

Estimación de parámetros estadísticos bajo un enfoque heterogéneo de una célula de ion-litio (LiFePO_4) con el uso del método de Montecarlo

Sebastián Pinto^{1,2*}, Nicolas Damay², Christophe Forgez²

¹Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires, Departamento de Ingeniería Industrial, Medrano 951, (C1179AAQ), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

²Université de technologie de Troyes, 12 Rue Marie Curie, 10300 Troyes, Francia

spinto@frba.utn.edu.ar

Recibido el 19 de noviembre de 2017, aprobado el 10 de enero de 2018

Resumen

El modelado de células de ion-litio es un área clave para el desarrollo de la movilidad eléctrica. Estos componentes son altamente no lineales, lo que aumenta la dificultad de su representación mediante esquemas simplificados, para ello se han desarrollado modelos utilizando circuitos eléctricos equivalentes. Sin embargo, no tienen en cuenta la distribución espacial de las propiedades electroquímicas de las células, que tienen efectos importantes en su rendimiento. Se han desarrollado modelos heterogéneos para representar esta distribución, pero la determinación de sus parámetros eléctricos requiere un enfoque estadístico. El método de Montecarlo se aplicó a la generación de conjuntos de parámetros eléctricos internos bajo una ley de distribución dada. Las simulaciones que utilizan un modelo heterogéneo se compararon con mediciones reales, implementando indicadores para medir el error absoluto y la respuesta dinámica de las simulaciones. Estos indicadores son necesarios para evaluar la calidad de la respuesta simulada. El resultado es un método para estimar los parámetros de distribución del modelo heterogéneo presentado.

PALABRAS CLAVE: BATERÍAS DE ION DE LITIO - HETEROGENEIDAD - MODELADO ELÉCTRICO - MÉTODO MONTECARLO - PROCESOS ESTOCÁSTICOS - FUENTES DE ALIMENTACIÓN EMBARCADAS - GESTIÓN DE BATERÍAS

Abstract

The modeling of lithium-ion cells is a key area for the development of electric mobility. These components are highly non-linear, which increase the difficulty of their representation by simple schemes. Models have been developed using equivalent electrical circuits. However, they do not take into account the spatial distribution of cells properties, which have important effects on its performance. A heterogeneous model was developed to represent this distribution, but the determination of its electrical parameters requires a statistical approach. The Montecarlo method was applied to the generation of internal electrical parameters sets under a given distribution law. Simulations using a heterogeneous model were benchmarked against real measurements, for this were implemented indicators to measure the absolute error and the dynamic response of the simulations. These indicators are needed to assess the quality of the dynamic response of the simulation. The result is a method to estimate the distribution parameters of the heterogeneous model presented.

KEYWORDS: LITHIUM-ION BATTERIES – HETEROGENEITY – ELECTRICAL MODELLING – MONTECARLO METHOD – STOCHASTIC PROCESSES – EMBEDDED POWER SUPPLIES – BATTERY MANAGEMENT

Introducción

Las baterías de ion-litio han sido uno de los desarrollos más importantes de los últimos 30 años. Las baterías de Li-ion presentan una serie de ventajas frente a otras tecnologías, entre ellas: su alta densidad energética permite tener la misma capacidad en mucho menos masa, su mayor resistencia a la descarga junto con el bajo efecto memoria o la posibilidad de funcionar un elevado número de ciclos. Esto ha permitido diseñar acumuladores livianos, de tamaño y forma variados, con un alto rendimiento energético y especialmente adaptados a las aplicaciones de la industria de consumo masivo. Con el advenimiento de las energías renovables y el aumento de sus rendimientos su utilización en medios de transporte comenzó a materializarse, principalmente porque posibilitan lograr vehículos donde la relación peso/potencia sea factible. En un mundo que ha comenzado a comprender que se necesita un cambio de paradigma en relación a las emisiones de gases de efecto invernadero y donde el transporte representa entre el 17-25 % de esas emisiones la presencia de vehículos ecológicos se hace indispensable. Los acumuladores juegan un rol clave en este desafío ya que son los que permiten almacenar la energía que se produce en los campos eólicos o fotovoltaicos – entre otras fuentes renovables - para luego ser utilizada en el momento y lugar que la demanda necesita, sobre todo cuando se hace referencia a los vehículos eléctricos y la necesidad de contar con una fuente aislada de la red que les permita moverse. En resumen, dentro de los desafíos que se han planteado a partir de la última cumbre COP21 (2015)¹ los acumuladores de energía, y en particular los de ion litio, jugarán un rol estratégico y fundamental para

lograr cumplir los objetivos esperados.

El funcionamiento de un acumulador de iones de litio se basa en las reacciones de inserción que se producen dentro de la célula. Para estudiar el comportamiento electrodinámico, estas reacciones de inserción se formalizan mediante modelos matemáticos complejos a través de ecuaciones diferenciales. Este enfoque requiere conocer las condiciones iniciales de la celda y los límites permisibles, datos no siempre disponibles. Además, el tiempo de cálculo de dichos modelos es significativo, ya que ésta es una de las principales limitaciones que deben abordarse cuando se pretende aplicarlo en sistemas integrados o cuando se requiere una respuesta rápida (como el caso de productos de consumo de gran masa o -vehículos). Desde otro enfoque, las baterías pueden ser modeladas por un circuito eléctrico equivalente que caracteriza la respuesta dinámica (Rao *et al.*, 2004 y Jossen, 2006).

Para determinar los parámetros del modelo, la información extraída de los experimentos sobre las células se usa para coincidir con la respuesta de simulación -curve fitting-. Modelar una celda con un circuito equivalente también permite una implementación más fácil como parte de un dispositivo eléctrico (Kuhn *et al.*, 2004).

El modelado por circuito equivalente permite llegar a soluciones de compromiso entre complejidad y precisión, principalmente porque lo que se persigue es brindar una respuesta de ingeniería. El circuito clásico adoptado para el modelado eléctrico es el denominado circuito de Randles (Randles' circuit Figura 1), esto lo abordaremos con mayor profundidad en la sección denominada *Objetivos perseguidos*.

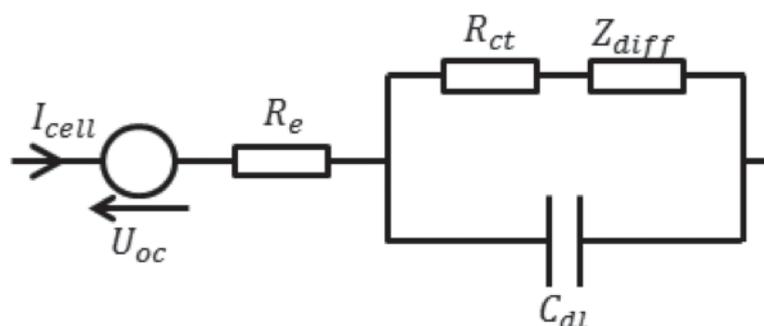


Fig. 1. Circuito equivalente de Randles (Randles, 1947)

¹ <http://www.cop21.gouv.fr/wp-content/uploads/2015/12/D%C3%A9cryptage-de-laccord.pdf>

Este modelo simplifica el comportamiento dinámico de una celda en circuito RC sencillo, donde los parámetros de los elementos que lo componen se puede estimar a partir de un Análisis Espectroscópico de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) al observar la respuesta del sistema a una serie de pulsos eléctricos. Sin embargo, este modelo sencillo es incapaz de capturar la heterogeneidad presente en un sistema tan complejo como una celda y presenta fuertes debilidades como, por ejemplo: la imposibilidad de reflejar el comportamiento no lineal que presentan sus elementos o la incapacidad de reflejar de forma correcta las variaciones de polarización y el cambio de corriente. Todo esto implica la necesidad de complejizarlo a partir de la caracterización de la evolución de cada parámetro, involucrando meses de trabajo y ensayos que servirán solo para modelar la celda bajo estudio sin permitir una generalización. Esto ha llevado a estudios y desarrollos posteriores de este modelo que permiten ampliar el espectro de utilidad (Kuhn *et al.*, 2004).

En este sentido, la base de este nuevo proyecto de investigación es un modelo planteado por Nicolas Damay (Figura 2) en el año 2014, este enfoque se basa en el concepto "bin" propuesto por Charles Delacourt, donde una célula se concibe desde una multitud de elementos unitarios (*bin*) en los que se pueden definir propiedades eléctricas homogéneas, esto afecta la respuesta de la celda ya que cada contenedor tiene características eléctricas diferentes, transformando el modelo clásico en un sistema heterogéneo. Para discretizar esta heterogeneidad, los contenedores que tienen características cercanas se agrupan en "racimos", cada uno de estos racimos se modela con un circuito eléctrico equivalente.

Finalmente, estos racimos están asociados como parte de un circuito paralelo más grande para formar el modelo final heterogéneo o multiracimo (*multibunch* en inglés), capaz de representar la relación e interacción entre múltiples zonas homogéneas dentro de una célula.

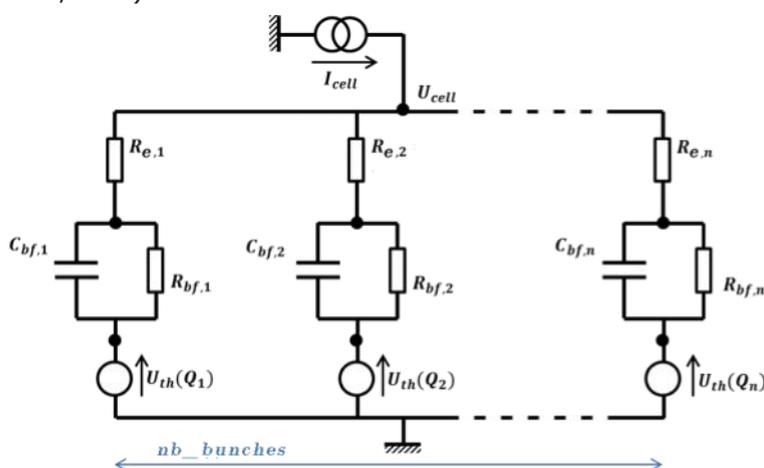


Fig. 2. Modelo multiracimo - Circuito eléctrico equivalente



Fig. 3. Visión general del proceso de modelado

La intención de este estudio es validar un método de determinación de parámetros que debe encontrar los parámetros estadísticos de distribución de probabilidad de racimos. Este proyecto integra el segundo paso del proceso de modelado propuesto en la Figura 3, la idea es resumir en una figura el procedimiento global detrás de un proceso de modelado. El primer paso fue desarrollado por Nicolas Damay y se refiere al modelo propuesto. El segundo paso se abordará en este trabajo, y el último paso deberá analizarse en una investigación más exhaustiva por la complejidad que conlleva.

