrodo positivo. La aproximación presentada aquí y tomada de la literatura es muy burda y sugiere que quizá sería mejor despreciar por completo el proceso en el electrodo negativo.

Las contribuciones de esta tesis son el desarrollo completo del modelo aproximado de un capacitor ECED a partir de el modelo electroquímico visto, la introducción de un esquema de discretización en diferencias finitas con espaciamiento desigual para aproximar la difusión en estado sólido de la celda Li-ion y un criterio para escoger los puntos de discretización en este último caso. Sin embargo, los modelos aproximados presentados no pudieron ser validados experimentalmente, lo cual se deja como trabajo futuro junto con la identificación de parámetros de las celdas usadas como ejemplo.

De igual forma, sólo se planteó el esquema de almacenamiento de energía y se esbozó el problema de control de potencia, dejándolo totalmente abierto. Como alternativa a los modelos heurísticos y los modelos de circuito equivalente de las celdas Li-ion y los capacitores ECED se sugiere usar los modelos electroquímicos aproximados expuestos en el capítulo 3 de este trabajo en el desarrollo de esquemas de control de potencia para el sistema híbrido de almacenamiento de energía eléctrica propuesto. Esto traería varias ventajas, por ejemplo, la reducción de parámetros a identificar y una mejor caracterización de la respuesta transitoria de las celdas Li-ion y los capacitores ECED.

Apéndice A

Parámetros

Parametro	Li _x C ₆	Li _y CoO ₂
Coefficiente de difusión en estado sólido, D_s	$3.89 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$	$1.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$
Radio de la partícula de material activo, R_s	$12.5 \times 10^{-6} \text{ m}$	$8 \times 10^{-6} \text{ m}$
Concentración máxima en estado sólido, c_T	30555 mol/m ³	51554 mol/m ³
Conductividad de la matriz sólida ^a , σ_0	100 S/m	10 S/m
Coefficientes de transferencia de carga, α_a , α_c	0.5	0.5
Corriente de intercambio, i_0	36 A/m ²	26 A/m ²
Porosidad ^a , ϵ	0.332	0.33
Fracción de material activo ^a , ϵ_s	0.58	0.5
Fracción de material conductor ^a , ϵ_f	0.04	0.06
Coefficiente de Bruggeman de los electrodos, $brug$	3.3	3.3
Espesor del electrodo, δ	$87 \times 10^{-6} \text{ m}$	$92 \times 10^{-6} \text{ m}$
Estados de carga máximos ^c , $x_{100\%}$ y $y_{100\%}$	0.975	0.455
Estados de carga mínimos ^c , x_0 y y_0	0.19	0.98
Conductividad del electrolito ^b , κ_0	0.287279 S/m @ 1 M	
Área transversal del electrodo, A	0.025 m ²	
Porosidad del separador, ϵ_z	0.723	
Coefficiente de Bruggeman del separador, $brug_z$	0	
Temperatura, T	298 K	
Constante de Faraday, F	96487 C/mol	
Constante de los gases ideales, R	8.3143 J/(mol · K)	

a: Tomados de (Doyle y Fuentes 2003)

b: Tomados de (Doyle et al. 1996)

c: Estimados en simulación

El resto fueron tomados de (Sikha et al. 2005)

Cuadro A.1: Parámetros de la celda Li-ion Sony US18650

Potencial de circuito abierto de un electrodo negativo de Li_xC_6

$$U_n(\mathbf{x}) = 8.0023 + 5.0647\mathbf{x} - 12.5780\mathbf{x}^{1/2} - 8.6322 \times 10^{-4}\mathbf{x}^{-1} + 2.1764 \times 10^{-5}\mathbf{x}^{3/2} - 0.4602 \exp(15\mathbf{x} + 0.9) - 0.5536 \exp(-2.4326\mathbf{x} + 2.2413) \quad (\text{A.1})$$

Potencial de circuito abierto de un electrodo positivo de Li_yCoO_2

$$U_p(\mathbf{y}) = 3.8552 + 1.2473(1 - \mathbf{y}) - 11.1524(1 - \mathbf{y})^2 + 42.8185(1 - \mathbf{y})^3 - 67.711(1 - \mathbf{y})^4 + 42.5082(1 - \mathbf{y})^5 - 6.1324 \times 10^{-4} \exp(7.6574\mathbf{y}^{115}) \quad (\text{A.2})$$

Ambas funciones fueron tomadas de (Doyle y Fuentes 2003).

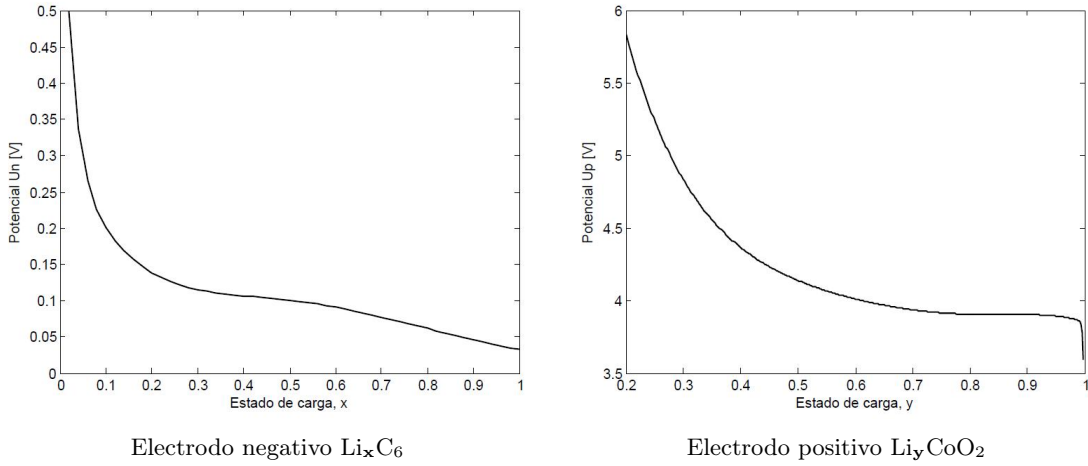


Figura A.1: Potenciales de circuito abierto

Parámetro	Electrodo de carbono
Conductividad de la matriz sólida, σ_0	100 S/m
Conductividad del electrolito, κ_0	5 S/m
Porosidad de los electrodos, ϵ	0.38
Constante de Bruggeman de los electrodos, $brug$	1.5
Espesor de los electrodos, δ	3.76×10^{-4} m
Porosidad del separador, ϵ_z	0.7
Constante de Bruggeman del separador, $brug_z$	0
Espesor del separador, δ_z	0.52×10^{-4} m
Área transversal del supercapacitor, A	1.61×10^{-3} m
Constante de tiempo, $aC_{el}\delta^2 \left(\frac{\kappa+\sigma}{\kappa\sigma}\right)$	4.217 s
Constante de Faraday, F	96487 C/mol

Todos fueron tomados de (Sikha et al. 2005)

Cuadro A.2: Parámetros del capacitor ECED Maxwell PC 10 F

Apéndice B

Aproximación de términos con derivadas espaciales

Muchas veces, el modelado matemático de fenómenos físicos es obtenido en el marco de referencia de ecuaciones diferenciales parciales (EDP). La resolución de estas ecuaciones a través de procedimientos analíticos, como el método de separación de variables o las transformadas de Fourier y Laplace, es en general complicado y no siempre es posible. Una alternativa eficiente son los métodos numéricos, entre los cuales están el método de diferencias finitas y el del elemento finito.