La Figura 4 resume el enfoque propuesto para este trabajo. Esto se basa en el método de Montecarlo, que veremos en la sección *Objeti-*

vos perseguidos. Inicia haciendo un "muestreo" de los componentes del modelo siguiendo una ley de distribución cuyos parámetros estadísticos son los que quisieron averiguar. El proceso de muestreo generará un vector que contiene los valores de los componentes del circuito propuestos y esta información se insertará en el modelo de Nicolas Damay, procedimiento que se explica en dicha sección. El modelo también se alimenta con un perfil de corriente (corriente en función del tiempo), que en nuestro caso es el mismo que se usa para probar una celda real, y los parámetros eléctricos de los otros componentes. Con estos datos, el modelo devuelve una curva de respuesta de voltaje (voltaje frente al tiempo), esta curva se almacena y el modelo se vuelve a ejecutar con un nuevovec-

Enfoque propuesto para la determinación de parámetros del modelo heterogéneo

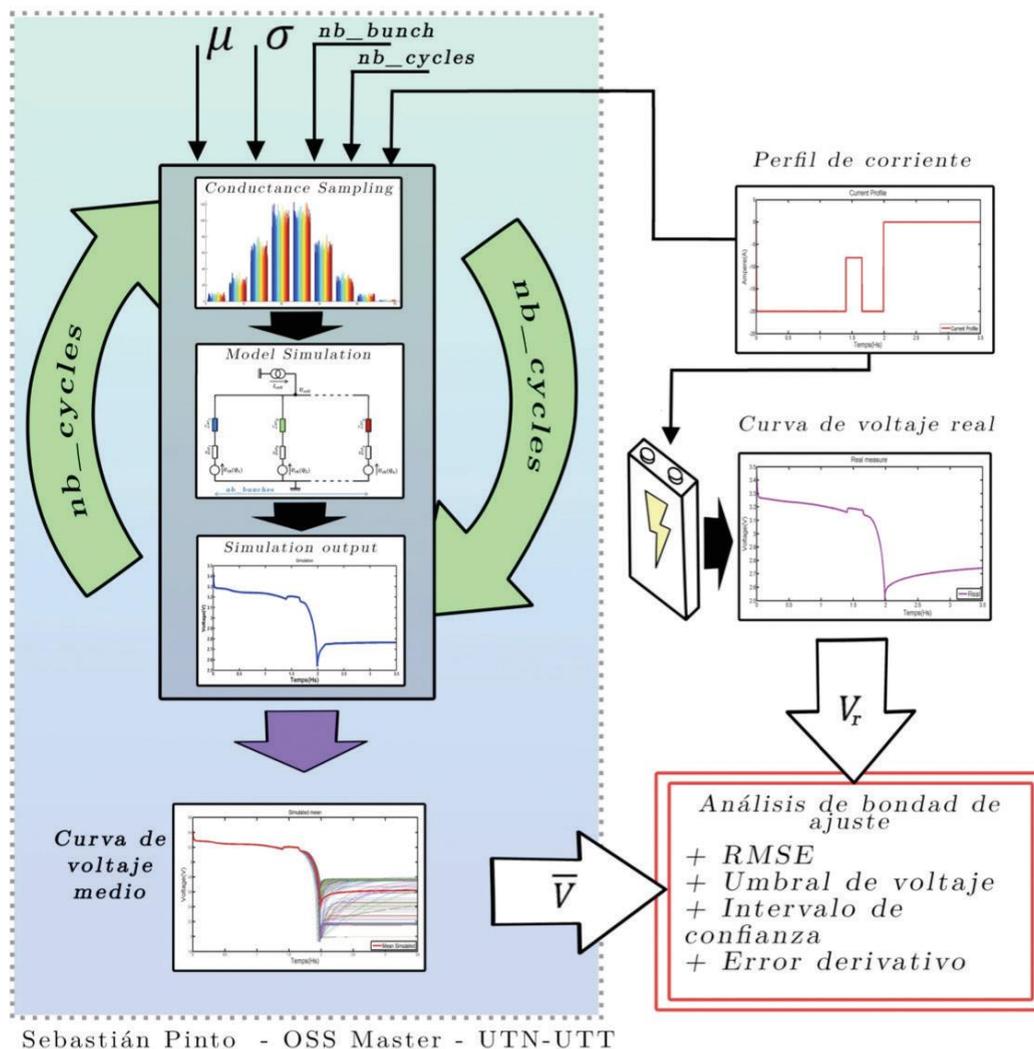


Fig. 4. Esquema de la propuesta de trabajo

tor de valores de componentes. Este ciclo se realiza muchas veces (entre 400 y 600 veces). El objetivo de la primera fase es lograr una curva de voltaje media que estima el voltaje promedio de la celda, apoyado en la ley de grandes números, como veremos en detalle en la misma sección. Una vez que tenemos la curva de tensión media simulada, se debe realizar un análisis de bondad del ajuste entre la curva de tensión medida -desde una celda probada utilizada como punto de referencia- y el voltaje medio de las simulaciones, que veremos en detalle en el apartado *Análisis de bondad de ajuste*. Aquí comienza la segunda parte del trabajo, para el cual se utilizaron varios indicadores para evaluar las tendencias en los indicadores y para decidir cuál (o cuáles) de ellos captura mejor la dinámica del error, esto se abordará en profundidad en la sección Indicadores propuestos. Con el punto de referencia entre la curva simulada y la curva real, tendremos más información para analizar si los parámetros y la ley de distribución utilizados al inicio para generar los valores del componente modelo son correctos o no (que es el objetivo final). Debido a la gran cantidad de ciclos que se deben ejecutar, hay que encontrar un equilibrio entre el número de circuitos en paralelo -bajos- y el tiempo de cálculo. Para esto, se hizo un análisis para aumentar la velocidad del método, discutido en la sección *Velocidad de procesamiento del algoritmo*.

Este trabajo fue realizado en las instalaciones de los siguientes laboratorios:

Laboratoire d'électromécanique de Compiègne (LEC EA1006, 2016) creado en 1973 por Michel Kant, con el objetivo de "aplicar logros científicos y tecnológicos en el diseño de nuevos dispositivos electromecánicos".

Este laboratorio ha centrado su investigación principalmente en torno al "Diseño y modelado de sistemas de energía con energía integrada" con su estructura de habilidades en torno a dos temas complementarios:

- Diseño, modelado y optimización de actuadores eléctricos
- Sistemas de suministro eléctrico a bordo

Laboratoire de Mathématiques Appliquées de Compiègne (LMAC) (LMAC, 2016) creado en

1973 por J.P. Kernevez y desarrolla una investigación de alto nivel en matemáticas aplicadas, tanto deterministas como estocásticas.

Participa en actividades de investigación no aplicadas y en el desarrollo de herramientas para la computación científica. Estas dos actividades están dirigidas bajo un concepto de complementariedad y en coherencia a través de diversas asociaciones, que incluyen laboratorios internos de los equipos de investigación externa de la UTC.

Las actividades de investigación de LMAC se dividen en dos áreas principales:

- Problemas inversos
- Sistemas estocásticos

Análisis del problema

Este proyecto se encuentra dentro de una línea de investigación que aborda el problema del modelado de baterías buscando soluciones aplicables a los sistemas de a bordo, donde los recursos informáticos son limitados y la velocidad de respuesta debe ser en tiempo real, manteniendo una relación de compromiso con su precisión.

Para los vehículos eléctricos, el desarrollo de las baterías es hoy uno de los cuellos de botella más importantes, esto conduce a la búsqueda de nuevos enfoques y modelos que permitan una mejor comprensión de los fenómenos electroquímicos que ocurren dentro de ellos, principalmente debido a la necesidad de mejoras en la energía existente sistemas de gestión y proceso de fabricación.

Modelado de baterías

El fenómeno electroquímico

Las primeras celdas de litio se encontraban construidas con un electrodo de litio metálico. Rápidamente esta tecnología comenzó a mostrar ciertas debilidades importantes, debido a que en la reacción del litio con el electrolito se formaba una sal de litio que genera un fuerte proceso de pasivación sobre la superficie de los electrodos, que implica la formación de una capa aislante que disminuye drásticamente la performance de estas celdas, además estas sales formaban dendritas que terminaban provo-

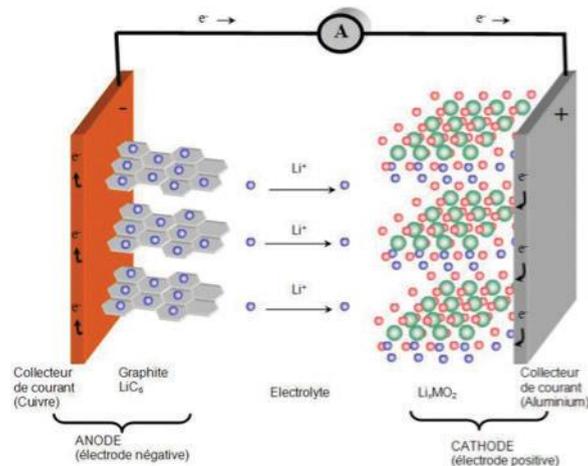


Fig. 5. Ilustración del comportamiento en una celda ion-litio (B. Radouane, 2013)

cando corto circuitos entre ambos electrodos y una elevada auto-descarga de la misma.

Esto dio paso al desarrollo del ion-litio, abandonando el litio de forma metálica para ser utilizado como un compuesto insertado sobre otro elemento. En este sentido el grafito fue elegido para esta función (Figura 5). En esta nueva tecnológica, la capa de pasivación que se genera a partir de las sales de litio al contrario de ser un fenómeno nocivo es necesario para garantizar la vida útil de la celda ya que cumple la función de retener los iones litio dentro del grafito.

Dentro de una celda de ion-litio se da una serie compleja de fenómenos relacionados entre sí pero que se pueden descomponer para simplificar su estudio:

- Los fenómenos de carácter químico (relacionados con el equilibrio molecular, la transferencia de masa entre el ánodo y el cátodo (difusión y migración de iones), las reacciones de óxido-reducción y el balance de cargas)
- Los fenómenos de carácter electromagnético (relacionados también con las reacciones de óxido-reducción y que dan lugar a la presencia de una diferencia de potencial, esto genera un efecto de película a altas frecuencias y la presencia de corriente inducida)
- Los fenómenos de carácter térmico (el intercambio de moléculas genera un aumento de la temperatura que a su vez impacta de forma directa en el desempeño de la celda por su influencia en los procesos químicos, la circulación de corriente también genera un aumento de temperatura de acuerdo al efecto Joule).

Esta superposición de efectos de distinta naturaleza eleva el nivel de complejidad del sistema involucrando distintas ramas de la ciencia al momento de modelar y simular este tipo de acumuladores (Monroe and Delacourt, 2013).

La presencia de heterogeneidad

Un acumulador está construido por diferentes capas intercaladas de grafito-ferrofosfato de litio y un colector de aluminio recubierto de carbono, todo esto sumergido en electrolito ocupando el espacio intermedio. A su vez, tanto al cátodo como al ánodo le son conectados los terminales que permiten facilitar el conexionado hacia el exterior de la celda. Como cualquier producto de origen industrial su composición va a presentar variaciones, las cuales son producto de distintas discrepancias que puede sufrir durante el proceso productivo (diferencias en la dosificación del material activo en la solución del electrolito, tolerancia asumida durante el proceso de laminado de los cátodos, diferencias en la velocidad de solidificación de la materia prima, etc.). Esta heterogeneidad que podemos apreciar se hace aún más evidente cuando la celda comienza a ser utilizada (Ouvrard et al., 2013 y Balke *et al.*, 2010, al constar de dos placas de gran superficie en relación a su espesor durante su funcionamiento comenzaran a producirse peculiaridades que afectan el desempeño de la misma y que acentúan la heterogeneidad producida en el proceso de fabricación. Así como todo objeto real es difícil que una celda se comporte de forma homogénea en todos sus puntos (Zarrin *et al.*, 2014), generando un grado más de complejidad al momento de su simulación.

Circuito eléctrico equivalente de una célula de iones de litio

El modelo debe contemplar los siguientes fenómenos particulares y que son de hecho quienes influyen la respuesta dinámica del acumulador (Kularatna, 2014 y Luo *et al.*, 2011):

- Resistencia de las conexiones y del electrolito: el pasaje de corriente a través del electrolito y de los bornes y conexiones que posee la celda generan una caída de potencial. Además, este pasaje también genera un aumento de la temperatura por pérdidas de Joule.
- Capacitancia de la "Doble Capa": Es la representación eléctrica de la interface electrodo-electrolito, se modela a través de un capacitor debido a que dentro del acumulador se produce un efecto capacitivo por ser dos placas de gran superficie a una corta distancia.
- Complejo de transferencia de carga: Este fenómeno corresponde al traslado de pares redox de un electrodo a otro. Las fórmulas de Butler-Volmer explican el pasaje y variación de estas concentraciones.
- Fenómeno de difusión: Durante los ciclos de carga y descarga aparece un gradiente de concentración de las especies electroactivas

que son parte del proceso de transporte de masa y modifican el potencial electroquímico. Este fenómeno de transporte de masa se da especialmente a baja frecuencia o alta corriente y sucede en distintas partes de la celda: en el electrolito libre, en los poros de los electrodos, en la interface sólida en la superficie del ánodo, etcétera (Kuhn *et al.*, 2004). Esta difusión se modela a partir de una función de transferencia llamada "Impedancia de Wargburg" y puede ser determinado de dos formas: resolviendo las ecuaciones de Fick para encontrar la corriente de difusión o a través de modelar este fenómeno con un circuito paralelo RC equivalente, representando por R_{diff} y C_{diff} .

Todos estos fenómenos se encuentran contemplado en el "Modelo eléctrico de Randles" tal como se puede apreciar en la Figura 1

"Dado que la constante de tiempo $\tau = R_{ct}C_{dl}$ relacionada con los fenómenos de transferencia de carga es más pequeña que la τ de difusión, establecimos una separación distinta entre sus rangos de frecuencia correspondientes. En consecuencia, colocamos a C_{dl} en paralelo a R_{ct} y finalmente llegamos al circuito eléctrico modificado de Randles " [3] (Ibidem) que se muestra en la Figura 6.

En este esquema los fenómenos arriba men-

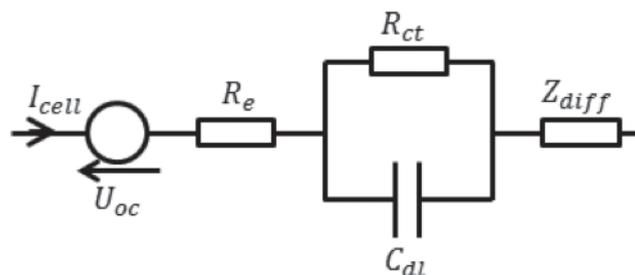


Fig. 6. Circuito de Randles simplificado [3] (ibídem)

Tabla 1. Identificación de los parámetros

Fenómeno	Representación simbólica
Resistencia del electrolito y conexiones	R_e
Capacitancia de la Doble Capa	C_{dl}
Complejo de transferencia de carga	R_{ct}
Fenómeno de difusión	Z_{diff}

cionados encuentran un equivalente electrónico, según se observa en la Tabla 1.

Es importante mencionar que todos estos elementos no son constantes y depende del estado de carga de la celda, de la temperatura, del envejecimiento de la batería y de la corriente que circula, es por esto que los acumuladores electroquímicos son tan complejos y están influenciados por muchas variables que dificultan su modelado de forma sencilla.

Marco del proyecto

Basado en E. Kuhn *et al.* estudios (Ibídem y Kuhn *et al.*, 2006), y posterior profundización en la relación entre la respuesta dinámica y la respuesta de frecuencia (Gagner *et al.*, 2013) se utilizará un modelo de Randles simplificado, donde la célula se modela con una impedancia que caracteriza la respuesta de baja frecuencia (difusión, doble capa) y otra que caracteriza la respuesta de alta frecuencia (electrolito, conexiones y transferencia de carga). Resumido en la Figura 7.

Este es un enfoque innovador porque, como se menciona en la introducción, solo unas pocas investigaciones se centran en la heterogeneidad y solo estudian la heterogeneidad entre las células que forman parte de las baterías (Dubarry *et al.*, 2009 y Li *et al.*, 2015). En particular, un grupo de Munich (Schuster *et al.*, 2015) está estudiando la heterogeneidad con interesantes ensayos, que proporcionan información útil que permite comprender mejor cómo se rige esta variación y, por lo tanto, lograr un mejor concepto de la naturaleza de los fenómenos. En paralelo con esta línea de investigación, los colegas en LEC continuaron el trabajo sobre los fenómenos térmicos, modelando las interacciones térmicas entre las células que componen las baterías a través de un circuito eléctrico equivalente (Ouvrard *et al.* 2013).

Vale la pena señalar que uno de los principales problemas a los que deben hacer frente los fabricantes es con las variaciones de temperatura durante el ciclo, ya que la temperatura es un factor que tiene un impacto directo sobre todos los demás parámetros electroquímicos de la célula, así se entiende la relación con la temperatura las variaciones son muy importantes para el diseño de los sistemas de

refrigeración y las condiciones ambientales de uso.

Objetivos perseguidos

Debido a que el modelo arriba presentado se basa en la heterogeneidad que se da dentro de una celda es necesario que el valor de sus componentes se genere a partir de una distribución de probabilidad. El objetivo de este Proyecto es encontrar un método y desarrollar las *herramientas* necesarias para poder:

- Generar los valores de sus resistencias según a una distribución de probabilidad y con un grupo de parámetros de distribución a priori que representan el comportamiento en la realidad (ej. bajo distribución Gaussiana valores de μ, σ)
- Correr el modelo con estos valores y almacenar el resultado
- Validar este resultado para saber si los parámetros de la distribución que se adoptaron al generar las resistencias representan (dentro de ciertos márgenes) la distribución que se da sobre la celda que se está estudiando.

Vale destacar que el modelo heterogéneo simplificaría sustancialmente el estudio de las celdas ya que se prevé que al abordar el modelado desde este enfoque aleatorio se contemplan gran parte de las no linealidades que el modelo homogéneo no tiene la capacidad de capturar, con lo cual ajustando el comportamiento de algunas pocas variables se lograría una respuesta dinámica más ajustada y, finalmente, con una puesta en marcha más sencilla y transparente.

Abordaje propuesto

Basado en el modelo simplificado planteado en la Figura 7, se lleva hacia la forma heterogénea Figura 8.

Por cuestiones de implementación, tiempo de cálculo y, principalmente, de influencia en la respuesta final del modelo, el enfoque heterogéneo se aplicará solo en la generación de las resistencias de alta frecuencia, quedando todos los otros componentes bajo *ceteris paribus*. Un posterior trabajo sobre este modelo podría considerar la sensibilidad entre la va-

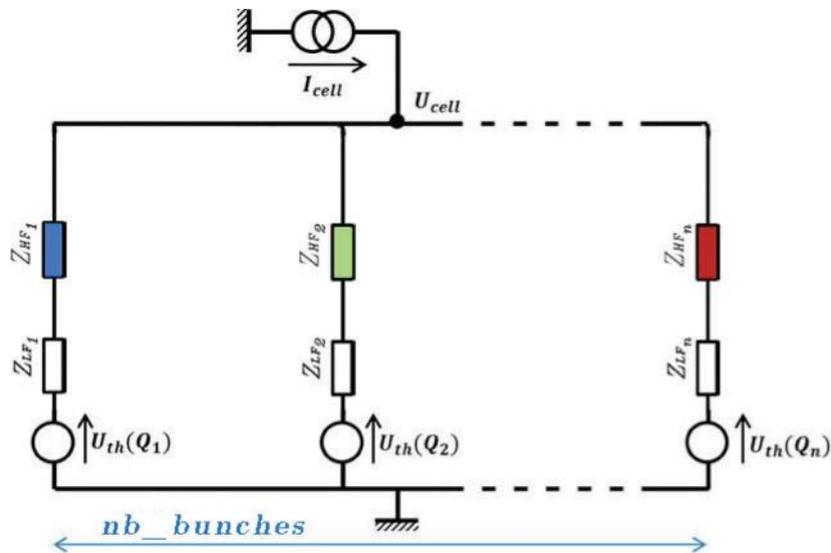
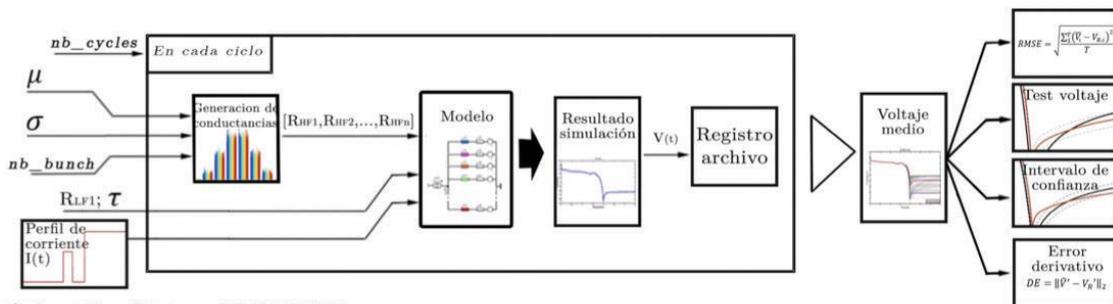


Fig. 8. Modelo heterogéneo propuesto para ser utilizado como base de este trabajo, basado en la simplificación del esquema de Randles

Cuadro de flujo



Sebastián Pinto - UTN-UTT

Fig. 9. Diagrama de flujo del enfoque que muestra los diferentes pasos del trabajo y los datos intercambiados entre ellos

riación de los distintos componentes y cómo afecta al global del modelo.

Luego de estas consideraciones, el abordaje propuesto consiste en los pasos resumidos en la Figura 9.

El algoritmo tiene como entradas: el número de ciclos requeridos, la media y la desviación estándar de los parámetros a generar, la cantidad de racimos que el modelo va a considerar, los parámetros eléctricos que permanecen no heterogéneos y el perfil actual adoptado como carga para la simulación. Dentro contiene un "Ciclo For" donde se generarán los parámetros heterogéneos siguiendo la distribución y sus valores estadísticos y se introducirán con los otros parámetros en el modelo. El resultado de la simulación para cada

ciclo será almacenado. Después de completar todos los ciclos, los datos generados -curvas de respuesta de voltaje- se analizarán con un código auxiliar para su estudio, calculando y comparando la curva de respuesta de voltaje media con una curva de referencia obtenida de una celda industrial sujeta al mismo perfil de corriente. Para el análisis se utilizarán 4 indicadores: el error Root-media-cuadrado, un indicador de voltaje, el intervalo de confianza relacionado con el margen de simulación y un indicador de error derivado, todo este análisis se abordará en la sección *Análisis de bondad del ajuste*.