Los métodos numéricos consisten en aproximar las EDP originales con ecuaciones más sencillas y resolver iterativamente estas últimas. En cada iteración el problema diferencial se reduce a un problema algebraico. El método de diferencias finitas es tal vez el más sencillo y merece especial atención, pues a través de él es posible aproximar explícitamente una ecuación diferencial parcial en una dimensión a través de un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias. En este apéndice se presentan los operadores para aproximar la primera y la segunda derivada espaciales a través del método de diferencias finitas, deducidos según el procedimiento propuesto en (Lomax et al. 1999), y al final se ejemplifica su aplicación en la obtención de EDOs a partir de una EDP lineal.

En el caso unidimensional, x es generalmente la coordenada de interés. Si el espacio se divide equidistantemente en segmentos de longitud Δx , entonces $x = j\Delta x = x_j$, donde j es el índice en el espacio discreto. De igual forma, $u(x) = u(j\Delta x) = u(x_j)$, y además $u(x + k\Delta x) = u([j + k]\Delta x) = u_{j+k}$, donde k es un desplazamiento adicional. Para puntos cercanos a $x = a$, la expansión de Taylor de la función $u(x)$ de una variable es:

$$u(x) = f(a) + \frac{1}{1!}(x - a)\frac{\partial u(a)}{\partial x} + \frac{1}{2!}(x - a)^2\frac{\partial^2 u(a)}{\partial x^2} + \frac{1}{3!}(x - a)^3\frac{\partial^3 u(a)}{\partial x^3} \dots \quad (\text{B.1})$$

Si la serie anterior se desarrolla para $u(j\Delta x + k\Delta x)$, alrededor de $x = j\Delta x$, la expresión resultante es:

$$u_{j+k} = u_j + k\Delta x\frac{\partial u_j}{\partial x} + \frac{1}{2}(k\Delta x)^2\frac{\partial^2 u_j}{\partial x^2} + \dots + \frac{1}{n!}(k\Delta x)^n\frac{\partial^n u_j}{\partial x^n} + \dots \quad (\text{B.2})$$

Se pueden formar aproximaciones puntuales de términos con derivadas parciales haciendo

combinaciones lineales de u_j y u_{j+k} para $k = \pm 1, \pm 2, \dots$. Por ejemplo, combinando adecuadamente las expansiones de u_{j+1} y u_{j-1} cerca de $x = j\Delta x$, resulta la expresión:

$$\frac{u_{j+1} - u_{j-1}}{2\Delta x} - \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_j = \frac{1}{6}\Delta x^2 \frac{\partial^3 u_j}{\partial x^3} + \frac{1}{120}\Delta x^4 \frac{\partial^5 u_j}{\partial x^5} + \dots, \quad (\text{B.3})$$

en la cual $\frac{u_{j+1} - u_{j-1}}{2\Delta x}$ es una aproximación de $(\partial u / \partial x)_j$. El error está contenido en los términos que aparecen del lado derecho de la ecuación y su orden lo define la menor potencia de Δx presente en esta parte de la ecuación. Entre mayor sea el orden del error mejor será la aproximación; para este ejemplo el error es de segundo orden. Esquemas de cualquier orden y para aproximar la n -ésima derivada de u en cualquier punto j pueden desarrollarse haciendo combinaciones lineales de los desarrollos de Taylor de u en puntos adyacentes al punto j en cuestión¹.

Reacomodando y simplificando la ecuación B.3 se tiene

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_j = \frac{-u_{j-1} + u_{j+1}}{2\Delta x} + O(\Delta x^2), \quad (\text{B.4})$$

donde $O(\Delta x^2)$ es el error. Con el mismo procedimiento se obtiene la aproximación de la segunda derivada:

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_j = \frac{u_{j+1} - 2u_j + u_{j-1}}{\Delta x^2} + O(\Delta x^2). \quad (\text{B.5})$$

Las dos ecuaciones anteriores pertenecen al esquema centrado de tres puntos con espaciado uniforme o equidistante. Aunque no se presentarán aquí, existen otros esquemas de aproximación en diferencias finitas, como el esquema aguas arriba (upwind) o el aguas abajo (downstream).

Considérese la expresión B.5 para la segunda derivada. Si se desea aproximar el término $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ y el espacio de interés se divide, por ejemplo, en 5 segmentos de longitud $\Delta x = \frac{L}{5}$ cada uno, entonces tenemos 4 puntos interiores colocados entre $x = 0$ y $x = L$. Como se ve en la figura B.1, existen además dos puntos colocados en los bordes, a en $x = 0$ y b en $x = L$, respectivamente. Cada segmento se etiqueta con el nombre del punto que lo limita a la izquierda y el primer segmento se etiqueta como 0. Conociendo tanto $u(0) = u_a$ como $u(L) = u_b$ (condiciones de frontera de Dirichlet) es posible escribir una ecuación para aproximar la segunda derivada en cada punto interior, lo cual conduce a las 4 ecuaciones

$$\begin{aligned} \delta_{xx}u_1 &= \frac{1}{\Delta x^2}(u_a - 2u_1 + u_2) \\ \delta_{xx}u_2 &= \frac{1}{\Delta x^2}(u_1 - 2u_2 + u_3) \\ \delta_{xx}u_3 &= \frac{1}{\Delta x^2}(u_2 - 2u_3 + u_4) \\ \delta_{xx}u_5 &= \frac{1}{\Delta x^2}(u_3 - 2u_4 + u_b) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

¹Una forma de sistemática para hacer estas combinaciones es por medio de las Tablas de Taylor. Para más detalles se recomienda consultar (Lomax et al. 1999).

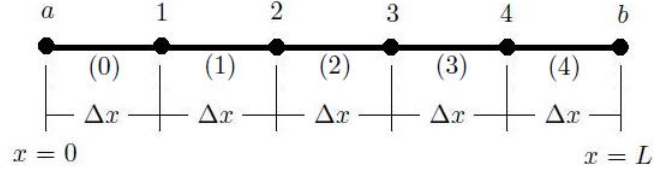


Figura B.1: Puntos de discretización con espaciamiento uniforme

donde $\delta_{xx}u_j \approx \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_j$. Escribiéndolas en forma matricial se tiene:

$$\begin{bmatrix} \delta_{xx}u_1 \\ \delta_{xx}u_2 \\ \delta_{xx}u_3 \\ \delta_{xx}u_4 \end{bmatrix} = \frac{1}{\Delta x^2} \begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{bmatrix} + \frac{1}{\Delta x^2} \begin{bmatrix} u_a \\ 0 \\ 0 \\ u_b \end{bmatrix}. \quad (\text{B.7})$$

Definiendo los términos

$$\mathbf{u} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{bmatrix}, \quad A = \frac{1}{\Delta x^2} \begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -2 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{bc} = \frac{1}{\Delta x^2} \begin{bmatrix} u_a \\ 0 \\ 0 \\ u_b \end{bmatrix}, \quad (\text{B.8})$$

la ecuación (B.7) puede escribirse

$$\delta_{xx}\mathbf{u} = A\mathbf{u} + \mathbf{bc}. \quad (\text{B.9})$$

Este ejemplo ilustra la construcción de un operador matricial en diferencias finitas, en el cual cada línea está basada en un operador puntual. El mismo principio se usa para obtener operadores matriciales de mayor dimensión (con más puntos de discretización) y para deducir operadores para aproximar la primera derivada y otras de grado mayor. Aunque en este caso se cumple, no necesariamente se usa el mismo operador para cada punto. Si en lugar de condiciones de frontera de Dirichlet se plantean condiciones de von Neumann, es decir, se especifica $\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_a$ o $\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_b$, entonces podría cambiar el operador usado en la línea inferior o superior del operador matricial, o ambos. Si se considera un espaciamiento desigual entre los puntos de discretización, todos los operadores serían diferentes. La combinación de diferentes esquemas de discretización también llevaría a operadores matriciales más complejos.

A continuación se enlistan los operadores puntuales del esquema centrado de diferencias finitas de tres puntos para la primera y la segunda derivada en el caso de espaciamiento uniforme. Todos han sido deducidos haciendo combinaciones lineales de u_j y las expansiones de Taylor de u_{j+k} , donde $k = \pm 1, \pm 2, \dots$.

Para la primera derivada, los operadores son:

$$\delta_x u_j = \frac{-u_{j-1} + u_{j+1}}{2\Delta x} \quad (\text{B.10})$$

$$\delta_x u_1 = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_a + \frac{-2u_1 + 2u_2}{3\Delta x} \quad (\text{B.11})$$

$$\delta_x u_N = \frac{-2u_{N-1} + 2u_N}{3\Delta x} + \frac{1}{3} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_b, \quad (\text{B.12})$$

mientras para la segunda derivada:

$$\delta_{xx} u_j = \frac{u_{j-1} - 2u_j + u_{j+1}}{\Delta x^2} \quad (\text{B.13})$$

$$\delta_{xx} u_1 = \frac{-2}{3\Delta x} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_a + \frac{-2u_1 + 2u_2}{3\Delta x^2} \quad (\text{B.14})$$

$$\delta_{xx} u_N = \frac{2u_{N-1} - 2u_N}{3\Delta x^2} + \frac{2}{3\Delta x} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_b. \quad (\text{B.15})$$

B.10 y B.13 se usan para todos los puntos interiores cuando hay condiciones de frontera de Dirichlet tanto en el punto a como en el b . Si hay condiciones de frontera de von Neumann a la izquierda se usan las ecuaciones B.11 o B.14 para el primer punto interior. Por otra parte, si la condición de frontera de von Neumann se especifica a la derecha, entonces se usan las ecuaciones B.12 o B.15 para el último punto interior. N es el número de puntos interiores y $N + 1$ es el número de segmentos en los cuales se divide la región de interés de longitud L y, por lo tanto, $\Delta x = \frac{L}{N+1}$.

También es posible aplicar el esquema centrado de diferencias finitas de tres puntos cuando la región de interés se divide en segmentos desiguales de longitud Δx_j , como se ve en la figura B.2. Los segmentos se etiquetan como en el caso anterior y los operadores también se deducen haciendo combinaciones lineales de expansiones de Taylor. A diferencia de B.10-B.15, los operadores para el punto j en el caso de espaciamiento desigual estarán en función de las distancias Δx_{j-1} y Δx_j .

Para la primera derivada, los operadores son:

$$\delta_x u_j = \frac{-\Delta x_j u_{j-1}}{\Delta x_{j-1}(\Delta x_{j-1} + \Delta x_j)} - \frac{(\Delta x_{j-1} - \Delta x_j) u_j}{\Delta x_{j-1} \Delta x_j} + \frac{\Delta x_{j-1} u_{j+1}}{\Delta x_j(\Delta x_{j-1} + \Delta x_j)} \quad (\text{B.16})$$

$$\delta_x u_1 = \frac{\Delta x_1}{2\Delta x_0 + \Delta x_1} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_a + \frac{\Delta x_0(-2u_1 + 2u_2)}{\Delta x_1(2\Delta x_0 + \Delta x_1)} \quad (\text{B.17})$$

$$\delta_x u_N = \frac{\Delta x_N(-2u_{N-1} + 2u_N)}{\Delta x_{N-1}(\Delta x_{N-1} + 2\Delta x_N)} + \frac{\Delta x_{N-1}}{\Delta x_{N-1} + 2\Delta x_N} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_b, \quad (\text{B.18})$$

mientras para la segunda derivada:

$$\delta_{xx} u_j = \frac{2u_{j-1}}{\Delta x_{j-1}(\Delta x_{j-1} + \Delta x_j)} - \frac{2u_j}{\Delta x_{j-1} \Delta x_j} + \frac{2u_{j+1}}{\Delta x_j(\Delta x_{j-1} + \Delta x_j)} \quad (\text{B.19})$$

$$\delta_{xx} u_1 = \frac{-2}{2\Delta x_0 + \Delta x_1} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_a + \frac{-2u_1 + 2u_2}{\Delta x_1(2\Delta x_0 + \Delta x_1)} \quad (\text{B.20})$$

$$\delta_{xx} u_N = \frac{2u_{N-1} - 2u_N}{\Delta x_{N-1}(\Delta x_{N-1} + 2\Delta x_N)} + \frac{2}{\Delta x_{N-1} + 2\Delta x_N} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_b. \quad (\text{B.21})$$

No es difícil ver que si $\Delta x_{j-1} = \Delta x_j$, las ecuaciones anteriores colapsan en las planteadas para el caso de espaciamiento uniforme. También con los operadores puntuales B.16-B.21 se

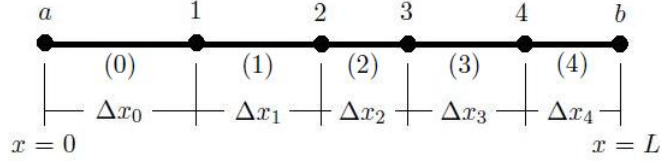


Figura B.2: Puntos de discretización con espaciamento no uniforme

pueden construir operadores matriciales para aproximar tanto la primera como la segunda derivada espacial de la variable u a lo largo de toda la región de validez.

Con el siguiente ejemplo se ilustra la forma de aproximar una EDP lineal a través de un sistema de EDOs lineales. Tómesese el problema de conducción de calor en una dirección (Haberman 1987) planteado con las ecuaciones

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{B.22}$$

$$u(0, x) = f(x) \quad u(t, 0) = T_1(t) \quad u(t, L) = T_2(t) , \tag{B.23}$$

Dividiendo la región de validez en cinco partes iguales, el término de la segunda derivada espacial de u en el lado derecho de la ecuación B.22 puede aproximarse con el operador matricial B.7, lo cual arroja el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{bmatrix} = \frac{1}{\Delta x^2} \begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{bmatrix} + \frac{1}{\Delta x^2} \begin{bmatrix} T_1(t) \\ 0 \\ 0 \\ T_2(t) \end{bmatrix} , \tag{B.24}$$

en el cual las condiciones de frontera son las entradas. Por otra parte, las condiciones iniciales para el sistema B.24 son $\mathbf{u}_0 = [u_1(0) \ u_2(0) \ u_3(0) \ u_4(0)]^T$ y se obtiene evaluando la $u(0, x)$ en cada punto j en el tiempo inicial.

Apéndice C

Elementos de procesos en celdas electroquímicas

Por su naturaleza de conducción, los materiales se clasifican en conductores, semi-conductores y aislantes o dieléctricos (Bagotsky 2006). La conducción eléctrica se debe a la presencia de cargas libres, asociadas a dos tipos de partículas portadoras, los electrones y los iones. La conducción electrónica se observa en todos los metales y en otros materiales como los compuestos a base de carbono. Por otra parte, la conducción iónica se presenta en los electrolitos, compuestos generalmente no conductores, los cuales se disocian en iones (átomos o moléculas cargadas eléctricamente) al disolverse en agua u otros solventes.

Los circuitos eléctricos consisten en varios conductores conectados entre sí. En ingeniería eléctrica y electrónica se estudian circuitos basados exclusivamente en conductores electrónicos. Aquellos circuitos en los cuales se agrega al menos un conductor iónico son llamados circuitos electroquímicos y la realización técnica de uno de ellos es conocida como celda electroquímica. A su vez, una celda electroquímica puede ser galvánica o electrolítica; en la primera se almacena energía eléctrica en forma de energía química, mientras en la segunda se aplica electricidad para provocar alguna reacción química deseada.