Debido a que en la literatura encontraremos varios elementos llamados "parámetros" es que para este trabajo adoptamos los siguientes términos:

- Parámetros del modelo: valores asociados a los diferentes elementos que componen el modelo, en este caso particular los parámetros del modelo serán: Resistencia de alta frecuencia, Resistencia de baja frecuencia, Número de ramos, Tabla OCV, Constante de tiempo (τ).
- Parámetros de distribución: valores característicos de una distribución de probabilidad, en el caso de la distribución Gaussiana o Normal, sus parámetros son μ, σ .

Método de Montecarlo

El método de Montecarlo es una de las bases teóricas que le dan sustento a este trabajo. Desde el momento en que se plantea un modelo compuesto de variable aleatorias –cada resistencia interna estará determinada en función de una probabilidad que a su vez surge de la distribución y parámetros generadores– el resultado equivalente de una sola simulación representa solo un resultado dentro del universo de resultados posibles: es una ocurrencia con una probabilidad determinada.

Para poder extraer conclusiones acerca del comportamiento subyacente del método se debe realizar un gran número de simulaciones y calcular su media, basado este enfoque en la Ley de grandes números (SLLN):

Si Y_n con $n \geq 1$ es una variable aleatoria independiente e idénticamente distribuida (i.i.d.) y $E[Y_1] \leq \infty$

entonces

$$\frac{Y_1 + Y_2 + \dots + Y_n}{n} \xrightarrow{p.s.} E[Y_1]$$

donde, con un número lo suficientemente grande de n

$$n \rightarrow \frac{Y_1 + Y_2 + \dots + Y_n}{n} \cong E[Y_1]$$

Esto también se puede generalizar con $h(x)$ siendo una función, un método o un algoritmo, donde:

$$1. X_1, X_2, \dots, X_n \text{ i. i. d.}$$

$$2. \begin{array}{cccc} h(X_1) & h(X_2) & \dots & h(X_n) \text{ i. i. d.} \\ \downarrow & \downarrow & \dots & \downarrow \\ Y_1 & Y_2 & \dots & Y_n \text{ i. i. d.} \end{array}$$

$$3. \frac{Y_1 + Y_2 + \dots + Y_n}{n} \cong E[Y_1]$$

El método de Montecarlo permite obtener resultados numéricos basados en la repetición de la simulación (SLLN) y de esta forma estudiar la respuesta promedio del Sistema heterogéneo para poder compararla con la respuesta real del sistema que se ha modelado.

Recursos

Para la prosecución de este estudio se utilizó un tester de baterías Digatron BTS-600 - Figura 10.



Fig. 10. Equipamiento utilizado para el análisis sobre celdas industriales - (1) BTS-600 - (2) Cámara de temperatura - (3) Celda utilizada de 40Ah

Para las simulaciones se usó el clúster llamado Quadtensor del servidor Pilcam2 de la Université de Technologie de Compiègne. Quadtensor es una máquina de 4 servidores que compila SUPERBULL-NODE 6030 como una sola máquina, cuenta con 16 Xeon X75426-core 2,67Ghz @ (o 96 núcleos) y 1TB RAM.

Muestreo de parámetros eléctricos Base de la generación

El primer punto del trabajo consiste en la generación de las resistencias que componen el modelo eléctrico a partir de una distribución de probabilidad y sus parámetros. Para esto se debe realizar lo que se denomina muestreo de una distribución o la generación de variables aleatorias, ya que al encontrarnos bajo un enfoque heterogéneo cada resistencia interna pasa a transformarse en una variable aleatoria (v.a.) pudiéndose expresar como $R_{e,i} = f(\omega_i)$. Por ejemplo, considerando que las resistencias son una variable aleatoria normalmente distribuida con parámetros μ and σ^2 , entonces su ecuación de densidad está dada por:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad -\infty < x < \infty$$

Un hecho importante sobre las variables aleatorias normales es que si X se distribuye de forma normal con parámetros μ and σ^2 entonces $Y = aX + b$ también tendrá distribución normal con parámetros

$$\mu = a \cdot \mu_0 + b \quad \text{y} \quad \sigma^2 = a^2 \sigma_0^2.$$

En nuestro caso, el muestreo es la operación inversa: se deben generar un conjunto de valores tal que su distribución sea la deseada. Para esto se aprovecha una de las características de la distribución gaussiana:

si

$$\omega_i \sim N(0,1) \wedge R_i = f(\omega_i) = \mu + \omega_i \cdot \sigma$$

implica que $R_i \sim N(\mu, \sigma^2)$.

El generador $N(0, 1)$ se implementa con la función de Matlab `randn()`.

El modelo heterogéneo es una forma de discretizar las variaciones internas de los factores

que dan lugar a la dinámica de una celda, es por esto que el único valor conocido y característico de una celda es su Resistencia equivalente, de forma inversa gracias a la teoría de circuitos podemos expresar:

$$R_{eq} = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} + \dots + \frac{1}{R_n}}$$

Donde n representa el número de racimos considerado

El objetivo entonces es generar las resistencias internas de forma tal que el resultado sea la Resistencia equivalente definida bajo la distribución estipulada.

Para nuestro estudio, la distribución supuesta fue la distribución gaussiana o normal porque es ampliamente utilizada para la generalización de procesos naturales y porque podría encontrarse evidencia en la literatura (Schuster, *et al.*, 2015) de que las resistencias equivalentes, de un conjunto suficientemente grande de células sin signos presentes de agotamiento como la celda en la que se basa este estudio, presenta una distribución que podría ajustarse de forma gaussiana. Sería interesante encontrar una relación entre μ y R_{eq} ya que es el único parámetro eléctrico conocido de una célula real y podría vincularse con los parámetros estadísticos que caracterizaron la distribución de probabilidad de las resistencias internas.

Método propuesto de muestreo

Al comienzo de las simulaciones, se notó un comportamiento extraño y absurdo, produciendo oscilaciones. Esto puede ser causado porque el valor absoluto de R_{eq} , que representa la resistencia equivalente, es realmente cercano a cero, en orden de 10^{-3} , y necesitamos una condición no negativa - $R_i > 0$ -, esto significa que la cola de la distribución gaussiana correspondiente a la parte negativa no es insignificante, lo que genera un problema en el proceso de muestreo.

Por esta razón, repensamos este paso y acordamos abordar el modelo desde el punto de vista de la conductancia. Eléctricamente, la resistencia y la conductancia se relacionan directamente y un circuito podría expresarse en función de uno u otro. Estadísticamente, las perspectivas

de conductancia permiten una formulación algebraica más fácil y trabajan con un valor medio que hace que la cola negativa sea despreciable, ya que el valor medio será mucho mayor que cero. En este caso, Req también podría reescribirse como:

$$Req = \frac{1}{G_1 + G_2 + G_3 + \dots + G_n} = \frac{1}{G_T}$$

donde si

$$G_i \sim N(\mu, \sigma^2)$$

implica que

$$G_T \sim N(n, \mu, n, \sigma^2)$$

de forma reversa significa que si nosotros generamos la correcta

$$G_i \sim N\left(\frac{\mu}{n}, \frac{\sigma^2}{n}\right)$$

entonces

$$G_T \sim N(\mu, \sigma^2)$$

Este cambio produjo el resultado esperado y mejoró la respuesta del modelo.

En la Figura 11 se muestra un análisis de ajuste para confirmar que la distribución de las conductancias generadas coincide con los parámetros de distribución utilizados. En este caso, los parámetros originales $R_{nb} = 2,2$ mΩ y $\sigma = 55\%$ lo que significa que

$G_T = 454,55$ S y $\mu_G = 8,264$ con $\sigma^2 = 10,928$, los resultados de ajuste son: Media: 8,08534 [S] y Varianza: 9,70373 [S²]. Con estos resultados, y considerando que la ejecución fue de 400 ciclos, podría suponerse que el proceso de muestreo está bajo control y funcionando como se esperaba.

Velocidad de procesamiento del algoritmo Tiempo vs. precisión

Uno de las condiciones más importantes que se deben considerar para este estudio es que la solución de compromiso buscada involucra el tiempo de procesamiento como uno de los parámetros a ser optimizados, la utilización de estos modelos en sistemas embebidos en productos de consume masivo requieren una respuesta en tiempo real. Con el incremento del número de *bunches* el tiempo de cálculo se incrementa de forma exponencial como se puede ver en la Figura 12.

Esta figura muestra la fuerte relación entre el número de racimos adoptados y el tiempo de cálculo para cada ciclo, con alrededor de 1 h 40 s para solo un ciclo de 500 racimos. Esto puso de manifiesto la necesidad de hacer un análisis para determinar el número correcto de racimos que se utilizarán para tener una duración del ciclo eficiente.

Determinación del número de racimos

La decisión del número de racimos a utilizar también debe considerar que la mejora en el

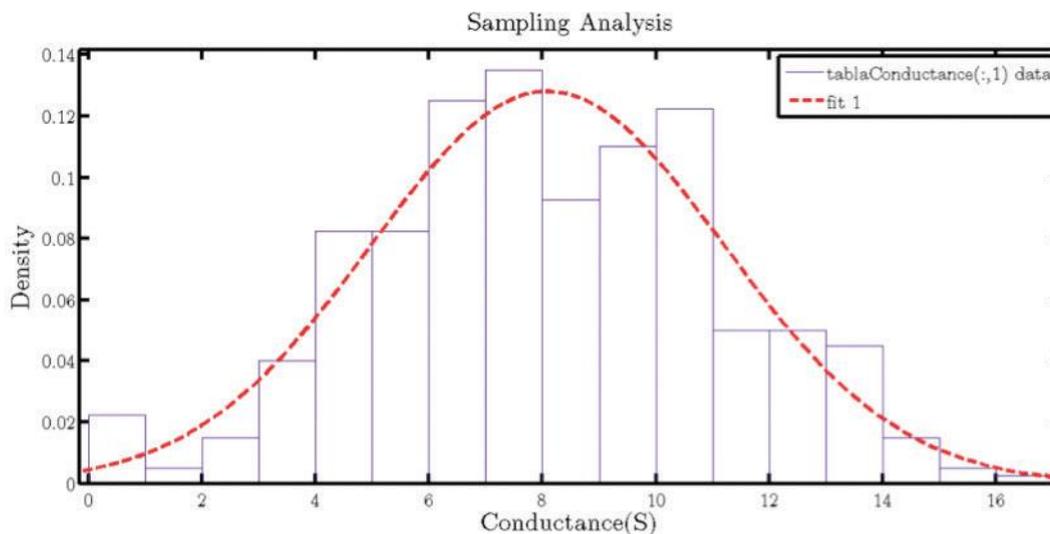


Fig. 11. Ajuste de distribución a las conductancias muestreadas

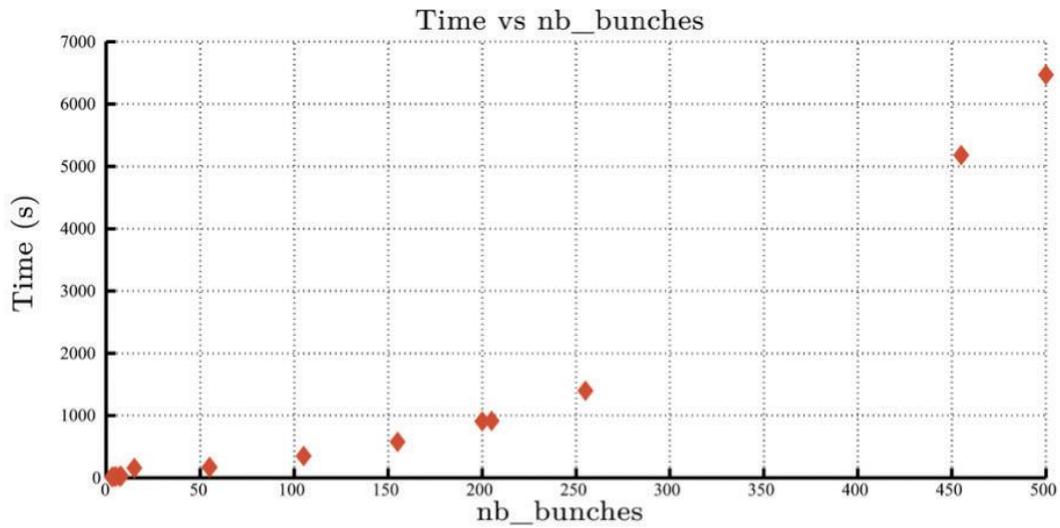


Fig. 12. Resultados de análisis de tiempo computacional que muestran un crecimiento no lineal

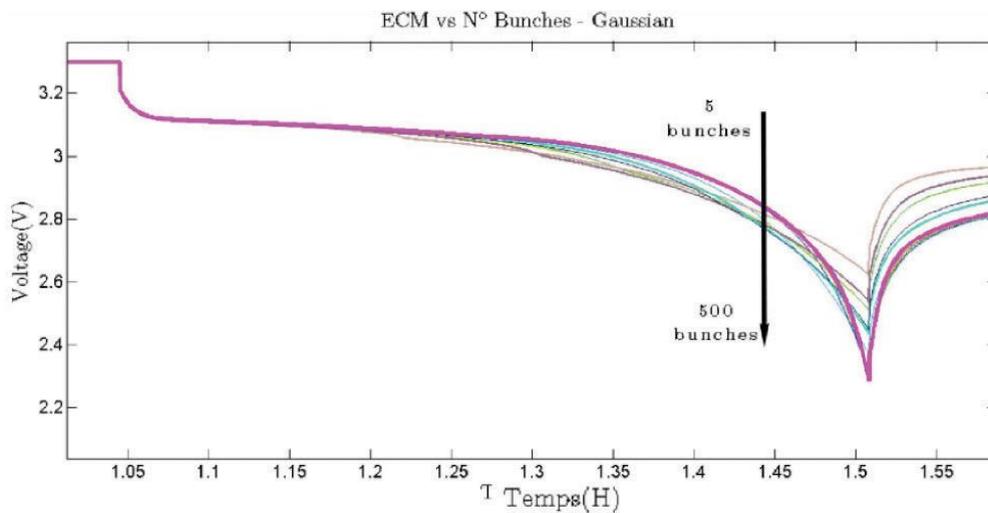


Fig. 13. Comparación de simulaciones de la respuesta dinámica en detalle en la relajación final

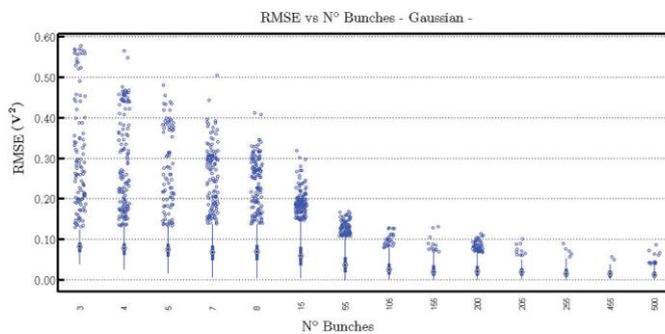


Fig. 14. Diagrama de cajas de análisis de la dispersión de RMSE entre diferentes cantidades de racimos contra la curva de 1000 racimos, mostrando tanto una disminución del valor mediano como la reducción de los valores atípicos

tiempo de cálculo no vaya en detrimento de la precisión, para evaluar la sensibilidad del error contra el número de racimos se utilizó un análisis de diagrama de caja (Figura 14).

Para esta comparación, se hicieron simulaciones con los mismos parámetros de distribución para la generación de conductancias internas pero variando el número de racimos entre [3, 4, 5, 7, 8, 15, 55, 155, 200, 205, 255, 455, 500 y 1000]. La curva de racimos de 1000 se tomó como referencia. Mil racimos debían representar una celda discretizada suficiente y, posteriormente, se realizó un análisis del error cuadrático medio (RMSE) frente a cada conjunto de curvas, lo que significa que cada una de las curvas utilizadas para construir el RMSE probó la media de un cierto número de racimos contra los medios de los racimos de 1000 y luego se realizó una identificación de la dispersión del RMSE para cada conjunto con el gráfico de gráficos de caja. Como se puede ver en el diagrama de caja, aumentar el número de racimos hace que la dispersión del error comience a disminuir.

Esto permite mostrar que la dispersión baja mientras aumenta el número de racimos, lo que da como resultado la menor incertidumbre de la simulación. Como se puede ver en Figura 13, en la relajación final, las simulaciones hechas con un número menor de racimos tendieron a terminar a un voltaje más alto y con una dinámica diferente.

A partir de este análisis, y en base a las condiciones de contorno (por ejemplo, la potencia de cálculo disponible), se concluyó que el número indicado de racimos se establecería en 55, mostrando un equilibrio aceptable entre baja dispersión y tiempo de cálculo.

Análisis de bondad del ajuste

Este trabajo se puede separar en dos etapas:

- La primera consiste en la generación de los parámetros del modelo eléctrico a partir de una distribución de probabilidad y en la generación de datos sobre la respuesta de la simulación en función de los parámetros ingresados. Al ser un modelo que está relacionado con una variable aleatoria se implementa el método de Montecarlo para llegar a una curva representativa de la respuesta media.

- La segunda consiste en el tratamiento de los datos obtenidos en la primera etapa. Principalmente se busca desarrollar un método que pueda ser utilizado en un proceso de optimización para hallar los parámetros estadísticos que determinan la distribución de los parámetros eléctricos del modelo. Para esto se debe comparar los datos obtenidos en la simulación con datos experimentales, desarrollándose una serie de indicadores que permitan caracterizar la bondad del ajuste entre las curvas y aceptar o rechazar la validez de los parámetros de la distribución utilizados en el muestreo.

La primera etapa fue explicada y en esta sección abordaremos los indicadores utilizados para analizar los resultados obtenidos.

Mediciones en la celda testigo

Se ejecutó una prueba sobre una célula de ion de litio para tener un punto de referencia en el que comparar los resultados de las simulaciones. Las características de la celda probada son:

- . Materiales de electrodo: Fosfato de hierro (Li-FePO₄) y grafito
- . Tensión nominal: 3.2 V
- . Rango de voltaje: 2.5 V - 3.7 V
- . Capacidad: 40 Ah
- . Velocidad máxima de descarga: 2C
- . Tasa de carga máxima: 1C

La prueba consta de dos pasos: el primero, cargar la celda hasta el 100% de su capacidad a una velocidad de carga muy lenta para lograr una carga estable y luego viene la ejecución de prueba, que consiste en la descarga controlada de la celda a través de la unidad Digatron BTS-600. Este equipo simula una carga en la celda, esta descarga implica una demanda de corriente controlada, se realiza durante 1,4 horas una descarga en C / 2 (-20 Ah), luego durante 15 minutos una descarga a C / 5 (-8 Ah), continuando de nuevo con una descarga en C / 2 durante 20 minutos, terminando con una relajación prolongada de 3 horas. El factor "C" hace referencia a la capacidad nominal de la celda, en este caso 40 Ah. El perfil actual utilizado podría verse en Figura 15. Estas potencias y tiempos de descarga fueron pensados para lograr diferentes respuestas dinámicas en la salida de la celda [V (t)] sin causar un calentamiento excesivo que afectara el compor-

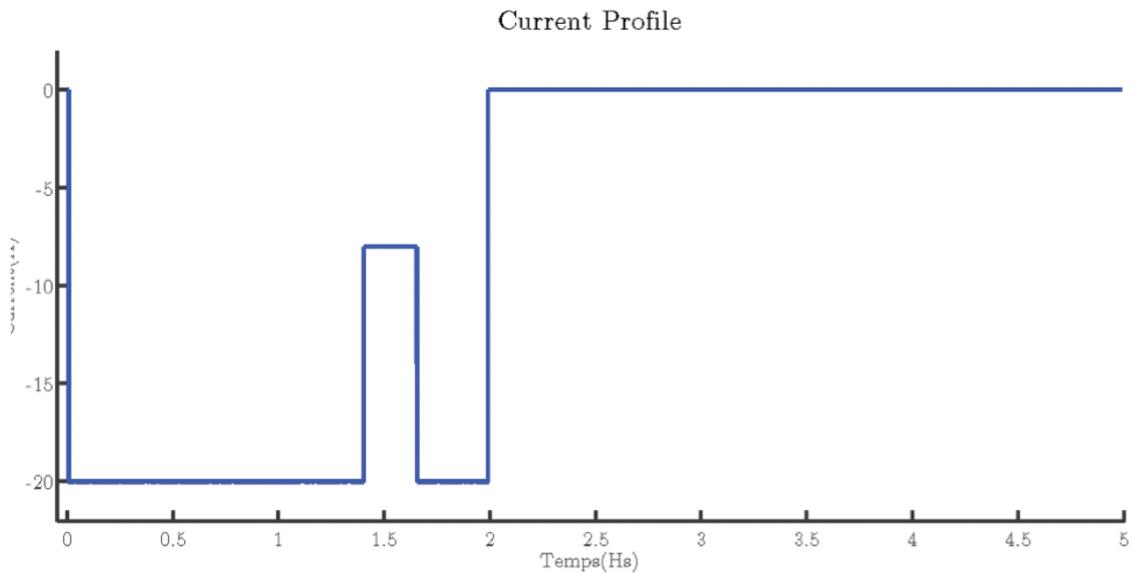


Fig. 15. Perfil de corriente utilizado para el ensayo

Tabla 2. Parámetros de la distribución utilizados para el muestreo

Parámetros de la distribución	Valores utilizados		
μ	1,0 m Ω	1,1 m Ω	1,2 m Ω
σ	30%	40%	50%

tamiento de los componentes internos de la misma, situación que alteraría los parámetros eléctricos.

Resultados de la implementación del método Montecarlo

El proceso de simulación se realiza en MATLAB® siguiendo el diagrama de flujo indicado en la Figura 9. Consiste en un programa principal que carga los parámetros eléctricos requeridos por el modelo y, dentro de un ciclo For, se encarga de generar los vectores de conductancias (a través de una función desarrollada para tal fin) y luego llama al modelo propiamente dicho (a través de otro archivo desarrollado anteriormente por Nicolas Damay y es justamente el modelo que se está testeando). Para las simulaciones, se utilizó una combinación de parámetros de distribución como se muestra en la Tabla 2.

El número de *bunches* utilizados se estableció en 55, luego del análisis ya mostrado y el número de ciclos fue de 400 ya que con ese nivel se lograba un error inferior al error de medición de la unidad de ensayo utilizada para

el test con un 95 % de confianza.