Un conductor electrónico en contacto con un conductor iónico es llamado electrodo. Así, un circuito electroquímico consta al menos de dos electrodos, el ánodo y el cátodo. Cuando se hace circular una corriente eléctrica¹ a través de una celda electroquímica, la corriente pasa del electrodo hacia el electrolito en el ánodo, mientras en el cátodo la corriente pasa del electrolito hacia el electrodo. De esta forma, el ánodo se convierte en cátodo y viceversa, dependiendo de la dirección de la corriente. En el electrolito la corriente siempre fluye del ánodo hacia el cátodo, entonces, los iones con carga positiva o cationes viajan hacia el cátodo y los iones con carga negativa o aniones siempre van hacia el ánodo.

La forma como la corriente fluirá en la superficie de contacto entre dos conductores depende de la naturaleza de las fases conectadas. El caso más simple es el de dos metales en contacto, pues en ellos la conducción es debida sólo a electrones, los cuales viajan libremente de una fase a otra sin pérdidas ni acumulación. En cambio, en una celda electroquímica la conducción es debida tanto a electrones como a iones, involucrados en una reacción en la

¹En este caso se toma la convención tradicional de corriente, es decir, es positiva en la dirección de las cargas positivas.

superficie de contacto.

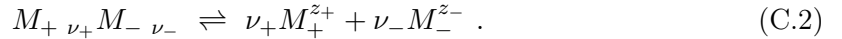
La concentración de iones de la especie i en una solución electrolítica puede establecerse en términos del número de moles n_i de ese ión por unidad de volumen V , es decir: $c_i = \frac{n_i}{V}$. La carga eléctrica Q_i de un ión está dada por $Q_i = Q_0 z_i$, donde $Q_0 = 1.62 \times 10^{-19}$ C es la carga elemental o carga de un protón y z_i es el número de cargas elementales asociadas con el ión. La carga de un mol de iones está definida como $z_i F$, donde $F \equiv N_A Q_0 = 96485 \frac{C}{mol}$ es la constante de Faraday y N_A es el número de Avogadro.

La densidad volumétrica de carga $Q_{V,i}$ de la especie i está definida como $Q_{V,i} = z_i F c_i$. Una solución electrolítica siempre es electroneutral, es decir, en cualquier parte de ella la densidad de carga de los iones y otras partículas libres es cero, por lo tanto

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad \text{o bien} \quad \sum_+ z_i c_i = - \sum_- z_i c_i , \quad (C.1)$$

donde \sum_+ y \sum_- son la suma de todas las especies de carga positiva y carga negativa, respectivamente. La condición de electroneutralidad C.1 sólo se incumple en capas muy delgadas formadas en la interfase del conductor y otro material, donde el exceso de carga de alguno de los dos signos puede existir.

La fracción de las moléculas originales disociadas en una solución es conocida como grado de disociación, α , y la ecuación general de disociación de un electrolito es



$z_+ \nu_+ = z_- \nu_- = z$, donde z es el número de carga del electrolito, es decir, el número de cargas elementales de ambos signos presentes al disociar una molécula de electrolito.

Sea c la concentración original del compuesto $M_+ \nu_+ M_- \nu_-$ sin disociación. Entonces, la concentración c_i del ión i y la concentración c_n de las moléculas no disociadas pueden escribirse como

$$c_i = \alpha \nu_i c \quad \text{y} \quad c_n = (1 - \alpha) c , \quad (C.3)$$

donde $\nu = \nu_+ + \nu_-$ es el número total de iones en los cuales se disocia una molécula original. Una caso particular son los electrolitos simétricos, en los cuales $z_+ = z_-$ y $\nu_+ = \nu_-$. Las soluciones electrolíticas binarias contienen un soluto en adición con el solvente, mientras las soluciones multicomponente contienen varios tipos de solutos. Por su sencillez, muchos sistemas electroquímicos se basan en soluciones electrolíticas binarias simétricas.

Algunas funciones termodinámicas son muy usadas para describir procesos en sistemas electroquímicos. Bajo condiciones de temperatura y presión constantes, la energía interna de un sistema es

$$U = Q + W , \quad (C.4)$$

donde Q es el calor y W el trabajo en el sistema. La entalpía H es la función

$$H = U + pV , \quad (C.5)$$

donde p es la presión y V el volumen del sistema. Por otra parte, la energía libre de Gibbs se define como

$$G = U + pV - TS . \quad (C.6)$$

En este caso T es la temperatura absoluta (K) y S es la entropía, la cual representa aquella energía del sistema que no puede ser convertida en trabajo. La entropía es una medida de la irreversibilidad de un proceso.

Estas funciones cambian cuando ocurre un proceso. Por otra parte, la energía libre es mínima en estado de equilibrio y, por lo tanto, la condición de equilibrio es $\Delta G = 0$. Si un sistema tiene varios componentes, la energía libre es la suma de ellos

$$G = \sum n_k G_k , \quad (\text{C.7})$$

donde G_k es la energía libre específica (por mol) del componente k y n_k es el número de moles de este componente en el sistema.

Entonces definimos la función

$$\mu_k = \frac{dG}{dn_k} , \quad (\text{C.8})$$

conocida como el potencial químico de la especie k . Los valores de μ_k no son constantes en comparación con G_k , dependen de la concentración de la sustancia de interés y de la presencia de otros componentes. Si la solución sigue las leyes de los gases ideales tenemos

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln c_k , \quad (\text{C.9})$$

donde μ_k^0 es el potencial químico en equilibrio del componente k y R es la constante universal de los gases (8.3143 J/(mol·K)). A su vez, la expresión para la energía de Gibbs en función de el potencial químico es:

$$G = \sum n_k \mu_k \quad (\text{C.10})$$

Sin embargo, la energía de un ión en un medio determinado depende no sólo de fuerzas químicas, sino también de fuerzas electrostáticas. Para la especie iónica i , el potencial electroquímico $\bar{\mu}_i$ es

$$\bar{\mu}_i = \mu_i \pm z_i F \Phi , \quad (\text{C.11})$$

donde el signo $+$ es para un catión y $-$ para un anión, y Φ es el potencial electrostático dentro de la solución.

Al sustituir la ecuación C.11 en C.10 los términos $\pm z_i F \Phi$ se anulan. Entonces, la energía de Gibbs en un sistema electroneutral es independiente del potencial Φ . Lo mismo pasa si un electrolito se disocia en ν_+ cationes M_+^{z+} y ν_- aniones M_-^{z-} :

$$\nu_+ \bar{\mu}_+ + \nu_- \bar{\mu}_- = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = \mu_e , \quad (\text{C.12})$$

donde μ_e es el potencial electroquímico del electrolito.

La concentración de la especie i en la solución aparece en varias de las funciones vistas hasta ahora y es posible conocerla a través de un balance de material. Considérese que la solución electrolítica ocupa una región arbitraria P en el espacio como la de la figura C.1, modificada de (Haberman 1987). Entonces la conservación de material de cualquier especie i dentro de P se resume con la siguiente ecuación (Haberman 1987):

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Tasa de cambio} \\ \text{de la} \\ \text{acumulación} \\ \text{de material} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Flujo de material} \\ \text{a través de} \\ \text{las paredes por} \\ \text{unidad de tiempo} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Generación de} \\ \text{material dentro} \\ \text{las paredes por} \\ \text{unidad de tiempo} \end{array} \right\} . \quad (\text{C.13})$$

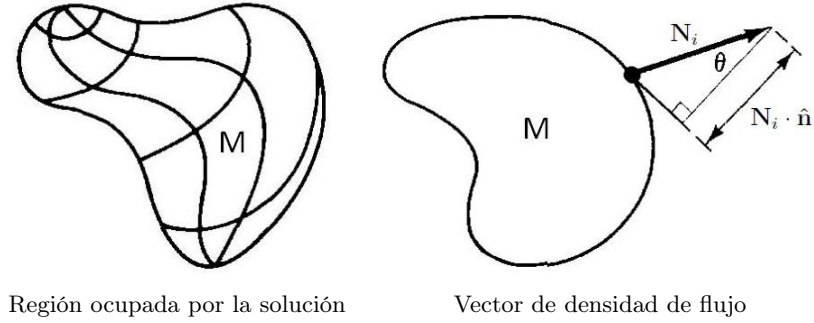


Figura C.1: Vector de densidad de flujo en la frontera de la región ocupada por la solución

La especie iónica i puede fluir en cualquier dirección, aunque para el balance de material sólo interesa el flujo perpendicular a las paredes de P . Sea \mathbf{N}_i el vector de densidad de flujo de la especie i , la densidad de flujo perpendicular a las paredes puede calcularse con el producto $\mathbf{N}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}$ (ver figura C.1), donde $\hat{\mathbf{n}}$ es el vector normal unitario apuntando hacia afuera de M . De esta forma, el flujo total puede conocerse multiplicando $\mathbf{N}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}$ por el diferencial de área dS e integrando sobre las paredes donde exista flujo.