Se muestra en la Figura 16 un ejemplo de un ciclo de simulaciones (400). Se puede ver que al final de la descarga se produce una saturación a 2 voltios en muchas de las simulaciones, esto es un resultado numérico relacionado con los límites de voltaje inferior impuestos en el modelo. Sin embargo, como la curva de voltaje media tiene un buen ajuste, debe estudiarse en profundidad la relación entre esta restricción numérica y la ocurrencia real.

Los resultados finales de las nueve simulaciones se muestran en la Figura 17, con la curva de voltaje real en rojo como referencia visual. Algunas conclusiones interesantes se pueden extraer de esta figura. En primer lugar se observa una clara separación en 3 grupos bien delimitados, estos grupos tienen en común el nivel de sigma utilizado y permite la asociación directa entre el aumento del sigma y el impacto que esto provoca en la simulación.

En este sentido, si bien el aumento de sigma ocurre una descarga más rápida, esto implica una disminución en la capacidad de la celda,

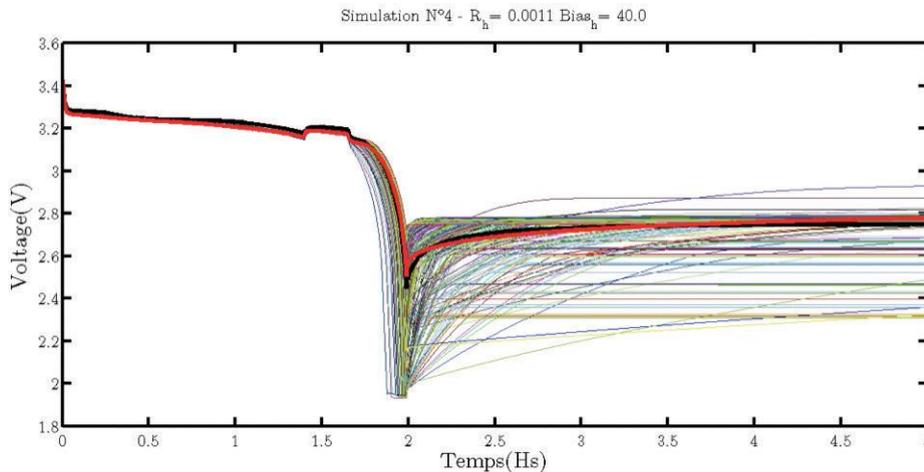


Fig. 16. Simulación N°4 - $\mu=1,1 \text{ m}\Omega$, $\sigma=40\%$ nb_cycles=400

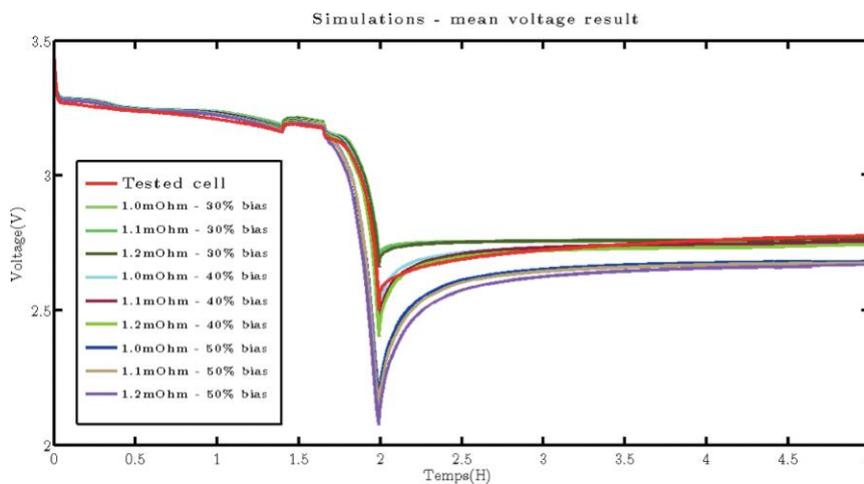


Fig. 17. Curva de voltaje media de todas las simulaciones y respuesta celular real en rojo como referencia

o en otras palabras, un peor rendimiento en su respuesta. Esto puede tener varias explicaciones, por ejemplo, este comportamiento podría deberse al propio modelo y al proceso de muestreo: como aumentar sigma también aumenta la probabilidad de tener racimos con resistencia extremadamente baja, esto implica que esos racimos de baja resistencia se descargarán más rápido que los demás, generando racimos totalmente agotados que funcionarán como un circuito abierto y sobrecargarán los que aún están activos, provocando un desbalance de la descarga, esto tiene un impacto directo sobre la performance de la celda y se ve reflejado en los resultados de la simulación.

Tal como mencionábamos más arriba, esa saturación numérica que se observa en la Figura 16 tiene una estrecha relación con la combinación de conductancia tomada y también con la elección de la distribución gaussiana como primer

enfoque: una característica de la distribución gaussiana es que un mayor sesgo implica un aumento en la probabilidad de ocurrencias de resistencias extremadamente bajas o extremadamente altas. Esto abre una perspectiva interesante con el análisis de qué combinación de conductancia ha producido estos resultados y cuál es la relación entre ellos y el estado de carga local de cada grupo.

Otra explicación para esta agrupación de resultados podría lograrse desde un punto de vista industrial, y también relacionado con el primero: el aumento en la dispersión interna de los parámetros de la celda podría estar relacionado con mayores tolerancias en el proceso de producción o debido a un proceso fuera de control (teoría seis sigma y capacidad de proceso). Esta relación sesgo-rendimiento podría ser una medida de la calidad con la que se fabrica una celda y una explicación de por qué una celda

fabricada con mayores tolerancias tendría un menor rendimiento y menos capacidad durante su vida útil.

Indicadores propuestos

Tal como se mencionó, uno de los objetivos principal es lograr un método de análisis de la bondad del ajuste entre la curva simulada y la real. Para esto se utilizaron distintos indicadores que permitan ampliar el espectro de información extraído.

RMSE y análisis del error estático

RMSE es un indicador muy utilizado en trabajos estadísticos para medir la diferencia entre los valores simulados y los observados. Entre sus ventajas se encuentra la de encontrarse en las mismas unidades que la magnitud evaluada y sobre todo por su relación directa con el desvío estándar del proceso. En el caso de su aplicación para ajuste de curvas presenta como principal desventaja la imposibilidad de extraer información sobre el error dinámico entre las curvas. Sin embargo, su valor como indicador de error sigue siendo importante y permite condensar en un numero una herramienta para comparar distintos resultados frente a la curva observada. Su cálculo, en este caso, viene dado por:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_1^T (\bar{V}_i - V_{R,i})^2}{T}}$$

```
T=size(profil,2);
test=profilVolt;
rdo=meanVolt;
RMSE=(sum((test-rdo).^2)/T)^(1/2);
```

Donde (\bar{V}_i) representa el valor i-ésimo de la curva de tensión media y $V_{R,i}$ el valor i-ésimo de la curva observada. Hace referencia al índice del paso de tiempo, con el número T de los valores considerados. Para RMSE, más bajo es mejor. Los resultados del cálculo RMSE se resumen en la Figura 18.

Análisis sobre margen de voltaje

Se propuso un indicador para capturar la similitud entre el valor medio y la medición. De esta forma, se aplicó un margen de voltaje (o gálibo), que permite representar el porcentaje del tiempo que la curva de voltaje media cae dentro de un indicador alrededor del punto de referencia. Para esto, se construyó un medidor de 20 mV alrededor de la curva de referencia, como se ve en la Figura 19.

Un resumen de los resultados se muestra en la Figura 20. Las fórmulas correspondientes para su cálculo son:

$$V_{gauge_{S,I}} = V_R \pm 20 \text{ mV}$$

$$VGI = \frac{\sum_1^T \mathbf{1}_{\{\bar{V}_i \geq V_{gauge_{L,i}} \cap \bar{V}_i \leq V_{gauge_{S,i}}\}}}{T} \cdot 100$$

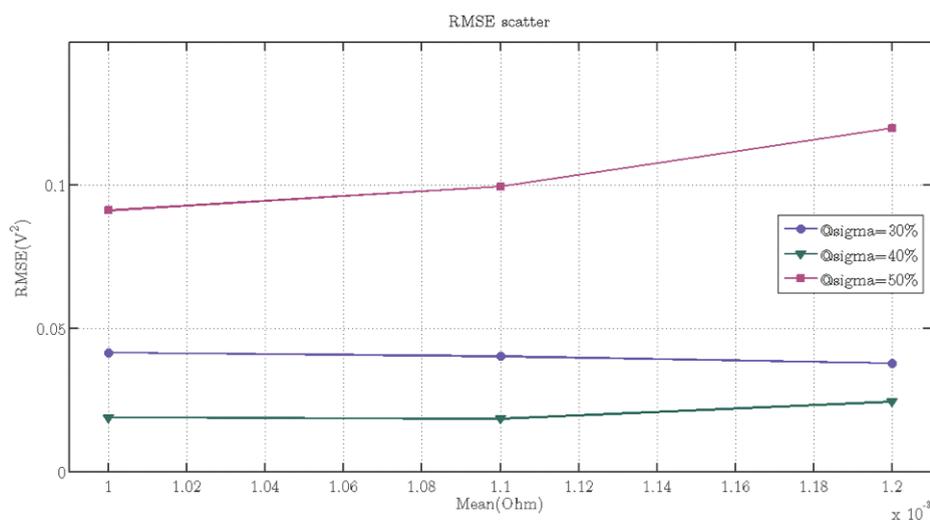


Fig. 18. RMSE - Resultados para las diferentes simulaciones. Cada color representa un valor constante σ mientras que los medios se muestran en el eje x

```

tolerance=20; %on mV
tubeSup=profilVolt+tolerance/1000;
tubeInf=profilVolt-tolerance/1000;

% calculates the percent of time that meanvolt
falls inside the tube
auxT=(meanVolt>=tubeInf & meanVolt<=tubeSup);
auxT2=tope-1;
PorcTube=sum(auxT) / auxT2*100

```

Como se ve en el análisis RMSE, con esta evaluación las simulaciones a $\sigma = 40\%$ también son las que tienen mejores resultados y el 50% la peor. El mejor resultado es a $\mu = 1,1\text{ m}\Omega$ y $\sigma = 40\%$, con casi 70 % del tiempo dentro del medidor de voltaje.

Donde $\mathbf{1}_{\{\bar{V} \geq V_{gauge\ I} \cap \bar{V} \leq V_{gauge\ S}\}}$

es la función del indicador con la $\{\bar{V} \geq V_{gauge\ I} \cap \bar{V} \leq V_{gauge\ S}\}$

eso significa que es igual a 1 cuando la declaración es verdadera o, de lo contrario, igual a 0. T es el último valor de paso de tiempo del proceso. Para VGI, más alto es mejor.