El flujo de material es positivo si contribuye a la acumulación de material, es decir si apunta hacia adentro. Entonces, $\mathbf{N}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}$ aparecerá en la ecuación de balance de material con un signo negativo para así invertir la dirección del flujo. Si R_i es la producción de la especie i dentro de P y c_i es la concentración de i , la ecuación de balance de material de i es:

$$\frac{d}{dt} \int_M c_i dV = - \oint_S \mathbf{N}_i \cdot \hat{\mathbf{n}} dS + \int_M R_i dV , \quad (\text{C.14})$$

donde dV es el diferencial de volumen y dS es el diferencial de superficie. El teorema de la divergencia relaciona una integral de superficie con una de volumen de la siguiente forma:

$$\int_M \nabla \cdot \mathbf{N}_i dV = \oint_S \mathbf{N}_i \cdot \hat{\mathbf{n}} dS . \quad (\text{C.15})$$

Sustituyendo en la ecuación C.14 y reacomodando los términos dentro de una sola integral:

$$\int_M \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_i - R_i \right) = 0 . \quad (\text{C.16})$$

Como esta integral es cero para cualquier región M , el integrando por sí mismo será cero

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_i - R_i = 0 . \quad (\text{C.17})$$

Si se manipulan los términos para dejar del lado izquierdo la derivada temporal de la concentración, la ecuación final para el balance de material de la especie i dentro del volumen M es

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{N}_i + R_i . \quad (\text{C.18})$$

La densidad de corriente en una solución electrolítica está definida por la suma (Newman 1991)

$$\mathbf{i} = F \sum_i z_i \mathbf{N}_i . \quad (\text{C.19})$$

Aunque los aniones se desplazan en sentido contrario con respecto a los cationes, al tener cargas opuestas su aportación a la densidad de corriente es en el mismo sentido que la de los cationes. Multiplicando cada término de la ecuación de balance de material C.18 por Fz_i y haciendo la suma sobre cada especie i tenemos

$$\frac{\partial}{\partial t} F \sum_i z_i c_i = -\nabla \cdot F \sum_i z_i \mathbf{N}_i + F \sum_i z_i R_i . \quad (\text{C.20})$$

Pero por la condición de electroneutralidad C.1 $\sum_i z_i c_i = 0$ y además la reacción neta también es cero, es decir, $\sum_i z_i R_i = 0$. Por lo tanto,

$$\nabla \cdot F \sum_i z_i \mathbf{N}_i = \nabla \cdot \mathbf{i} = 0 \quad (\text{C.21})$$

es la expresión de conservación de carga en una solución electrolítica.

Si se trata de una solución muy diluida, \mathbf{N}_i tiene tres componentes asociados a fenómenos distintos: migración, difusión y convección, o sea

$$\mathbf{N}_i = -z_i u_i F c_i \nabla \Phi - D_i \nabla c_i + c_i \mathbf{v} . \quad (\text{C.22})$$

El término de migración $\mathbf{N}_i^{mig} = -z_i u_i F c_i \nabla \Phi$ esta afectado por la concentración c_i y la movilidad u_i de la especie i y depende principalmente del potencial Φ , el cual se mide entre un electrodo de prueba o referencia² y el electrodo de interés. El término de difusión $\mathbf{N}_i^{dif} = -D_i \nabla c_i$ describe el efecto del gradiente de concentración de i en la solución y, finalmente, el término de convección $\mathbf{N}_i^{conv} = c_i \mathbf{v}$ representa la aportación del efecto de la velocidad \mathbf{v} del medio (en este caso el solvente) sobre el flujo de la especie i .

La teoría de soluciones diluidas ofrece una buena descripción y es muy utilizada. Sin embargo, sólo considera el efecto del medio sobre las especies iónicas y no toma en cuenta el efecto de una especie sobre otra. En este sentido, la teoría de soluciones electrolíticas concentradas es más completa. Considérese el caso de un medio donde el solvente no está ionizado, el soluto es un electrolito binario simétrico y puede haber componentes menores sin carga, por ejemplo, moléculas del electrolito no disociadas.

Para una solución concentrada, la densidad de flujo de cada especie puede calcularse a partir de la ecuación de difusión para múltiples componentes

$$c_i \nabla \bar{\mu}_i = \sum_j K_{ij} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) , \quad (\text{C.23})$$

donde $\bar{\mu}_i$ es el potencial electroquímico de la especie i (cationes +, aniones - y solvente 0) y K_{ij} son los coeficientes de fricción o interacción. \mathbf{v}_i es la velocidad promedio de la especie i , su concentración es c_i y su densidad de flujo se calcula $\mathbf{N}_i = c_i \mathbf{v}_i$. El término $c_i \nabla \bar{\mu}_i$ en la ecuación C.23 es la fuerza de excitación por unidad de volumen actuando sobre la especie i ,

²Un electrodo de prueba se caracteriza por no reaccionar con el electrolito.

mientras $K_{ij}(\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i)$ es la fuerza por unidad de volumen ejercida por la especie j sobre la especie i como resultado del movimiento relativo de ambas especies.

La concentración total es

$$c_T = \sum_i c_i, \quad (\text{C.24})$$

donde la suma incluye al solvente. La relación entre los coeficientes de arrastre K_{ij} y los coeficientes de difusión \mathcal{D}_{ij} , los cuales describen la interacción entre las especies i y j , es

$$K_{ij} = \frac{RTc_i c_j}{c_T \mathcal{D}_{ij}}. \quad (\text{C.25})$$

R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta y además $\mathcal{D}_{ij} = \mathcal{D}_{ji}$.

Para una solución electrolítica binaria simétrica, compuesta por aniones, cationes y solvente, la expresión C.23 arroja dos ecuaciones independientes

$$c_+ \nabla \bar{\mu}_+ = K_{0+}(\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_+) + K_{+-}(\mathbf{v}_- - \mathbf{v}_+) \quad (\text{C.26})$$

$$c_- \nabla \bar{\mu}_- = K_{0-}(\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_-) + K_{+-}(\mathbf{v}_+ - \mathbf{v}_-). \quad (\text{C.27})$$

Estas expresiones pueden reacomodarse siguiendo el procedimiento indicado en la Sección 12.6 de (Newman 1991) e introduciendo la ecuación de densidad de corriente C.19. Como resultado se obtienen dos ecuaciones de densidad de flujo

$$\mathbf{N}_+ = c_+ \mathbf{v}_+ = -\frac{\nu_+ \mathcal{D}}{\nu RT} \frac{c_T}{c_0} c \nabla \bar{\mu}_e + \frac{\mathbf{i} t_+^0}{z_+ F} + c_+ \mathbf{v}_0 \quad (\text{C.28})$$

$$\mathbf{N}_- = c_- \mathbf{v}_- = -\frac{\nu_- \mathcal{D}}{\nu RT} \frac{c_T}{c_0} c \nabla \bar{\mu}_e + \frac{\mathbf{i} t_-^0}{z_- F} + c_- \mathbf{v}_0. \quad (\text{C.29})$$

La fuerza de excitación usada en las ecuaciones C.28 y C.29 es el gradiente del potencial electroquímico $\bar{\mu}_e$ del electrolito. El coeficiente de difusión del electrolito basado en la fuerza termodinámica de excitación $\bar{\mu}_e$ es

$$\mathcal{D} = \frac{\mathcal{D}_{0+} \mathcal{D}_{0-} (z_+ - z_-)}{z_+ \mathcal{D}_{0+} - z_- \mathcal{D}_{0-}} \quad (\text{C.30})$$

y los números de transferencia son

$$t_+^0 = 1 - t_-^0 = \frac{z_+ \mathcal{D}_{0+}}{z_+ \mathcal{D}_{0+} - z_- \mathcal{D}_{0-}}, \quad (\text{C.31})$$

los cuales indican la fracción de corriente debida a la especie i . Además se tienen las siguientes relaciones para un electrolito binario simétrico:

$$\nu = \nu_+ + \nu_-, \quad (\text{C.32})$$

$$c = \frac{c_+}{\nu_+} + \frac{c_-}{\nu_-}, \quad (\text{C.33})$$

$$\bar{\mu}_e = \nu_+ \bar{\mu}_+ + \nu_- \bar{\mu}_-. \quad (\text{C.34})$$

c es la concentración del electrolito en la solución, ν es la cantidad total de iones en los cuales se disocia un mol del electrolito, ν_+ son los cationes y ν_- los aniones.

El coeficiente de difusión medido D se basa en el gradiente de la concentración del electrolito y está relacionado con \mathcal{D} por

$$D = \mathcal{D} \frac{c_T}{c_0} \left(1 + \frac{\partial \ln f_{+-}}{\partial \ln c} \right), \quad (\text{C.35})$$

donde f_{+-} es el coeficiente de actividad molar promedio y es una medida de qué tan cerca está el sistema del caso ideal³. El gradiente del potencial electroquímico puede expresarse en términos del gradiente de concentración por ⁴

$$\frac{\mathcal{D}}{\nu RT} \frac{c_T}{c_0} c \nabla \bar{\mu}_e = D \left(1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} \right) \nabla c. \quad (\text{C.36})$$

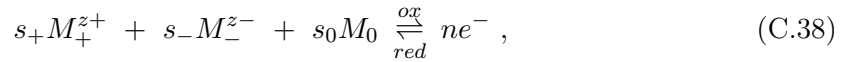
Insertando las ecuaciones C.28, C.33 y C.36 en la ecuación C.18, se obtiene la ecuación general de balance de material de un electrolito en una solución electrolítica binaria simétrica

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (c \mathbf{v}_0) = \nabla \cdot \left[D \left(1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} \right) \nabla c \right] - \frac{\mathbf{i} \cdot \nabla t_+^0}{z_+ \nu_+ F} + R. \quad (\text{C.37})$$

Esta ecuación muestra que el electrolito se comporta como una sola especie y así no es necesario plantear un balance de material para cada ión. Este es un resultado implícito de la condición de electroneutralidad.

Una reacción electroquímica ocurre en presencia de electrones en la interfase de contacto entre el electrodo y el electrolito y puede ser anódica o catódica, según el electrodo donde suceda (Newman 1991). En una reacción anódica se generan electrones durante la oxidación del electrodo, mientras en una reacción catódica se absorben electrones y se reduce el material del cátodo. En cualquier caso, la reacción en el electrodo asegura la continuidad de la corriente entre una fase y otra. En una celda completa, las reacciones electroquímicas están acopladas y ocurren simultáneamente, pues la corriente es de igual intensidad en ambos electrodos. Así, la cantidad de electrones liberados en el ánodo en determinado intervalo de tiempo es igual al número de electrones consumidos en el cátodo en el mismo intervalo.

La reacción en un electrodo es en general



además

$$s_+ z_+ + s_- z_- = -n, \quad (\text{C.39})$$

donde M_i representa la fórmula química del ion i , s_i es su coeficiente estequiométrico y n es el número de electrones involucrados en la reacción.

Aplicando los principios electroquímicos sobre el electrodo a través de C.38:

$$s_+ \nabla \bar{\mu}_+ + s_- \nabla \bar{\mu}_- + s_0 \nabla \bar{\mu}_0 = -n F \nabla \Phi. \quad (\text{C.40})$$

³Una mayor explicación sobre la actividad de un electrolito puede encontrarse en (Bagotsky 2006).

⁴El desarrollo de las ecuaciones C.35 y C.36 aparece en las referencias 11 y 12 de (Newman 1991).

Esta ecuación puede manipularse para reemplazar los potenciales electroquímicos $\bar{\mu}_i$ por la densidad de corriente \mathbf{i} y el potencial $\bar{\mu}_e$ del electrolito. Despejando s_- de C.39 y $\bar{\mu}_+$ de C.34, y desarrollando $s_+ \nabla \bar{\mu}_+ + s_- \nabla \bar{\mu}_-$ tenemos

$$s_+ \nabla \bar{\mu}_+ + s_- \nabla \bar{\mu}_- = \frac{s_+}{\nu_+} \nabla \bar{\mu}_e - \frac{n}{z_-} \nabla \bar{\mu}_-. \quad (\text{C.41})$$

La ecuación de Gibbs-Duhem relaciona el potencial electroquímico del electrolito con el del solvente así:

$$c_0 d\bar{\mu}_0 + c d\bar{\mu}_e = 0, \quad (\text{C.42})$$

o en la forma vectorial

$$c_0 \nabla \bar{\mu}_0 + c \nabla \bar{\mu}_e = 0. \quad (\text{C.43})$$

Introduciendo C.41 y C.43 en C.40 se llega a

$$-F \nabla \Phi = \left(\frac{s_+}{\nu_+ n} - \frac{s_0 c}{c_0 n} \right) \nabla \bar{\mu}_e - \frac{1}{z_-} \nabla \bar{\mu}_-. \quad (\text{C.44})$$

La sustitución de las ecuaciones C.28 y C.29 en C.23 resulta en

$$\frac{1}{z_-} \nabla \bar{\mu}_- = -\frac{F}{\kappa} \mathbf{i} - \frac{t_+^0}{z_+ \nu_+} \nabla \bar{\mu}_e, \quad (\text{C.45})$$

donde κ es la conductividad de la solución electrolítica concentrada y está dada por

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{RT}{c_T z_+ z_- F^2} \left(\frac{1}{\mathcal{D}_{+-}} + \frac{c_0 t_-^0}{c_+ \mathcal{D}_{0-}} \right). \quad (\text{C.46})$$

Despejando $\nabla \bar{\mu}_-$ de C.45 y sustituyendo en C.44

$$\mathbf{i} = -\kappa \nabla \Phi - \frac{\kappa}{F} \left(\frac{s_+}{n \nu_+} + \frac{t_+^0}{z_+ \nu_+} - \frac{s_0 c}{n c_0} \right) \nabla \bar{\mu}_e. \quad (\text{C.47})$$

Esta ecuación proporciona una relación entre la densidad de corriente \mathbf{i} , el potencial eléctrico Φ y el potencial electroquímico $\bar{\mu}_e$ del electrolito.