Análisis del intervalo de confianza

El intervalo de confianza (IC) es un tipo de estimador de intervalo ampliamente utilizado, basado en datos de muestra observados. Para su cálculo es necesario un nivel de confianza, que representa la frecuencia con la que el intervalo contiene las simulaciones. En otras palabras, el nivel de confianza significa que, si CI se construye con varias simulaciones, la pro-

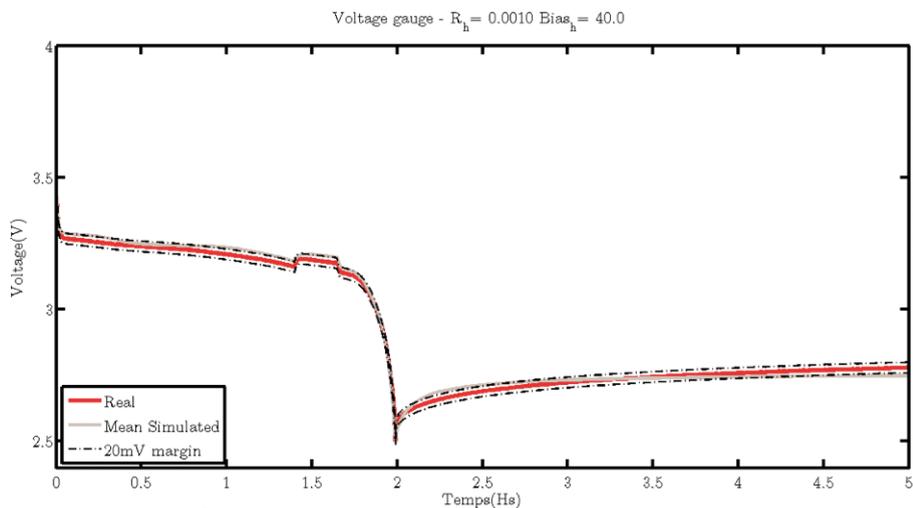


Fig. 19. Ejemplo del galíbo de voltaje

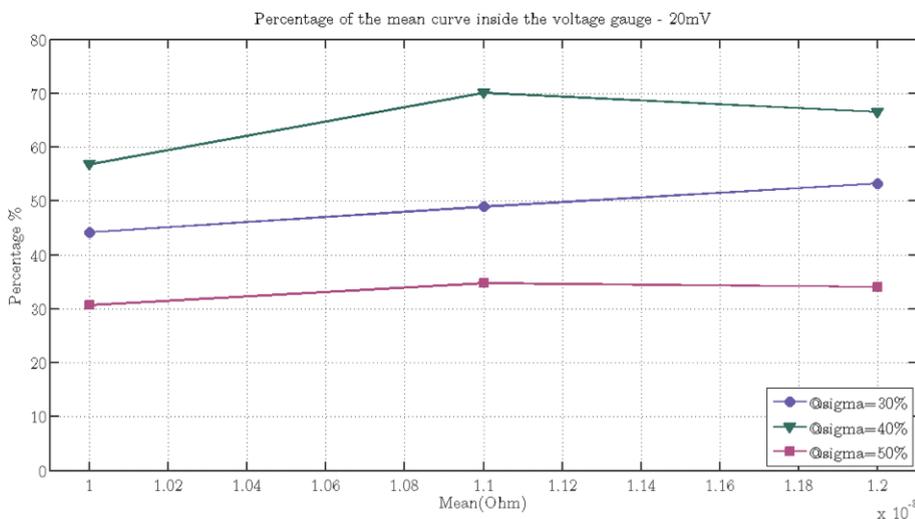


Fig. 20. Análisis del margen de voltaje - Valores expresados en porcentaje del tiempo total que la curva simulada cae dentro de una tolerancia de 20 mV de la curva de referencia. Cada color representa un valor constante σ mientras que los medios se muestran en el eje x

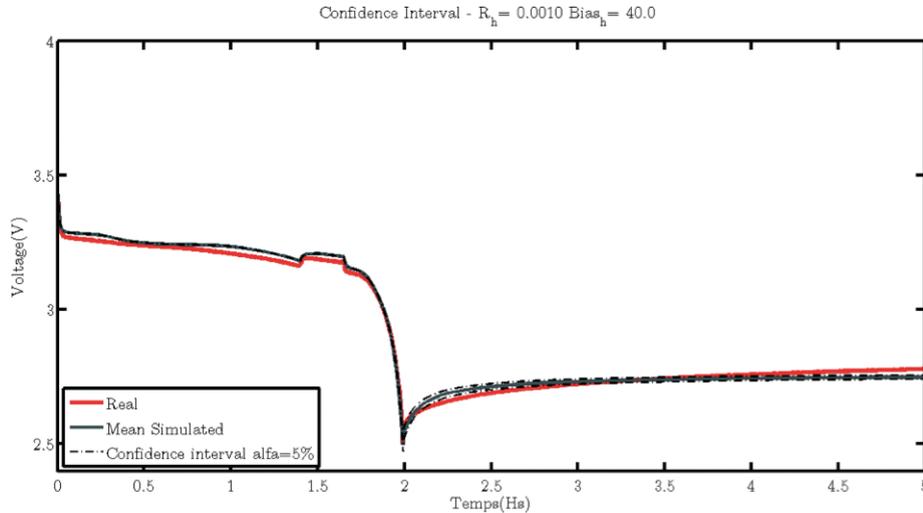


Fig. 21. Ejemplo de intervalo de confianza

porción de simulaciones que contienen el valor medio será igual al nivel de confianza. El IC se determina por los límites de confianza superior e inferior Figura 21.

Para su cálculo existen varias formulaciones según la información disponible, en nuestro caso estamos en una situación en la que no se conocen ni la media ni la varianza (de la curva de tensión simulada). En este caso, la fórmula correspondiente es:

$$CI_{S,I} = \bar{X} \pm \frac{c \cdot s}{\sqrt{n}}$$

$$s(t) = \sqrt{\frac{\sum_1^n (\bar{V}_t - V_{t,i})^2}{n-1}}, \quad t > 0$$

$$CII = \frac{\sum_1^T \mathbf{1}_{\{\bar{V}_i \geq CI_{I,i} \cap \bar{V}_i \leq CI_{S,i}\}}}{T} \cdot 100$$

Donde c corresponde al valor superior igual a $(1-\alpha/2)$ de una distribución t con $(n-1)$ grados de libertad, siendo $\alpha = 0,05$ el nivel de significancia -complemento del nivel de confianza-. s^2 es el estimador de la muestra varianza. n es la cantidad de ciclos. CII se construye de la misma manera que VGI pero desde el lado opuesto: es una función indicadora que toma el valor = 1 si la curva de voltaje de referencia cae dentro del intervalo de confianza o = 0 si no lo hace, representa el porcentaje de tiempo que la referencia la curva de voltaje cae dentro del intervalo de confianza de las simulaciones. Más alto es mejor. Los resultados se resumen en la Figura 22.

Como los indicadores anteriores, las simulaciones con $\sigma = 40\%$ vuelven a ser las que tienen mejores resultados, en este caso la diferencia es significativa frente a los otros valores. La diferencia con el indicador del medidor de voltaje es que los mejores resultados aparecen en μ

```
alpha=0.01;
c=tinv(1-alpha/2,cycles-1);
forw=temps% calculates sample variance
    Aux=(Uc_f(:,w)-meanVolt(w)).^2;
    S(w)=(sum(Aux)/(cycles-1))^(1/2);
end
% calculates sup and inf bounds
MarginSup=meanVolt+((S.*c)./(cycles^(1/2)));
MarginInf=meanVolt-((S.*c)./(cycles^(1/2)));

auxC=(profilVolt>=MarginInf &
profilVolt<=MarginSup);
auxC2=tope-1;
PorcCI=sum(auxC)/auxC2*100
```

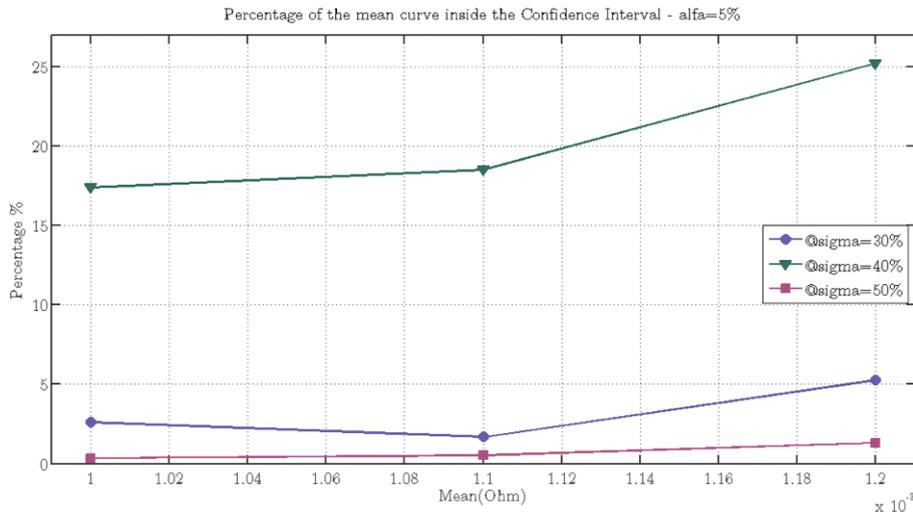


Fig. 22 . Indicador del intervalo de confianza - Valores expresados en porcentaje del tiempo total en que la curva de referencia cae dentro del intervalo de confianza con un nivel de confianza del 95 %. Cada color representa un valor constante σ mientras que los medios se muestran en el eje x

= 1,2 mΩ con alrededor del 25 % del tiempo dentro del CI -a $\sigma = 40\%$ -. Esto podría deberse a la mayor dispersión mostrada al final, lo que implica un CI más alto.

Error derivativo

La idea de este indicador es señalar la diferencia entre las derivadas de la curva de tensión media con respecto a la referencia, representando un error de orden superior. El concepto es similar al RMSE, pero en este caso hay más información sobre la respuesta dinámica.

La fórmula utilizada para este indicador fue:

$$DEI = \|\bar{V}' - V_R'\|_2$$

Donde V es la derivada aproximada de la curva de tensión media, calculada mediante una regresión lineal con un marco de tiempo de 300 segundos. La elección de una regresión lineal para hacer este cálculo fue para filtrar el ruido presente en las curvas, alcanzando una curva derivada más suave y sin ruido. V_R^{\wedge} representa la misma derivada aproximada, pero para la curva de referencia, haga con el mismo método. Los resultados se muestran en la Figura 23.

Una vez más, las simulaciones con $\sigma = 40\%$

presentan la mejor respuesta, con una diferencia mínima entre 30 % y 40 %. La particularidad de este indicador es que muestra un mejor resultado con $\mu = 1,0$ mΩ, pero con una diferencia muy cerrada entre 30 % y 40 %. En este caso, estos valores muestran una idea de paralelismo entre curvas, mientras que más paralelos son para cada paso de tiempo, más bajo será el DEI.