Combinando las ecuaciones C.35 y C.36, la relación entre $\nabla \bar{\mu}_e$ y el gradiente de la concentración ∇c es

$$\nabla \bar{\mu}_e = \nu RT \left(1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} \right) \left(1 + \frac{\partial \ln f_{+-}}{\partial \ln c} \right) \nabla \ln c. \quad (\text{C.48})$$

Sustituyendo en C.47 finalmente se tiene

$$\begin{aligned} \mathbf{i} &= -\kappa \nabla \Phi - \kappa \frac{\nu RT}{F} \left(\frac{s_+}{n \nu_+} + \frac{t_+^0}{z_+ \nu_+} - \frac{s_0 c}{n c_0} \right) \\ &\times \left(1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} \right) \left(1 + \frac{\partial \ln f_{+-}}{\partial \ln c} \right) \nabla \ln c. \end{aligned} \quad (\text{C.49})$$

Así, la densidad de corriente \mathbf{i} en una solución electrolítica concentrada queda en función del potencial eléctrico Φ y la concentración c del electrolito.

El número de moléculas de reactante involucradas en la reacción de un electrodo se relaciona estequiométricamente con el número de cargas fluyendo en el circuito, este es el argumento básico de las leyes de Faraday. El parámetro $\frac{s_i}{n}$ es llamado equivalente químico de la especie i y, como se requiere una cantidad de carga $\frac{nF}{s_i}$ para convertir un mol de la sustancia i , el argumento de las leyes de Faraday puede escribirse

$$\Delta n_i = \frac{s_i Q}{nF} , \quad (\text{C.50})$$

donde Δn_i es el número de moles del reactante i que han reaccionado, o bien, en términos de la densidad de corriente en la interfase del electrodo

$$j_{in} = -\frac{s_i}{nF} i_n . \quad (\text{C.51})$$

En este caso j_{in} es la densidad de flujo de la especie i perpendicular a la interfase, i es la densidad de corriente en la interfase y el signo “-” aparece porque los electrones se desplazan en sentido contrario al de las cargas positivas.

Existe una diferencia de potencial arbitraria entre dos piezas de metal aisladas una de otra, la cual se debe a excesos de carga acumulada en las caras de los metales. Si las dos piezas se ponen en contacto, las cargas sufrirán una redistribución. La diferencia de potencial será nula si se trata de metales idénticos y estará bien definida si son diferentes. Esta diferencia de potencial es llamada potencial galvánico y está definida por la ecuación

$$\eta = \Phi_1 - \Phi_2 , \quad (\text{C.52})$$

donde Φ_1 y Φ_2 son los potenciales internos de las fases y el signo del potencial galvánico depende de cuál fase es tomada como referencia. El exceso de cargas de signo distinto acumuladas cerca de la interfase forman una capa eléctrica doble, produciendo un campo eléctrico, el cual detendrá un posterior flujo de electrones entre metal y metal. También existe un potencial galvánico cuando un electrodo y un electrolito están en contacto. En este caso, la transición de especies cargadas (electrones o iones) en la interfase ocurre a través de una reacción electroquímica.

A pesar de su importancia, es imposible medir el potencial galvánico. Al introducir un instrumento de medición en el circuito original se formarían dos interfases más, cada una con su respectivo potencial. Ante esta dificultad existe el potencial del electrodo el cual se obtiene midiendo la diferencia de potencial entre un electrodo de prueba y el electrodo de interés. Está definido por la ecuación

$$E = \eta - U , \quad (\text{C.53})$$

donde U es el potencial galvánico del electrodo de prueba. Esta magnitud es útil porque, al ser U constante, cualquier incremento en η es igual al incremento en E .

El equilibrio en la interfase de dos conductores es dinámico, es decir, aunque la corriente neta es cero, existen corrientes parciales cruzando la interfase en una dirección y otra. Las corrientes parciales dan lugar a un intercambio de partículas cargadas, asociado

con reacciones catódicas y anódicas parciales continuas. Entonces, es importante resaltar que el equilibrio en un electrodo podrá establecerse sólo si la reacción en él es invertible, o sea, si puede ocurrir en ambas direcciones.

La tasa de intercambio por unidad de área es llamada densidad de corriente de intercambio, i_0 y las densidades parciales de corriente anódica y catódica se designan con i_a y i_c , respectivamente. La condición de equilibrio es

$$i_a - i_c = 0 \quad \text{y además} \quad i_a = i_c = i_0 . \quad (\text{C.54})$$

Los valores de la densidad de corriente de intercambio varían entre diferentes electrodos. Entre más grande sea i_0 , más rápido se establecerá el potencial galvánico de equilibrio y será más robusto ante efectos externos. Cuando la corriente neta en la interfase electrodo-electrolito no es cero, las corrientes parciales i_a y i_c no son de la misma intensidad, lo cual provoca un cambio en el potencial del electrodo.

El incremento en el potencial de un electrodo, ΔE , es causado por el flujo de corriente y a este fenómeno se denomina polarización. ΔE es positivo para corrientes anódicas y negativo para corrientes catódicas. Cuando la corriente fluye en una celda electroquímica, el fenómeno de polarización en un electrodo es independiente al del otro y el proceso en cada electrodo debe estudiarse independientemente.

Es posible encontrar tres regiones de polarización: una de baja polarización al rededor del potencial galvánico de equilibrio, donde la densidad de corriente de intercambio está en equilibrio, y dos regiones de alta polarización alejadas del punto de equilibrio. En las regiones de alta polarización el potencial galvánico de un electrodo E está relacionado con la densidad de corriente de transferencia i a través de la ecuación

$$i = nFk_j f(c_j) \exp\left(\pm \frac{\alpha_j FE}{RT}\right) . \quad (\text{C.55})$$

El signo positivo y $j = a$ son para reacciones anódicas y el signo negativo y $j = c$ para reacciones catódicas, $f(c_j)$ es una función de la concentración del reactante en el electrodo y α_j es conocido como el coeficiente de transferencia. Si a_j es el valor de la polarización con densidad de corriente unitaria (1 mA/cm²), entonces la constante de cambio de la reacción k_j es tá definida por

$$k_j = \frac{1}{nFa_j} \exp\left(\pm \frac{-\alpha_j F}{RT}\right) . \quad (\text{C.56})$$

Cuando las leyes de las reacciones parciales se preservan a lo largo de todo el rango de polarización, puede escribirse una ecuación general válida tanto para corrientes anódicas como catódicas:

$$i = i_a - i_c = nF \left[k_a f(c_a) \exp\left(\frac{\alpha_a FE}{RT}\right) - k_c f(c_c) \exp\left(-\frac{\alpha_c FE}{RT}\right) \right] \quad (\text{C.57})$$

y la expresión para la densidad de corriente de intercambio $i_a = i_c = i_0$ en el potencial de equilibrio E_0 toma la forma

$$i_0 = nFk_a f(c_a) \exp\left(\frac{\alpha_a FE_0}{RT}\right) = nFk_c f(c_c) \exp\left(-\frac{\alpha_c FE_0}{RT}\right) . \quad (\text{C.58})$$

Así, la ecuación C.57 puede escribirse como

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a FE}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c FE}{RT}\right) \right] \quad (\text{C.59})$$

y es conocida como la ecuación de Butler-Volmer de polarización.