Resumiendo, en esta última parte trabajamos con cuatro indicadores diferentes de la bondad de ajuste entre la curva media de simulaciones y las medidas. Se ha demostrado una tendencia entre ellos, con mejores resultados para la curva con parámetros $\mu = 1,1$ mΩ, $\sigma = 40\%$. Sin embargo, de la diferencia que presentan algunos de ellos es difícil elegir solo uno como un buen estimador global. En su lugar, se recomienda una combinación para la determinación de un parámetro, por ejemplo: una combinación del RMSE -que caracteriza la brecha entre curvas- y el DEI -que caracteriza el paralelismo-. Sin embargo, el conjunto de los cuatro indicadores también podría usarse como un conjunto de características para hacer un análisis de máquina vectorial de soporte sobre las curvas -o cualquier otro método de reconocimiento de patrones- y para clasificar su respuesta con respecto a la información extraída de cada indicador.

```

VectorDeriv(1)=0;
dtCalc = 300; % Must be dividable by 2
VectorDerivReal = zeros(1,tope-1); %
Initialisation
VectorDerivSim = zeros(1,tope-1); %
Initialisation
fork=(1+dtCalc/2):(tope-2-dtCalc/2)

    Y_Real_LR = profilVolt((k-
dtCalc/2):(k+dtCalc/2));
    Y_Sim_LR = meanVolt((k-
dtCalc/2):(k+dtCalc/2));
    X_LR = temps((k-dtCalc/2):(k+dtCalc/2));

    P = polyfit(X_LR,Y_Real_LR,1);
    VectorDerivReal(k) = P(1);

    P = polyfit(X_LR,Y_Sim_LR,1);
    VectorDerivSim(k) = P(1);
    DEIEvo(k)=norm(VectorDerivReal(k) -
VectorDerivSim(k));

end
aux=(1+dtCalc/2):17962;
DEIEvo2=interp1(aux,DEIEvo,temps,'lineal');
DEIIndicator=norm(VectorDerivReal-
VectorDerivSim);

```

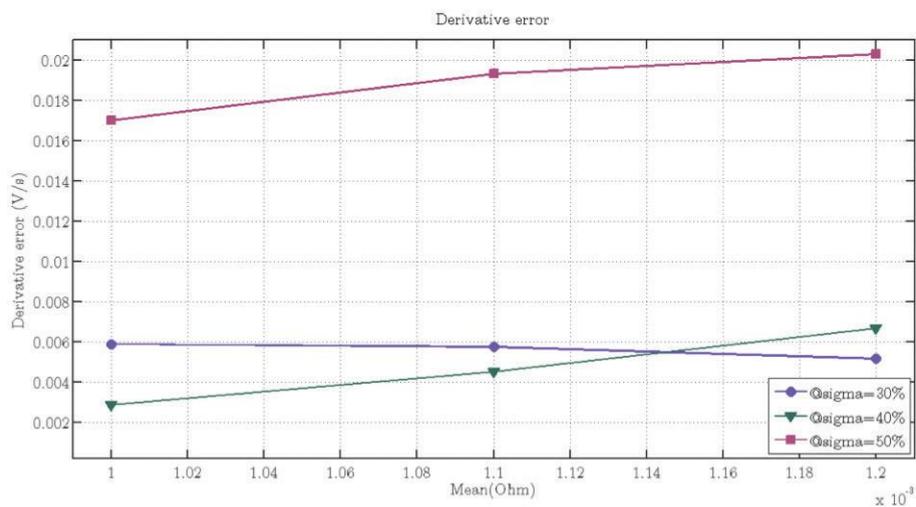


Fig. 23. Error derivativo para cada simulación. Cada color representa un valor constante σ mientras que los medios se muestran en el eje x

Conclusiones

En función de los objetivos que se trazaron al principio del trabajo y de las tareas realizadas, se presenta un método de abordaje para la estimación de los parámetros buscados.

Una de las cosas más importantes para destacar es que el modelo heterogéneo planteado como base de este trabajo, involucrando un enfoque innovador, ha logrado una respuesta de la forma esperada. Lo más relevante es que esto se realiza con un nivel de simplificación alto, ejemplo: cada rama del modelo está reducida a dos impedancias en serie; la impedancia correspondiente a la respuesta en baja frecuencia se mantiene constante, así como casi todo el resto de los parámetros eléctricos; se asume un comportamiento lineal en casi todos los componentes.

El método de estimación de parámetros propuesto demuestra ser una herramienta válida para los objetivos perseguidos, logrando buenos resultados en la simulación a partir de los valores que generaba y además construyendo un set de indicadores sobre la respuesta de la simulación que potencialmente pueden ser utilizados para trabajar sobre un método de optimización que permita una determinación más eficiente de los parámetros de distribución asumidos a priori. Vale resaltar que con solo nueve corridas de la simulación se llegó a estimar un binomio (μ, σ) que logra un buen ajuste de la respuesta media, tal como se puede apreciar en los resultados presentados.

Usando el conjunto de valores $\mu = 1,1 \text{ m}\Omega$, $\sigma = 40\%$ con un $\text{nb_bunches} = 55$ la simulación alcanza una respuesta dinámica cercana a la de la curva de referencia, esto es alentador en relación con el potencial de este modelo y las posibilidades que ofrecen las herramientas desarrolladas.

A lo largo del trabajo, hemos identificado algunas oportunidades que serían temas interesantes para futuras investigaciones:

- Entre las oportunidades detectadas, la más interesante es utilizar un algoritmo de optimización para lograr valores óptimos de (μ, σ).

- En caso de que los resultados no fueran sólidos, sigue siendo posible introducir un com-

portamiento no lineal - o heterogéneo - en los componentes restantes (como la impedancia de baja frecuencia), introduciendo una mayor complejidad, pero esperando una mejor respuesta dinámica.

- Otro punto interesante, es estudiar la evolución de los parámetros de distribución a través del envejecimiento de la batería, buscando una relación entre ellos que puede ser útil para comprender mejor el mecanismo de envejecimiento (Dubarry et al., 2011). Esto podría complementarse con una clasificación de máquinas vector de soporte (Hansen and Wang, 2005) a partir del análisis de la evolución del estado de carga local, información que podría extraerse de las simulaciones del modelo. Este enfoque también podría usarse para determinar el estado de salud de la batería o para realizar un análisis de confiabilidad (Williard et al., 2012).

- Desde el punto de vista de los fabricantes, encontrar un vínculo entre los valores característicos de la distribución de probabilidad entre las células (LMAC, 2016) - estrechamente relacionada con las variaciones propias del proceso productivo - con los parámetros de distribución internos de la celda permite comprender mejor el impacto que tiene el proceso productivo sobre la celda - como un indicador de performance esperada - y posibilita dimensionar el proceso productivo en función de la calidad de celdas que se desea fabricar.

Agradecimientos

Quiero expresar el profundo agradecimiento a la Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Buenos Aires, al equipo del Departamento de Ingeniería Industrial y a la Université de Technologie de Troyes por haber trabajado en este programa internacional que tantas oportunidades nos da a los jóvenes ingenieros argentinos.

Un reconocimiento y agradecimiento especial a Christophe Forgez, al profesor Nikolaos Limnios y a Nicolas Damay.

Referencias

- BALKE, N.; JESSE, S.; MOROZOVSKA, A. N.; ELISEEV, E.; CHUNG, D. W.; KIM, Y.; ADAMCZYK, L.; GARCÍA, R. E.; DUDNEY, N. and KALININ, S. V., (2010). «Nanoscale mapping of ion diffusion in a lithium-ion battery cathode» *Nature nanotechnology*, n° 5, pp. 749-754.
- DAMAY, N.; FORGEZ, C.; BICHATB M. P. and FRIEDRICH, G., (2015). «Thermal modeling of large prismatic LiFePO₄/graphite battery. Coupled thermal and heat generation models for characterization and simulation,» *Journal of power sources*, n° 283, pp. 37-45.
- DUBARRY, M.; LIAW, B. Y.; CHEN, M. S.; CHYAN, S. S.; HAN, K. C.; SIE, W. T. and WU, S. H., (2011). «Identifying battery aging mechanisms in large format li ion cells» *Journal of power sources*, n° 196, pp. 3420-3425.
- DUBARRY, M.; VUILLAUME, N. and LIAW, B. Y., (2009). «From single cell model to battery pack simulation for Li-ion batteries» *Journal of power sources*, n° 186, pp. 500-507.
- GAGNER, L.; DRIEMEYER-FRANCO, A.; FORGEZ, C. and FRIEDRICH, G., (2013). «Modeling of the diffusion phenomenon in a lithium-ion cell using frequency or time domain identification» *Microelectronics reliability*, n° 53, pp. 784-796.
- HANSEN, T. and WANG, C. J., (2005). «Support vector based battery state of charge estimator» *Journal of power sources*, n° 141, pp. 351-358.
- JOSEN, A., (2006). «Fundamentals of battery dynamics» *Journal of Power Sources*, n° 154, pp. 530-538.
- KUHN, E.; FORGEZ, C. and FRIEDRICH, G., (2004). «Modeling diffusive phenomena using non integer derivatives» *European physical journal applied physics*, vol. 25, pp. 183-190.
- KUHN, E.; FORGEZ, C.; LAGONOTTE P. and FRIEDRICH, G., (2006). «Modelling Ni-mH battery using Cauer and Foster structures» *Journal of power sources*, n° 158, pp. 1490-1497.
- KULARATNA, N., (2014). «Dynamics, models, and management of rechargeable batteries,» from *Energy storage devices for electronic systems*, Oxford, Academic Press, pp. 63-134.
- «LEC EA1006» [Online]. Available: <http://www.utc.fr/lec/>. [Consulted: 09 02 2016].
- «LMAC» [Online]. Available: <http://www.lmac.utc.fr/>. [Consulted: 09 02 2016].
- MONROE, C. W. and DELACOURT, C., (2013). «Continuum transport laws for locally non-neutral concentrated electrolytes,» *Electrochimica Acta*, n° 114, pp. 649-657.
- OUVRARD, G.; ZERROUKI, M.; SOUDAN, P.; LESTRIEZ, B.; MASQUELIER, C.; MORCLETTE, M.; HAMELET, S.; BELIN, S.; FLANK, A. M. and BAUDELET, F., (2013). «Heterogeneous behaviour of the lithium battery composite electrode LiFePO₄» *Journal of power sources*, n° 229, pp. 16-21.
- «PILCAM 2,» [Online]. Available: <http://pilcam2.utc.fr/presentation/article/le-projet>. [Consulted: 09 02 2016].
- RADOUANE, B., (2013). «Modélisation Thermique En 3D D'une Batterie Lithium Ion».
- RANDLES, J. E. B., (1947). «Kinetics Of Rapid Electrode Reactions, »*Discuss. Faraday Soc*, n° 1, pp. 11-19, 1947.
- RAO, R.; S. VRUDHULA, S. and RAKHMATOV, D., (2004). «Battery modeling for energy-aware system design,» *Computer*, vol. 36, n° 12, pp. 77-87.
- SCHUSTER, S. F.; BRAND, M. J. and BERG, P. G. M., (2015). «Lithium-ion cell-to-cell variation during battery electric vehicle operation,» *Journal of Power Sources*, n° 297, pp. 242-251.
- WILLIARD, N.; HE, W.; OSTERMAN, M. and PECHT, M., (2012). «Reliability and failure analysis of Lithium Ion batteries for electronic systems,» de *Electronic Packaging Technology and High Density Packaging (ICEPT-HDP)*, 2012 13th International Conference on, Guilin.
- ZARRIN, H.; FARHAD, S.; HAMDULLAHPURC, F.; CHABOT, V.; YU, A.; FOWLER, M. and CHEN, Z., (2014). «Effects of Diffusive Charge Transfer and Salt Concentration Gradient in» *Electrochimica Acta*, n° 125, pp. 117-123.