Referencias

- Annur, A. y A. Yatim (2008). A Development of Fuzzy Control of Hybrid Energy System using Ultracapacitor. *2nd IEEE International Conference on Power and Energy*, 808–812.
- Ayad, M., M. Becherif, D. Paire, A. Djerdir, y A. Miraoui (2007a). Passivity-Based Control of Hybrid Power Sources using Fuel Cell, Supercapacitors, and Batteries on the DC link for Energy Traction System. *IEEE International Electric Machines & Drives Conference 1*, 453 – 458.
- Ayad, M., M. Becherif, D. Paire, A. Djerdir, y A. Miraoui (2007b). *Sliding Mode Control for Energy Management of DC Hybrid Power Sources Using Fuel Cell, Batteries and Supercapacitors*. IEEE International Conference on Clean Electrical Power.
- Bagotsky, V. (2006). *Fundamentals of Electrochemistry Second Edition*. Wiley-Intercience.
- Barbarisi, O., F. Vasca, y L. Glielmo (2006). State of charge Kalman filter estimation for automotive batteries. *Control Engineering Practice* 14, 267–275.
- Bentley, P., D. Stone, y N. Schofield (2005). The parallel combination of a VRLA cell and supercapacitor for use as a hybrid vehicle peak power buffer. *Journal of Power Sources* 147, 288–294.
- Buller, S., E. Karden, D. Kok, y R. D. Doncker (2002, Nov). *Modeling the Dynamic Behavior of Supercapacitors Using Impedance Spectroscopy*. IEEE Transactions on Industry Applications 38, 1622–1626.
- Camara, M., H. Gualous, F. Gustin, y A. Berthon (2006). Control strategy of Hybrid sources for Transport applications using supercapacitors and batteries. *IEEE 5th International Power Electronics and Motion Control Conference 1*, 1–5.
- Ceraolo, M. (2000, Nov). *New Dynamical Models of Lead-Acid Batteries*. IEEE Transactions on Power Systems 15, 1184–1190.
- Chen, M. y G. Rincón-Mora (2006, June). Accurate Electrical Battery Model Capable of Predicting Runtime and I-V performance. *IEEE Transactions on Energy Conversion* 21, 504–511.
- Domenico, D. D., G. Fiengo, y A. Stefanopoulou (2008, Sep). *Lithium-Ion battery State of Charge estimation with a Kalman Filter based on electrochemical model*. 17th IEEE International Conference on Control Applications.

- Doyle, M. y Y. Fuentes (2003). *Computer Simulations of a Lithium-Ion Polymer Battery and Implications for Higher Capacity Next-Generation Battery Designs*. *Journal of The Electrochemical Society* 150, A706–A713.
- Doyle, M., T. Fuller, y Newman (1993). Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society* 140, 1526–1533.
- Doyle, M., Newman, A. Gozdz, C. Schmutz, y J. Tarascon (1996). *Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data for Plastic Lithium Ion Cells*. *Journal of The Electrochemical Society* 143, 1890–1903.
- Farzanehfard, H., D. Shekari, y E. Adib (2008). A bidirectional soft switched ultracapacitor interface circuit for hybrid electric vehicles. *Energy Conversion and Management* 49, 3578.
- Fritts, D. H. (1997). *An Analysis of Electrochemical Capacitors*. *Journal of the Electrochemical Society* 144, 2233–2241.
- Fuller, T., M. Doyle, y Newman (1994). Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society* 141, 1–10.
- Gao, L., R. Dougal, y S. Liu (2003). *Active Power Sharing in Hybrid Battery/Capacitor Power Sources*. Eighteenth Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition 1, 497–503.
- Guyomard, D. y J. Tarascon (1992). Li Metal-Free Rechargeable LiMn₂O₄/Carbon Cells: Their Understanding and Optimization. *Journal of The Electrochemical Society* 139, 937–948.
- Haberman, R. (1987). *Elementary Applied Partial Differential Equations Second Edition*. Prentice-Hall.
- Hadjipaschalis, I., A. Poullikkas, y V. Efthimiou (2009). *Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 1513–1522.
- Hall, P. y E. Bain (2008). Energy-storage technologies and electricity generation. *Energy policy*. doi:10.1016/j.enpol.2008.09.037.
- Jiang, Z. (2008). Agent-based power sharing scheme for active hybrid power sources. *Journal of Power Sources* 117, 231–238.
- Johnson, A. y Newman (1971). *Desalting by Means of Porous Carbon Electrodes*. *Journal of The Electrochemical Society* 118, 510–517.
- Kim, H. y B. Popov (2003). A Mathematical Model of Oxide/Carbon Composite Electrode for Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society* 152, D79–D87.
- Kuhn, E., C. Forgez, P. Lagonotte, y G. Friedrich (2006). *Modelling Ni-mH battery using Cauer and Foster structures*. *Journal of Power Sources* 158, 1490–1497.
- Lin, C., J. Ritter, B. Popov, y R. White (1999). A Mathematical Model of an Electrochemical Capacitor with Double-Layer and Faradic Process. *Journal of The Electrochemical Society* 146, 3168–3175.

- Lomax, H., T. Pulliam, y D. Zingg (1999). Fundamentals of Computational Fluid Dynamics. *Publicación electrónica*.
http://maji.utsi.edu/courses/07_681_advanced_viscous_flow.
- Marie-Francoise, J., H. Gualous, R. Outbib, y A. Berthon (2005). 42 V Power Net with supercapacitor and battery for automotive applications. *Journal of Power Sources* 143, 275–283.
- Nelson, R. (2000). Power requirements for batteries in hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources* 91, 2–26.
- Newman, J. (1991). Electrochemical Systems Second Edition. *Prentice-Hall*.
- Newman, J. y C. Tobias (1962). Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 109, 1183–1191.
- Olejár, M., V. Ruščin, M. Lacko, y J. Dudrik (2007). Bi-directional dc/dc converter for hibryd battery. *16th Int. Conference on Electrical Drives and Power Electronics Slovakia*, 1–7.
- Ong, I. y Newman (1999). Double-Layer Capacitance in a Dual Lithium Ion Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society* 146, 4360–4365.
- Payman, A., S. Pierfederici, D. Arab-Khaburi, y F. Meibody-Tabar (2006). Flatness Based Control of a Hybrid System Using a Supercapacitor as an Energy-Storage Device and a Fuel Cell as the Main Power Source. *IEEE 32nd Annual Conference on Industrial Electronics*, 207–212.
- Perez-Pinal, F., C.Ñ. nez, R. Alvarez, y I. Cervantes (2007). Power Management Strategies for a Fuel Cell/Supercapacitor Electric Vehicle. *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference*, 605–609.
- Posey, F. y T. Morozumi (1966). Theory of Potentiostatic and Galvanostatic Charging of the Double Layer in Porous Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 113, 176–184.
- Santhanagopalan, S. y R. White (2008, Sep). State of Charge Estimation for Electrical Vehicle Batteries. *17th IEEE International Conference on Control Applications*.
- Sen, S. y R. Agarwal (2008). Golden ratio in science, as random sequence source, its computation and beyond. *Computers and Mathematics with Applications* 56.
- Sikha, G., R. E. White, y B. Popov (2005). A Mathematical Model for a Lithium-Ion Battery/Electrochemical Capacitor Hybrid System. *Journal of The Electrochemical Society* 152, A1682–A1693.
- Smith, K., C. Rahn, y C. Wang (2008, Sep). Model-Based Electrochemical Estimation of Lithium-Ion Batteries. *17th IEEE International Conference on Control Applications*.
- Smith, K., C. Rahn, y C. Wang (2007). Control oriented 1D electrochemical model of a lithium ion battery. *Energy Conversion and Management* 48, 2565–2578.
- Smith, K. y C. Wang (2006). Solid-state diffusion limitations on pulse operation of a lithium ion cell for hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources* 161, 628–639.

- Srinivasan, V. y J. Weidner (1999). Mathematical Modeling of Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society* 146, 1650–1658.
- ThermoAnalytics (2007). *Battery Types and Characteristics*.
<http://www.thermoanalytics.com>.
- Verbrugge, M. W. y P. Lu (2005). *Microstructural Analysis and Mathematical Modeling of Electric Double-Layer Supercapacitors*. *Journal of The Electrochemical Society* 150, A1153–A1160.
- Yoo, H., S. Sul, Y. Park, y J. Jeong (2007). System Integration and Power Flow Management for a Series Hybrid Electric Vehicle using Super-capacitors and Batteries. *Twenty Second Annual IEEE Applied Power Electronics Conference*.